

Umweltanalytik mit Ionenchromatografie: Status quo und Zukunftsperspektiven

Teil III: Organische Xenobiotica

Klaus Fischer

Erhalten: 1. Februar 2010/Überarbeitet: 30. April 2010/Akzeptiert: 6. Juni 2010/Online veröffentlicht: 1. Juli 2010
© Springer-Verlag 2010

Präambel

Teil I: Verfahrensgrundlagen, Umweltanalytik anorganischer Anionen [Umweltwiss Schadst Forsch 19(1)49–61 (2007)]

Teil II: Kationen, Metall- und Metalloidspezies [Umweltwiss Schadst Forsch 19(4)243–254 (2007)]

Teil III: Organische Xenobiotica

Die Ionenchromatografie mit ihren Varianten Ionenaustausch-, Ionenausschluss- und Ionenpaarchromatografie hat in den 1980er-Jahren ihren Siegeszug in der Wasseranalytik angetreten. Nach weitgehender Verdrängung von titrimetrischen und gravimetrischen Verfahren nimmt die IC heute eine vorherrschende Rolle bei der schnellen und hochempfindlichen Bestimmung von Anionen in wässrigen Lösungen ein. Untrennbar verbunden mit dem Medium Wasser ist die IC ein genuin umweltanalytisches Verfahren, das für die Qualitätskontrolle von Oberflächen-, Grund-, Trink- und Mineralwässern höchste Bedeutung besitzt. Die breite Palette analysierbarer Probenarten spiegelt die ganze Vielfalt wässriger Umweltmedien wieder.

War der Anwendungsfokus der IC ursprünglich auf die Anionen starker Mineralsäuren gerichtet, so umfasst dieser heute, neben vielen weiteren anorganischen Ionen, zahlreiche niedermolekulare organische Strukturgruppen, von denen einige, wie z. B. Mono- und Oligosaccharide, Aminosäuren, aliphatische Carbonsäuren und verschiedene natürliche Chelatbildner, Gegenstand umweltgeochemischer

und biogeochemischer Forschung sind. Als weiteren umweltrelevanten Schwerpunkt hat sich die Metall- und Metalloidspeziesanalytik herausgebildet.

Damit verfügt die Ionenchromatografie über ein außerordentliches Potenzial für umweltanalytische Aufgabenstellungen. In den vergangenen Jahren wurde diese chromatografische Technik verstärkt zur Bestimmung ionischer bzw. hochpolarer Xenobiotica eingesetzt, zu denen u. a. Halogenessigsäuren, Anionenside, Phosphonate, organische Phosphate, Aminopolycarbonsäuren, Chlorphenole und anionische Farbstoffe zu zählen sind. Die Kopplung mit der Massenspektrometrie hat dabei wesentlich zur Leistungssteigerung der IC beigetragen und ihr neue Einsatzgebiete erschlossen.

An dieser Stelle werden in drei Beiträgen die umweltanalytischen Anwendungsschwerpunkte der IC seit dem Jahr 2000 vorgestellt. Der erste Beitragsteil führt in die trennmechanistischen Grundlagen und in die hierauf aufbauenden Verfahrensvarianten der IC ein. Daran anschließend werden einige wichtige Grundtypen von stationären Phasen besprochen. Im Bereich der Detektionsprinzipien werden moderne Kopplungstechniken hervorgehoben. Die Übersichtsdarstellung umweltanalytischer Arbeiten umfasst das Gebiet der anorganischen Anionen, differenziert nach den drei Gruppen „klassische Anionen“, „polarisierbare Anionen“ und „Anionen der Halogensauerstoffsäuren“ (anorganische Desinfektionsnebenprodukte, Perchlorat).

Der zweite Beitragsteil beschäftigt sich mit der Analyse von Metallionen und Ammonium sowie von Metall- und Metalloidspezies. Gegenstand des dritten Teils ist die ionenchromatografische Bestimmung von organischen Xenobiotica. Dieser Teil schließt mit einem Ausblick auf neue Technologien und Verfahrensentwicklungen, die im Begriff sind, das Anwendungspotenzial und die Leistungsfähigkeit der IC weiter zu steigern.

K. Fischer (✉)
Analytische und Ökologische Chemie, FB VI –
Geographie/Geowissenschaften, Universität Trier, Campus II,
Behringstr. 21, 54296 Trier, Deutschland
E-Mail: fischerk@uni-trier.de

Zusammenfassung *Ziele und Absicht* Die Ionenchromatografie (IC) ist eines der vielseitigsten und leistungsfähigsten Verfahren zur Bestimmung von ionischen und hochpolaren Stoffen in wässrigen Umweltmedien. Ziel des Beitrags ist es, einen Überblick über die ionenchromatografische Umweltanalytik von organischen Xenobiotica zu vermitteln.

Schwerpunkte Einem kurzen historischen Abriss der ionenchromatografischen Umweltanalytik von Xenobiotica folgt eine nach Substanzklassen gegliederte Zusammenstellung der seit dem Jahr 2000 publizierten einschlägigen Verfahrensentwicklungen und Anwendungen. Als Anwendungsschwerpunkte sind die Verbindungsklassen Aminopolycarbonsäuren, halogenierte Essigsäuren, Phosphonsäuren und Organophosphate, organische Schwefelverbindungen und organische Stickstoffverbindungen auszumachen.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen Die größte Bedeutung besitzt die IC bei der Umweltanalytik von Aminopolycarbonsäuren und halogenierten Essigsäuren, mithin bei stark aciden, einfach oder mehrfach geladenen, gering bis mäßig lipophilen Verbindungen, die mittels MS-Techniken hochempfindlich detektiert werden können. Stärker lipophile ionische Verbindungen wie sulfonierte Tenside und Azofarbstoffe werden häufig unter Zugabe eines Ionenpaarbildners an Reversed-Phase-Säulen getrennt, womit für diese Analytgruppen im Allgemeinen eine höhere chromatografische Effizienz als bei Verwendung von Ionenaustauschsäulen erzielt wird.

Empfehlungen und Ausblick Die Steigerung der chromatografischen Effizienz, der Selektivität und der Nachweisempfindlichkeit sind ständige Herausforderungen in der (Umwelt-)Analytik, auf die auch die IC Antworten finden muss. In einigen Bereichen, insbesondere bei der Verkleinerung der Trennpartikel und der Einführung von Monolithsäulen, scheint sich die RP-HPLC progressiver zu entwickeln, doch beträchtliche Fortschritte auch auf diesen Gebieten sind in der IC unverkennbar. Einige neue Technologien, wie die Kapillarionenchromatografie, scheinen kurz vor dem Durchbruch zu stehen.

Abkürzungen ABS: verzweigt-kettige Alkylbenzolsulfonate, ACN: Acetonitril, AEC: Anionenaustauschchromatografie, AMPA: Aminomethylphosphonsäure, APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCS: Aminopolycarbonsäuren, APEC: Alkylphenolethoxycarboxylate, API: Atmospheric Pressure Ionization, AS: Alkylsulfate, CEC: Kationenaustauschchromatografie, DAD: Diodenarraydetektor, DBAA: Dibromessigsäure, DCAA: Dichloressigsäure, DHAA: Dihexylammoniumacetat, DTPA: Diethylentriaminpentaessigsäure, EDTA: Ethylendiamintetraessigsäure, EMPA: Ethylmethylphosphonsäure, ESI: Elektrosprayionisierung, FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FKW: Fluorkohlenwasserstoffe, FWA: optische Aufheller (fluorescent whitening agents), GC: Gaschroma-

tografie, HAA: halogenierte Essigsäuren, HEDP: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, HEDTA: N-(Hydroxyethyl)-Ethylendiamintriessigsäure, IC: Ionenchromatografie, ICE: Ionenausschlusschromatografie, IMPA: Isopropylmethylphosphonsäure, IPC: Ionenpaarchromatografie, IPR: Ionenpaarreagenz, IT: Ion Trap, LAS: Linearalkylbenzolsulfonate, MBAA: Monobromessigsäure, MCAA: Monochloroessigsäure, MPA: Methylphosphonsäure, MS: Massenspektrometrie, MSA: Methansulfonsäure, NSD: Nachsäulenderivatisierung, NTA: Nitrilotriessigsäure, PAD: gepulste amperometrische Detektion, PFBA: Perfluorbuttersäure, RP: Reversed Phase, SNFC: Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, SPC: Sulfophenylcarboxylate, SPE: Festphasenextraktion, TBA⁺: Tetrabutylammoniumion, TCAA: Trichloroessigsäure, TFA: Trifluoroessigsäure, VSD: Vorsäulenderivatisierung

Schlüsselwörter Aminopolycarbonsäuren · Anionentenside · Azofarbstoffe · Halogenierte Essigsäuren · Herbizide · Ionenausschlusschromatografie · Ionenchromatografie (IC) · Ionenpaarchromatografie · Naphthalinsulfonsäuren · Phosphonsäuren · Umweltanalytik · Xenobiotica

Environmental analysis with ion chromatography – current status and future perspectives, Part III: Organic xenobiotics

Abstract *Goal and scope* Ion Chromatography (IC) is one of the most versatile and efficient techniques for the determination of ionic and highly polar substances in aqueous environmental media. The article pursues the aim to provide an overview over the ion chromatographic environmental analysis of organic xenobiotics.

Main features A short historical description of the ion chromatographic environmental analysis of organic xenobiotics is followed by a survey of related analytical method developments and applications since the year 2000, structured along relevant classes of compounds. Aminopolycarboxylic acids, halogenated acetic acids, phosphonic acids and organophosphates, organic sulphur compounds and organic nitrogen compounds are considered especially.

Results and conclusion IC has highest importance for the environmental analysis of aminopolycarboxylic acids and halogenated acetic acids, i.e. strong acidic, singly or multiply charged, low to moderate lipophilic compounds, which are sensitively detected by MS techniques. More lipophilic ionic compounds such as sulfonated tensides and azo dyes, are frequently separated on RP columns making use of an ion pairing reagent, usually achieving a higher chromatographic efficiency for these analytes as with ion exchange columns.

Recommendations and perspectives To increase chromatographic efficiency, selectivity, and detection sensitivity

are continuous demands of (environmental) analysis which have to be met by IC, too. RP-HPLC seems to proceed faster than IC in several areas, i. e. reduction of column particle sizes and introduction of monolithic columns, but IC is making considerable progresses at these tasks as well. Some new techniques, e. g. capillary ion chromatography, are just emerging.

Keywords Aminopolycarboxylic acids · Anionic tensides · Azo dyes · Environmental analysis · Halogenated acids · Herbicides · Ion chromatography (IC) · Ion exclusion chromatography · Ion pair chromatography · Naphthalenesulfonic acids · Phosphonic acids · Xenobiotics

1 Einleitung

Die ionenchromatografische Umweltanalytik von organischen Schadstoffen hat, mit Ausnahme der Aminopolycarbonsäuren, erst im Laufe dieses Jahrzehnts eine nennenswerte Bedeutung erlangt. So finden sich in der 2. Auflage eines Standardwerks zur Ionenchromatografie von 1991 im Kapitel „Ionenchromatografie in der Umweltanalytik“ nur zwei Hinweise auf organische Xenobiotica: Nachweis von Isopropylsulfat in einem Abwasser eines Chemiebetriebs sowie von Form- und Acetaldehyd in Luftproben (Weiß 1991). Für etliche umweltrelevante Produktgruppen wie Anionen- und Kationentenside, aliphatische Sulfonsäuren, Phosphonate, Amine, quartäre Ammoniumsalze u. a. gab es zwar bereits in den 1980er- und 1990er-Jahren brauchbare Bestimmungsverfahren, doch kamen diese nahezu ausschließlich in der Produkt- und Prozessanalytik zum Einsatz.

Der Bedeutungszuwachs der Ionenchromatografie (IC) in der organischen Umweltanalytik ist an die zunehmende Aufmerksamkeit gekoppelt, die dem Vorkommen von polaren und ionischen Xenobiotica in der Umwelt, insbesondere in Wässern einschließlich Abwässern, seit Ende der 1990er-Jahre entgegengebracht wird. Um den damit verbundenen analytischen Anforderungen gewachsen zu sein, hat die IC eine Leistungssteigerung in Richtung auf erhöhte Selektivität und Nachweisempfindlichkeit durchgemacht. Zu nennen sind hier u. a. die Kopplung an die Massenspektrometrie (MS) via Elektronensprayionisationsinterface (ESI), verbunden mit der Einführung von Trennsäulen mit verringertem Querschnitt (Narrow-bore-Säulen), die Bereitstellung von Hochleistungstrennsäulen für die Analyse spezieller Schadstoffgruppen und die Entwicklung einer ersten Generation anpassungsfähiger „Multi-mode“-Säulen, die eine Trennung durch das gleichzeitige Wirken unterschiedlicher Mechanismen ermöglichen.

Dennoch reicht auch heute die Anwendungsbreite der IC in der organischen Umweltanalytik nicht an die der RP-

HPLC heran. Die Domäne der IC ist auf einige Substanzklassen beschränkt. Hierzu zählen die Aminopolycarbonsäure-Chelatbildner (NTA, EDTA, DTPA u. a.) einschließlich ihrer Metallverbindungen, halogenierte Carbonsäuren, insbesondere halogenierte Essigsäuren, (Poly-)Phosphonsäuren, insbesondere Glyphosat, organische Phosphate, Anionentenside und sulfonierte Azofarbstoffe, die mittels Anionenaustausch (AEC) oder Ionenpaarchromatografie (IPC) analysiert werden. Die Kationenanalytik beschränkt sich weitgehend auf Amine und quartäre Ammoniumverbindungen.

Die Schwerpunktbildung dieser Übersichtsarbeit folgt den genannten Anwendungsfeldern. Der Beitrag schließt mit einem Ausblick auf aktuelle Trends und Entwicklungsperspektiven in der ionenchromatografischen Umweltanalytik.

2 Anwendungsschwerpunkte der ionenchromatografischen Umweltanalytik von Xenobiotica

2.1 Aminopolycarbonsäure-Komplexbildner und deren Metallchelate

Aminopolycarbonsäuren (APCS) wie Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) werden seit den 1970er-Jahren, beginnend mit NTA, in Gewässern nachgewiesen. Sie zählen zu den Xenobiotica, die die höchsten Konzentrationen in Oberflächen- und Abwässern aufweisen (Nowack 2002; Knepper und Weil 2001), was u. a. auf ihren Gebrauch in Industriereinigern und Haushaltswaschmitteln sowie in der Papier-, Zellstoff-, Photo- und Galvanikindustrie zurückzuführen ist (Schmidt und Brauch 2003). Ihr Einsatz bei der extraktiven Entfernung von Schwermetallen aus Altlasten sowie bei der „Phytoremediation“ metallkontaminierter Böden erfordert ihre prozess- und rückstandsanalytische Kontrolle. Ein weiterer Eintragungsweg in Böden ist die Verwendung von Düngemitteln, die mit Spurenelementen angereichert sind (Lucena 2006). Obwohl APCS hochempfindlich mittels GC-MS bestimmt werden können, prädestinieren sie ihre gute Wasserlöslichkeit und ihre Ladungseigenschaften für die IC-Analyse. Dagegen ist die GC nicht geeignet für die APCS-Speziesanalyse, d. h. für die Ermittlung der Anteile definierter Metallchelate an der Gesamtmenge eines Komplexbildners in einer Umweltprobe.

Bei der IC-Trennung spielen die Anzahl und der pH-abhängige Dissoziationsgrad der APCS-Säuregruppen eine entscheidende Rolle, da sie die Analytladung bei gegebenem pH-Wert festlegen. Die Zahl der negativen Ladungen der metallfreien Liganden nimmt mit der Zahl der Essigsäureeinheiten zu (z. B. NTA < EDTA < DTPA), woraus sich ihre Elutionssequenz in der AEC und IPC (zunehmende Stabilität der Ionenpaare und zunehmende Zahl an hydrophob

wechselwirkenden Gegenionen mit Zunahme der Analytladung) unmittelbar ergibt.

Bei der Chromatografie von APCS-Metallchelaten sind, neben der Komplexladung, weitere Faktoren wie Komplexstabilität, Metall austauschkinetik, Verfügbarkeit nicht koordinativ gebundener Ligandfunktionen und Komplexgröße bzw. -geometrie zu berücksichtigen. Während Metallchelate ganz überwiegend mit der AEC analysiert werden, kommt der IPC größere Bedeutung bei der Quantifizierung der APCS-Gesamtkonzentrationen zu. Die meisten IPC-Methoden beruhen auf einem bereits im Jahre 2000 genormten Verfahren zur Bestimmung von NTA, EDTA und DTPA in Wässern und Abwässern (DIN 38413-8). Hierbei werden die in der Probe vorhandenen Komplexbildner durch Zugabe einer Fe(III)-Salzlösung in die entsprechenden Fe(III)-Komplexe überführt, unter Ionenpaarbildung mit Tetrabutylammoniumionen an einer RP-C₁₈ Säule getrennt und mittels UV-Absorption bei 260 nm detektiert.

Um eine höhere Empfindlichkeit als den verfahrenstypischen Wert von ca. 0,1 mg·L⁻¹ zu erreichen, muss die Probe, z. B. durch Eindampfen, aufkonzentriert werden. Anwendungen dieser Methode finden sich u. a. bei Kurz (2002), Laine und Matilainen (2005) und Metsärinne et al. (2004). Erheblich bessere Nachweisgrenzen ($\leq 1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) lassen sich mit der ESI-MS/MS-Detektion erzielen, wobei aufgrund der wesentlich höheren Flüchtigkeit Tributylamin als IP-Reagenz zum Einsatz kommt (Quintana und Reemtsma 2007).

Für die AEC-Analyse von Aminopolycarbonsäuren steht bereits seit mehr als 20 Jahren eine Methode zur Verfügung, die sich eines latexagglomerierten Trennmaterials mit hoher Austauschkapazität (Austauschfunktionen: quartäre Ammoniumgruppen) in Verbindung mit einem stark sauren Eluenten (verdünnte HNO₃) zur Verringerung des Dissoziationsgrades der polyvalenten Anionen bedient (Weiß 1991). Dem Säuleneffluent wird Fe(NO₃)₃-Lösung zugesetzt, um die entstehenden Fe-Chelate bei 310 nm absorptiv detektieren zu können. Eine Variante dieser Methode, bei der anstelle einer Nachsäulenderivatisierung die Fe(III)-Salzlösung (hier aus FeCl₃) direkt dem Eluenten (5 mM Methansulfonsäure, pH 2,3) zugesetzt wird, wurde kürzlich zum Nachweis von EDTA in Oberflächen- und Grundwässern eingesetzt (Kemmerl et al. 2007). Mittels ESI-MS-Detektion in Verbindung mit isotoopenmarkierten Standards wurden für EDTA und DTPA Bestimmungsgrenzen von 1,0–2,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Abwässern erreicht. Die Trennung wurde an einer carbonat-selektiven Phase (Metrohm Metrosep A Supp5) vorgenommen, wobei eine Gradiententechnik mit NaOH-Zusatz zur Elution der hochgeladenen Komplexbildner zum Einsatz kam (Knepper und Bogenschütz 2005; De Werer et al. 2007).

Da die funktionellen Gruppen von Anionenaustauschharzen, in der Regel quartäre Alkylammoniumionen, in

Konkurrenz mit den ligandkoordinierten Metallen um die Ligandbindung treten, setzt die Ligandspeziesanalyse, d. h. die Identifikation und Quantifizierung der verschiedenen Metallchelate eines Komplexbildners, genauso wie ihr Pendant, die Metallspeziesanalyse (Metallbindung an verschiedene Liganden), eine Mindeststabilität der zu trennenden Chelate voraus. Zum Beispiel ist für die Trennung an einem latexagglomerierten Anionenaustauscher mit quartären Alkanolammoniumfunktionen (Dionex IonPac AS 11) bei pH 7–8 eine Stabilitätskonstante $\lg K_{\text{ML}} > 10$ (1:1-Komplex) erforderlich (Ammann 2002a). Dieses Kriterium ist bei allen Übergangsmetall- und p-Block-Metallchelaten der hexadentaten und höher koordinierenden APCS erfüllt, nicht aber bei den tetradentaten Liganden wie NTA, wobei hier auch Komplexe mit 1:2 (M:L)-Stöchiometrie zu berücksichtigen sind.

Idealerweise sollte die Retention der Chelate analog zu den freien Liganden mit zunehmender Ladung, d. h. mit abnehmender Oxidationsstufe des Zentralatoms, zunehmen, wobei die Komplexretention aufgrund der partiellen Ladungskompensation durch die Metallionen generell deutlich geringer als die der freien Liganden ist – typischerweise sind APCS-Chelate unter den gewählten chromatografischen Bedingungen einfach oder zweifach negativ geladen. Bei gleicher Ladung sollte die Ladungsdichte den Ausschlag geben, die wiederum vom Radius des komplexgebundenen Metallions abhängt. Bei der Trennung von EDTA-Chelaten in Bodenlösungen und Pflanzenxylem an einer Dionex IonPac AS 5 [Eluent (NH₄)₂CO₃, pH 9,9] wurde folgende Elutionssequenz ermittelt, die nur teilweise den Erwartungen entspricht (Collins et al. 2001):

Cd(II) < Mn(III?) < Pb(II) < Cu(II) < Ni(II) < Al(III) < Co ≈ Zn.

Eine Erklärung für die ungewöhnliche hohe Retention des Al(III)-Komplexes könnte sein, dass dieser unter den gegebenen Bedingungen nicht als [Al(EDTA)], sondern als [Al(OH)(EDTA)]²⁻-Komplex vorliegt.

Nach EDTA-Zugabe zum Boden dominierte sowohl in der Bodenlösung als auch im Xylem der Versuchspflanzen (*Hordeum vulgare* L.) der MnEDTA- über den ZnEDTA-Komplex – wobei die Xylemkonzentrationen max. 20 % der Konzentrationen in der Bodenlösung erreichten. Als Nachweisgrenzen der ESI-MS/MS-Detektion werden 0,1–1,0 $\mu\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ genannt. Bei ähnlichem chromatografischen Ansatz resultieren aus der ICP-MS-Detektion niedrigere Nachweisgrenzen (Ammann 2002a–c; Chen et al. 2008).

Die Chelatrennung ist auch an einer RP-C₁₈-Phase nach Belegung mit einem langkettigen, kationischen Ionenpaarreagenz möglich, was anionenaustauschchromatografische Bedingungen herbeiführt (Bedsworth und Sedlak 2001). Die hier für die Me(II)-EDTA-Komplexe bei pH 7,0 gefundene Elutionssequenz Cd < Pb < Co < Cu < Zn entspricht weitgehend der oben genannten. Detektiert wird absorpti-

onsspektrometrisch nach Austausch der Chelatmetallionen durch Fe(III)-Ionen im Anschluss an die chromatografische Trennung. Mit dieser Methode gelang der Nachweis von Cu(II)- und Zn(II)-EDTA-Komplexen in unbehandelten Abwässern.

Chen et al. (2007, 2009b) trennten Pb- und Zn-Komplexe von HEDTA, EDTA und DTPA unter isokratischen Bedingungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pH 8,0) als Eluent und erzielten mittels ICP-MS Nachweisgrenzen von $0,05\text{--}0,5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, womit Restkonzentrationen in „phytoremediated“ Böden unmittelbar analytisch zugänglich waren. Auch hier nahm die chromatografische Retention mit zunehmender Komplexladung zu, wobei die Optimierung der chromatografischen Bedingungen über die Auswahl eines geeigneten, elutionsstarken Eluentenions sowie die Anpassung von Eluentkonzentration und -pH-Wert vorgenommen wurde.

Zur Chelatanalyse in einer Multielement/Multiligandmatrix setzte Ammann (2002a–c) die Trennung an einer Dionex IonPac AS 11 (microbore) mit einem NH_4NO_3 -Gradienten ein. Die Detektion erfolgt mit ICP-MS. Der Vorteil des NH_4NO_3 -Eluenten liegt in der hohen Elutionskraft des NO_3^- -Anions, dessen Konzentration ohne starke pH-Beeinflussung variiert werden kann, und in seiner thermischen Instabilität, wodurch Interferenzen mit dem Plasma vermieden werden. Bei Beschränkung auf die Koordinationsverbindungen zweiwertiger Metalle clustern die chromatografischen Signale der verschiedenen Chelate eines Liganden zu einer Peak-Gruppe, deren Elutionssequenz oben genanntem Prinzip (Elution in der Reihenfolge zunehmender Ladung, d. h. zunehmende Anzahl an Ligandcarboxylatgruppen) gehorcht. Aus dem Peak-Muster innerhalb einer Peak-Gruppe und der Peak-Gruppensequenz kann der komplexierende Ligand ermittelt werden, was die Detektion mehrerer EDTA-Chelate in Fließ- und Grundwässern erlaubte. Weitere Informationen zu den erwähnten Analyseverfahren sind in Tab. 1 zusammengefasst.

2.2 Halogenierte Carbon- und Sulfonsäuren, insbesondere Essigsäuren

Halogenierte Essigsäuren (HAA) wie Chlor- und Bromessigsäuren, Chlorbromessigsäuren und, unter bestimmten Bedingungen, Jodessigsäuren, entstehen bei der Wasseraufbereitung (vorzugsweise Trink- und Schwimmbeckenwasser) mit chlorhaltigen Oxidationsmitteln (Cl_2 , ClO_2 , Chloramin T, Hypochlorit) als Desinfektionsnebenprodukte. Fluorhaltige Essigsäuren sind überwiegend Produkte der atmosphärischen Umwandlung von FKWs und FCKWs (Barron und Paull 2006).

Aufgrund ihrer toxikologischen Relevanz wurde bereits 1998 von der US-EPA ein Trinkwassergrenzwert von $60\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für die Summe der 5 HAA: Monochloressigsäure (MCAA), Monobromessigsäure (MBAA), Dichloressigsäu-

re (DCAA), Trichloressigsäure (TCAA) und Dibromessigsäure (DBAA) festgelegt (EPA 1). Seit 2006 verlangt die US-EPA von analytischen Methoden, die zur HAA-Kontrolle dienen, die sichere matrixvalide Quantifizierung von Konzentrationen $\geq 2,0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MCAA und $\geq 1,0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ aller übrigen vier oben genannten HAA sowie von vier weiteren Chlorbrom-HAA (EPA 2). Dem Vorkommen und den toxischen Effekten von Jodessigsäuren wurde erst kürzlich Beachtung geschenkt (Shi und Adams 2009).

Für die Umweltanalytik von HAA, bei denen es sich um Verbindungen mit moderater bis hoher Säurestärke handelt, wurden in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe von IC-Verfahren entwickelt, die in ihrer großen Mehrzahl auf der AEC beruhen. Durch die Einführung maßgeschneiderter Trennsäulen und Detektion mittels ESI-MS/MS oder ICP-MS haben IC-Messverfahren inzwischen ein solches Leistungsniveau erreicht, dass die US-EPA kürzlich eine IC-Methode, entwickelt von Zaffiro et al. (2009), als Alternative zu den bisher üblichen GC-ECD- bzw. GC-MS-Bestimmungsmethoden vorschlagen konnte (EPA 3). Mit diesem Verfahren ist auch das Herbizid Dalapon (2,2-Dichlorpropionsäure) nachweisbar. Da die IC-Methodenentwicklung bis zu Beginn des Jahres 2008 in mehreren Übersichtsarbeiten vorgestellt wird (Urbansky 2000; Paull und Barron 2004a,b; Bruzzoniti et al. 2008b), beschränken sich die folgenden Ausführungen auf die wesentlichen Verfahrensmerkmale sowie auf die neuesten bzw. noch nicht referierten Arbeiten.

Zur HAA-Trennung werden nahezu ausschließlich Trennphasen mit quartären Alkyl- oder Alkanolammoniumfunktionen herangezogen, wobei Säulen der IonPac-Serie (AS 9, AS 11, AS 16, AS 17) dominieren. In einer Arbeit wird die Trennung an einer Cryptandphase (IonPac Cryptand A1) beschrieben, bei der die Austauschkapazität der Säule mit einem Alkalihydroxidkapazitätsgradienten (konstante Ionenkonzentration, Variation der Kationenzusammensetzung) angepasst wird (Bruzzoniti et al. 2008b). Die Retention der HAA nimmt mit zunehmendem Halogenierungsgrad und zunehmender Halogenatommasse, d. h. mit zunehmender Lipophilie und abnehmender Wasserlöslichkeit, zu. Je nach Trennharz steigert auch eine Temperaturzunahme die Retention, was für eine Begünstigung hydrophober Analyt/Trennharz-Wechselwirkungen in Folge abnehmender Hydratation spricht.

Die mögliche Coelution mit Mineralsäureanionen wie Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- und Br^- stellt einen kritischen Faktor bei der Optimierung der Trennbedingungen für die Analyse von Wässern mit höheren Salzgehalten dar. Einschränkungen im Trennvermögen sind u. a. bei carbonatselektiven Phasen wie der IonPac AS9-HC und einer Kombination aus Metrohm Metrosep ASupp1 mit ASupp5 verzeichnet worden (Liu und Mou 2003; Matthew et al. 2009), wobei z. T. die massenspektrometrische Detektion die unvollständige chromatografische Auflösung kompensiert (Matthew

Tabelle 1 Umweltanalytik von Aminopolycarbonsäuren (APCS) und APCS-Metallchelaten mit IC

Analyte	Matrix ^a	Chromatografische Kenndaten ^b	Detektion	NWG ^c	Lit	PJ ^d
NTA, EDTA, DTPA	AW	IPC (RP-C ₁₈ -Trs.) VSD (Fe[III]-Zusatz) TBA ⁺ im Eluent	UV (260 nm)	≈0,1 mg·L ⁻¹	DIN, Kurz	2000, 2002
EDTA-Chelate	BL, PX	AEC, isokrat.: (NH ₄) ₂ CO ₃ pH 9,9 + 4 % CH ₃ OH Trs.: IonPac AS 5	ESI-MS/MS	0,1–1,0 μM·L ⁻¹	Collins et al.	2001
Chelate	AW	IPC-AEC (RP-C ₁₈ -Trs., + CTMAB) NSD (Fe[III]-Zusatz)	UV (258 nm)	≤0,1 μM·L ⁻¹	Bedsworth und Sedlack	2001
EDTA-, DTPA-Chelate	OW, GW	AEC, NH ₄ NO ₃ -Grad., Trs.: IonPac AS 11 (microbore)	ICP-MS	<0,1 μM·L ⁻¹	Ammann	2002a–c
Fe-Chelate	BL	IPC (RP-C ₁₈ -Trs), isokrat.: TBA ⁺ , CH ₃ OH, pH 6,5	UV-DAD, LC-MS	K. A. ^e	Cantera et al.	2002
DTPA	LS	IPC, wie DIN (2000)	UV (265 nm)	K. A.	Metsärinne et al.	2004
NTA, EDTA, DTPA	AW, OW	IPC (RP-C ₁₈ -Trs), VSD (Fe[III]-Zusatz), isokrat.: TBA ⁺ /NaAc/CH ₃ OH	UV (254 nm)	0,27–0,62 μM·L ⁻¹	Laine und Matilainen	2005
EDTA, DTPA	AW	AEC, NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ /NaOH-Grad., Trs.: Metrosep A Supp5	ESI-MS (+ ¹³ C-IS ^f)	BG ^g : 1,0–2,0 μg·L ⁻¹	Knepper und Bogenschütz, De Werer et al.	2005, 2007
EDTA, DTPA	AW, OW, TW	IPC, VSD (Fe[III]-Zusatz), CH ₃ OH/H ₂ O- Grad. + Tributylamin/HAc-Zusatz, Trs.: Luna Phenyl-Hexyl	ESI-MS/MS	0,6–1,0 μg·L ⁻¹	Quintana und Reemtsma	2007
EDTA	OW, GW, MW	AEC, isokrat.: 5 mM MSA + 0,1 mM FeCl ₃ , pH 2,3 Trs.: Hitachi Gel IC	UV (260 nm)	1,5 nM	Kemmei et al.	2007
Pb-Chelate	BL	AEC, isokrat.: 30 mM (NH ₄) ₂ HPO ₄ , pH 8, Trs.: Agilent G3154A/101	ICP-MS	0,05–0,2 μg·L ⁻¹	Chen et al.	2007
EDTA-Chelate	(OW)	AEC, isokrat.: 30 mM (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Trs.: Agilent G3154/101	ICP-MS	0,1–0,5 μg·L ⁻¹ (Fe(III)-EDTA: 15 μg·L ⁻¹)	Chen et al.	2008
Zn-Chelate	BL	AEC wie Chent et al. (2008)	ICP-MS	0,5–1,0 μg·L ⁻¹	Chen et al.	2009b

^a BL: Bodenlösung, AW: Abwasser, GW: Grundwasser, MW: Mineralwasser, LS: Laborstudie, OW: Oberflächenwasser, TW: Trinkwasser, PNL: Pflanzennährlösung, PX: Pflanzenxylem

^b AEC: Anionenaustauschchromatographie, IPC: Ionenpaarchromatographie, Grad.: Gradient, isokrat.: isokratisch, Trs: Trennsäule, VSD: Vorsäulenderivatisierung, TBA⁺: Tetrabutylammoniumkation, CTMAB: Cetyltrimethylammoniumbromid, MSA: Methansulfonsäure, NSD: Nachsäulenderivatisierung, HAc: Essigsäure

^c Nachweisgrenze

^d Publikationsjahr

^e Keine Angaben

^f Interner Standard

^g Bestimmungsgrenze

et al. 2009). Trennungen unter Einschuss von Fluor- und Jodessigsäuren werden nahezu ausschließlich an Hydroxid-selektiven Phasen mit NaOH- bzw. KOH-Gradientenelution oder mit einem NH₄NO₃-Gradienten bei ICP-MS-Detektion vorgenommen (Shi und Adams 2009; Barron et al. 2005; Barron und Paull 2004a,b, 2006; Wang et al. 2004a,b). Die wichtigsten Detektionsarten sind die Leitfähigkeitsdetektion in Verbindung mit der Suppressionstechnik, die ESI-Single-Quadrupol-MS (Barron und Paull 2006; Matthew et al. 2009; Roehl et al. 2002) sowie die ICP-MS (Shi und Adams 2009; Liu et al. 2004; Guo et al. 2003). Daneben finden sich eine Anwendung der Fluoreszenzdetektion in Kombination

mit einer Nachsäulenderivatisierung (NSD, Reagenz: Nicotinamid) (Simone et al. 2006, 2009) sowie, in jüngster Zeit, mehrere IC-ESI-MS/MS-Applikationen (Zaffiro et al. 2009; Xiao et al. 2007; Anon 2008; Slingsby et al. 2009).

Bei der HAA-Direktanlyse mittels Leitfähigkeitsdetektion werden trotz hoher Injektionsvolumina (bis zu 0,5 ml) nur Nachweisgrenzen von deutlich über 1,0 μg·L⁻¹ bis über 100 μg·L⁻¹ erreicht, womit die Anforderungen, insbesondere in der Trinkwasseranalytik, nicht erfüllt werden können (Bruzzoniti et al. 2008b; Liu und Mou 2003; Xing-Xue und Ping 2007). Ähnliche, teilweise deutlich geringere Nachweisempfindlichkeiten werden von ESI-Single-MS-Systemen

temen berichtet, wobei hier möglicherweise nicht optimal geeignete MS-Geräte zum Einsatz kamen (Barron und Paull 2006). Zur Empfindlichkeitssteigerung werden die Analyte in der Regel vor der Analyse mit SPE-Materialien aus den Proben extrahiert, womit Anreicherungsfaktoren von 25–40 realisiert werden (Paull und Barron 2004a,b; Sarzanini et al. 1999).

Mit einem kürzlich publizierten Verfahren zur online Überwachung der Gehalte von neun HAA in Trinkwässern, das sich der oben erwähnten IC-NSD-Methode bedient, sind ohne Anreicherung Minimalkonzentrationen von 0,6–10,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ detektierbar. Zur Trennungsoptimierung werden zwei IonPac AS9-HC-Säulen hintereinander geschaltet. Die Probeninhaltsstoffe werden mit einem Boratpuffer-/NaOH-Gradienten eluiert (Simone et al. 2009).

Extrem niedrige Nachweisgrenzen – zwischen 0,009 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und 0,02 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Mono- und Dibromessigsäure sowie Monojodessigsäure – werden mit einem IC-ESI-Single-Quadrupol-MS-System in Verbindung mit einer Probenaufkonzentrierung durch Ultrafiltration erreicht, wobei der Anreicherungsfaktor nicht genannt wurde (Matthew et al. 2009). Mit der ESI-MS/MS-Technik sind Nachweisgrenzen von $< 1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ohne Analytaufkonzentrierung zugänglich. Hohe Probensalzgehalte vermindern die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der MS-Messung. Um die HAA-Gehalte solcher Proben empfindlich detektieren zu können, wurde eine Trennmethode entwickelt, bei der die interferierenden Mineralsäureanionen in zwei Retentionszeitfenster fokussiert werden. Durch entsprechende Ventilschaltung wird das Säuleneffluat während dieser Zeiträume am Detektor vorbeigeführt („matrix diversion“) (Slingsby et al. 2009). Mit der IC-ICP-MS ergeben sich für Brom- und Jodessigsäuren Nachweisgrenzen von $< 1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, während die Empfindlichkeit für Chloressigsäuren um 1–2 Größenordnungen geringer ist.

Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren mit Kettenlängen von 2–18 C-Atomen sowie verschiedene Fluortelomercarbonsäuren und Perfluoralkylsulfonamide lassen sich an einer „Mixed-mode“- (Anionenaustausch- und RP-Wechselwirkungen) Säule mittels eines Ammoniumacetat/Methanol-Gradienten bei 40 °C trennen. In Kombination mit einer SPE-Anreicherung (Faktor 25–50) reicht die Nachweisempfindlichkeit der ESI-MS/MS-Detektion bis in den sub- ng L^{-1} -Bereich (Bestimmungsgrenzen von 0,1–0,5 ng L^{-1}) (Taniyasu et al. 2008; Mak et al. 2009). Die Retention an der Shodex RSpak JJ 50 2D-Säule (quartäre Ammoniumfunktionen als Austauscher) nimmt mit abnehmender Kettenlänge und zunehmender Säurestärke zu und verläuft damit konträr zu einem reinen RP-Mechanismus. Vergleiche mit klassischen RP-Säulen ergaben, dass diese über keine Retention für TFA und ungenügende Trennleistungen für andere kurzkettige Perfluorsäuren verfügten, dagegen wesentlich höhere chromatografische Effizienz für langkettige Verbindun-

gen boten (Taniyasu et al. 2008). Mittels dieses Verfahrens wurden perfluorierte Verbindungen in etlichen asiatischen und nordamerikanischen Regen- und Trinkwasserproben analysiert (Mak et al. 2009).

2.3 Phosphonsäuren, Phosphonsäurealkylester und Organophosphate

Innerhalb der Gruppe der Phosphonsäuren kommt dem Glyphosat [N-(Phosphonomethyl)glycin] die höchste umweltanalytische Relevanz zu, da diese Verbindung (Handelsname u. a. „Round-up“), nicht zuletzt durch die gentechnische Züchtung Glyphosat-resistenter Kulturen, weltweit am häufigsten als Herbizid Verwendung findet. Der Hauptmetabolit Aminomethylphosphonsäure (AMPA) weist eine höhere Toxizität und Persistenz als die Ausgangsverbindung auf (Rueppel et al. 1977). Innerhalb der EU wurde für Glyphosat ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ festgelegt. Weitere Phosphonsäureherbizide mit geringeren Applikationsmengen sind Glufosinat [2-Amino-4-(hydroxymethylphosphinyl-) buttersäure], Fosamin (Ethylhydroxylcarbamoylphosphonsäure) und Ethepon (2-Chlorethylphosphonsäure) (Guo et al. 2007).

Für die Analytik von Glyphosat und AMPA (andere Phosphonsäureherbizide werden lediglich in drei Arbeiten [Guo et al. 2007; Balci et al. 2009; Sadi et al. 2004] berücksichtigt) wird überwiegend die AEC in Kombination mit ICP-MS-Detektion eingesetzt. Die isokratische Trennung erfolgt entweder an einer Agilent G3154A/101-Säule mit NH_4NO_3 -Eluent, pH 5,1 (Chen et al. 2009a), oder an einer ZORBAX SAX mittels pH 6,8-Phosphatpuffer (Coutinho et al. 2008) oder an einer IonPac AS 16 mit verschiedenen Citronensäurekonzentrationen (Guo et al. 2005, 2007). Mithilfe der ICP-MS-Detektion werden teilweise Nachweisgrenzen von unter 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht. Die coulometrische Detektion von Glyphosat und AMPA erweist sich als sehr selektiv und interferenzfrei, erzielt allerdings (ohne Anreicherung) lediglich Nachweisgrenzen von 38 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für Glyphosat und 24 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für AMPA.

Zur Phosphonsäureherbizid-Analytik mittels ICE (Balci et al. 2009), CEC (Popp et al. 2008) und IPC (Sadi et al. 2004) liegt jeweils eine neuere Arbeit vor. Die CEC-Methode nutzt den amphoteren Charakter der Aminophosphonsäuren Glyphosat und AMPA aus, in dem bei einem pH-Wert von 2 an einem Kationenaustauscher von Pickering getrennt wird, der auch für die CEC-Analyse von Aminosäuren geeignet ist. Die chromatografische Effizienz ist allerdings niedriger als bei den oben erwähnten AEC-Methoden. In Kombination mit ICP-DCR-(dynamic reaction cell)-MS ergaben sich Nachweisgrenzen von 42 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für Glyphosat und von 33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für AMPA, die durch ein zweistufiges SPE-Anreicherungsverfahren um den Faktor 400 verbessert werden konnten. Sehr niedrige Nachweisgrenzen (zwischen

0,025 und 0,032 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) wurden bei einer IPC-Methode mit Kollisionszellen-ICP-MS für Glyphosat, AMPA und Glufosinat ermittelt. Bei Verwendung von TBA^+ als Ionenpaarbildner benötigt die vollständige Trennung an einer ZORBAX SB-C₈-Säule weniger als 4 min (Sadi et al. 2004). Eine Zusammenstellung älterer Verfahren zur Analytik von Phosphorsäureherbiziden findet sich bei Stalikas und Konidari (2001).

Einfache Monophosphonsäuren wie Methylphosphonsäure (MPA), Ethylmethylphosphonsäure (EMPA), Isopropylmethylphosphonsäure (IMPA) und deren Alkylester sind Abbauprodukte von chemischen Kampfstoffen (Nervengase) auf Phosphorsäureesterbasis wie Sarin und VX. Zum hochempfindlichen Nachweis dieser Hydrolyseprodukte in Umweltmedien wurde kürzlich eine IPC-Methode vorgestellt, die einen langkettigen Ionenpaarbildner (Myristylammoniumbromid) zur Trennung an einer Alltech Alltima RP-C₁₈-Phase einsetzt. Die ICP-MS-Nachweisgrenzen bewegen sich im Bereich von 0,14–0,26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Richardson et al. 2006).

Diphosphonate wie z. B. HEDP (1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) zählen nach den Aminopolycarbonsäuren zu den wichtigsten synthetischen Komplexbildnern, die in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie als Kalkbildungsinhibitoren in Kühlwasserkreisläufen Anwendung finden. Die IC-Analyse in technischen Formulierungen, geschlossenen Wasserkreisläufen, hochbelasteten industriellen Abwässern und begleitend zu Laborstudien ist seit langem Standard (Weiß 1991; Fischer 1993a,b; Schmidt und Brauch 2005; Fernandes et al. 2007). Nach wie vor existiert kein Verfahren, dessen Empfindlichkeit ausreichen würde, um Polyphosphonate in Umweltmedien direkt nachzuweisen. Vor diesem Hintergrund ist die Methode von Kovačević et al. (2004), die sich der Trennung an einer IonPac AS 7 Anionenaustauschsäule (Eluent: verdünnte HNO_3) und der ICP-MS-Detektion bedient, mit Nachweisgrenzen von 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ für HEDP und von 0,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ für 1-Hydroxy-4-aminobutan-1,1-diphosphonsäure (Alendronsäure) bereits als nachweisstark zu bezeichnen.

Organophosphorsäureester, insbesondere Triester, fungieren als Flammhemmstoffe, während die Di- und Monoester u. a. als Weichmacher und Metallextraktionsmittel Bedeutung haben. Es existieren Hinweise, dass letztere beim mikrobiellen Abbau von Triestern gebildet werden können. Aufgrund der freien Säuregruppe(n) ist eine Bestimmung der Mono- und Diester durch IPC möglich. Mittels Tributylamin als Ionenpaarreagenz ließen sich 13 Ester an einer Phenomenex-Luna-Phenylhexylsäule trennen, wobei ESI-MS/MS-Nachweisgrenzen zwischen 0,46 und 0,81 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (mit Anreicherung: 7–14 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) resultierten (Quintana et al. 2006). Weitere Informationen zur IC-Analyse organischer Phosphorverbindungen finden sich in einem neueren Review (Ruiz-Calero und Galceran 2005).

2.4 Organische Schwefelverbindungen

Die IC-Umweltanalytik von organischen Schwefelverbindungen hat sich innerhalb der vergangenen Dekade auf folgende Substanzgruppen fokussiert:

1. Benzol- und Naphthalinsulfonsäuren, die über großtechnische Bedeutung bei der Synthese von Azofarbstoffen, optischen Aufhellern, Tensiden, Zementkonditionierern und Gerbstoffen verfügen. Ihre Freisetzung erfolgt teilweise auch beim Abbau der genannten Syntheseprodukte.
2. Sulfonierte Azofarbstoffe.
3. Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (SNFC), eingesetzt u. a. als Farbstoffdispersiermittel und zur Zementkonditionierung.
4. Linearalkylbenzolsulfonat-(LAS-)Tenside sowie deren Abbauprodukte, z. B. Sulfophenylcarboxylate (SPC).
5. Alkylsulfonsäure-(AS-)Tenside.
6. Optische Aufheller, insbesondere Stilbensulfonate.

Unter den verschiedenen IC-Techniken überwiegt bei der Analyse von organischen Schwefelverbindungen die IPC. Um im IPC-Umkehrphasenmodus eine hinreichende Retention zu erzielen, ist die Ionenpaarbildung mit einem entgegengesetzt geladenen Reagenz, das über unpolare Alkylketten oder Aryleinheiten verfügt, erforderlich. Die Analytretention nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge des IP-Reagenzes und anwachsender unpolare Oberfläche des Analytmoleküls zu. Dagegen ergibt sich kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen Verteilungsverhalten und der Zahl der ladungstragenden funktionellen Gruppen des Analyten. Die Elutionssequenz ist in hohem Maße von der IP-Reagenzkonzentration abhängig (Jandera 2007). Bei der Entwicklung einer IPC-Trennmethode bilden daher die Wahl des geeigneten IP-Reagenzes, die Optimierung der Reagenzkonzentration und die Einpassung in die weiteren Trennbedingungen, insbesondere Eluentzusammensetzung und -konzentration, pH-Wert, Ionenstärke sowie Trenntemperatur die entscheidenden Schritte. Bei Verwendung eines Massenanalysators muss die Detektionskompatibilität des IP-Reagenzes gewährleistet sein.

Zwei Strategien werden hierbei verfolgt:

1. Wahl gering flüchtiger Tetraalkylammoniumsalze, z. B. Tetrabutylammoniumacetat, -bromid oder -hydrogensulfat und Entfernung der Salze vor Eluentenritt in das MS-Interface mittels eines Kationensuppressors (Rehorek et al. 2002; Plum et al. 2003; Knepper und Kruse 2000; Socher et al. 2001).
2. Verwendung von flüchtigen Mono-, Di- und Trialkylaminen wie Butylamin, Dihexylamin und Triethylamin, die durch Essigsäure- oder Ameisensäurezusatz in die Ammoniumform überführt werden (Riu et al. 1999; Storm et al. 1999; Perez-Urquiza et al. 2000; Holčapek et al. 2001; Vaněrková et al. 2006).

Neben den klassischen unpolar-endcapped RP-C₁₈- und RP-C₈-Phasen sind Trennungen von Arylsulfonaten und Azofarbstoffen an Phenyl-, Hexyl-, Phenylhexyl- und Phenylpropyl-Phasen sowie an polar-endcapped und polar-modifizierten („polar embedded“) C₁₈-Phasen vorgenommen worden. Vergleichende Untersuchungen zur Trenneffizienz dieser Säulen in Kombination mit verschiedenen mobilen Phasen finden sich u. a. bei Storm (2002) und bei Plum und Rehorek (2005).

In Oberflächengewässern wurden in den vergangenen Jahren mittels IPC keine Azofarbstoffe, wohl aber Naphthalinsulfonsäuren nachgewiesen, die u. a. aus dem Farbstoffabbau resultieren. Der umweltanalytische Nachweis von Azoverbindungen beschränkt sich auf industrielle Abwässer (Storm 2002; Storm et al. 1999; Stüber 2005). Dagegen liegen etliche Arbeiten zum Abbau von Azofarbstoffen während der biologischen und chemisch-physikalischen Behandlung von Rohabwässern oder Testgemischen im Labor-, Pilot- und technischen Maßstab vor (Holčapek et al. 1999, 2001; Vaněrková et al. 2006; Sakalis et al. 2004), wobei die IPC auch beim Prozessmonitoring von biotechnischen Abwasserreaktoren Einsatz fand (Rehorek et al. 2002; Plum et al. 2003; Plum und Rehorek 2005; Rehorek und Plum 2006). Die grundlegenden analytischen Verfahrensdaten sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Die IPC-Analyse von spezifisch belasteten Rohabwässern, z. B. von Gerbereien und Textilfirmen, wies Benzol- und Naphthalinsulfonsäuren in Konzentrationen bis in den oberen $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich nach, während in unspezifisch belasteten kommunalen Abwässern die Konzentrationen um 2–3 Größenordnungen niedriger liegen (Stüber 2005; Stüber et al. 2002; Alonso et al. 2005). In Abläufen industrieller Kläranlagen wurden einzelne Sulfonate im unteren $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich vorgefunden (Storm 2002). Einige Naphthalindisulfonate waren in Kläranlagen nur wenig eliminierbar (Stüber 2005; Stüber et al. 2002; Alonso et al. 2005), ebenso Naphthalin-1,5-disulfonsäure während der Uferfiltration (Storm 2002). In Oberflächengewässern, die keinen spezifischen Einleitungen ausgesetzt waren, wurden nur in wenigen Fällen Sulfonatkonzentrationen von oberhalb $0,25\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ vorgefunden, während in exponierten spanischen Küstengewässern punktuell Konzentrationen von oberhalb $1,0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (maximal $11,8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) auftraten (Alonso et al. 2002). Am häufigsten wurde 2-Naphthalinsulfonsäure detektiert. Mittels IPC-Analyse wurden Arylsulfonsäuren auch in Altlastensickerwässern und hiervon kontaminierten Grundwässern ermittelt (Riediker et al. 2000).

Tetrabutylammoniumbromid ist das bevorzugte IP-Reagenz bei der Ionenpaarchromatografischen SPNC-Umweltanalytik, das mit einem Wasser/Methanol-Gradienten kombiniert wird. Die Charakterisierung des Kondensationsgrades der Oligomere erfolgt mittels ESI-MS/MS (Wolf et al. 2000), die Quantifizierung mittels Fluoreszenzdetekti-

on. Da die massenbezogene Fluoreszenzintensität der Kondensate konstant ist, können mit dieser Detektionsmethode alle SNFC quantifiziert werden, deren Molmasse bekannt ist. Durch Extraktion wässriger Proben mit TBABr-haltigen Lösungen lässt sich die Nachweisempfindlichkeit um etwa den Faktor 1000 steigern, was zu Bestimmungsgrenzen im unteren $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich führt (Lange et al. 2005). Bei der Extraktion von Klärschlämmen, Gewässerschwebstoffen und Flusssedimenten betragen die Bestimmungsgrenzen zwischen $0,05$ und $0,18\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, während die nachgewiesenen Sedimentbelastungen einige $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreichten und Klärschlammgehalte von bis zu $4\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ festgestellt wurden. Weitere neuere, auf IPC-Messungen basierende Daten über das Umweltvorkommen von SNFC liegen für Oberflächenwässer (Wolf et al. 2000; Crescenzi et al. 2001), Uferfiltrate (Wolf et al. 2000), Altlastensickerwässer (Menzel et al. 2002) und Grundwässer (Wolf et al. 2000; Menzel et al. 2002; Ruckstuhl et al. 2002, 2003) vor (Tab. 2).

Bei optischen Aufhellern (fluorescent whitening agents – FWA) handelt es sich ebenfalls um Arylsulfonsäuren, die überwiegend auf Stilben- oder Distyrolbiphenylgrundstrukturen basieren. Aufgrund ihres spektralen Absorptionsvermögens bietet sich die Fluoreszenzdetektion an, mit der, in Kombination mit einer SPE-Ionenpaarextraktion (Anreicherungsfaktor: 1000), Bestimmungsgrenzen von $0,01$ – $0,1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ zugänglich sind (Shu und Ding 2005). Für die Detektion mit ESI-MS/MS werden Nachweisgrenzen von 1 – $6\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ angegeben (Anreicherungsfaktor: 250 [Chen et al. 2006]). Getrennt werden FWA unter Zugabe von TBA⁺-Salzen oder DHAA als Ionenpaarreagenzien, wobei Trennungen auch ohne IPR-Zusatz in einem reinen RP-Modus möglich sind (Rao et al. 2006).

LAS, verzweigt-kettige Alkylbenzolsulfonate (ABS) und ihre SPC-Metabolite werden vorzugsweise unter Triethylamin-Essigsäure-Zusatz mittels eines H₂O/Methanol-Gradienten getrennt. Erfolgt eine SPE-Analytandenreicherung, sind durch ESI-MS-Detektion Konzentrationen im $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich bestimmbar (Eichhorn et al. 2000, 2001, 2002). Anhand des Verteilungsmusters der Alkyl-homologen Sulfonsäuren, des LAS:ABS-Konzentrationsverhältnisses sowie des SPC-Verteilungsmusters lassen sich Aussagen über Belastungstrends der aquatischen Umwelt durch Sulfonateinträge ableiten (Eichhorn et al. 2001).

In einer Arbeit wurde der Versuch unternommen, durch Übergang vom IPC- zum reinen RP-Trennmodus Aniontenside (LAS, Alkylethoxysulfate [AES], Alkylsulfate [AS]), nichtionische Tenside (Nonylphenolpolyethoxylate [NPEO], Alkoholpolyethoxylate [AEO]) und deren ionische Abbauprodukte (SPC und Alkylphenoethoxycarboxylate [APEC]) in einem Lauf an einer LiChrospher 100 RP-C₁₈-Phase zu trennen (Lara-Martín et al. 2006). Die Konzentration des zu Beginn der Chromatogrammentwicklung eingesetzten IP-Bildners Triethylaminacetat wird über mehrere

Tabelle 2 Ionenpaarchromatographische Umweltanalytik von organischen Schwefelverbindungen

Analyte	Matrix	IPR, Eluentzusammensetzung	Trennsäule	Detektion	NWG	Lit	PJ
Azofarbstoffe	OW/ spiked	Butylamin, isokrat.: (ACN/ Phosphatpuffer, pH 6,7), Flussgrad.	Supelcosil LC-PAH	VIS-Abs. (460 nm)	4,7–28 µg·L ⁻¹ (PC: 0,3–1,2 µg·L ⁻¹)	Perez-Urquiza et al.	2000
Azofarbstoffe	AW/LS	TBAHSO ₄ , H ₂ O/ACN-Gradient	LiChrospher 60 RP-select B	RI, DAD	K. A.	Rehorek et al.	2002
Azofarbstoffe, BS, NS, SNFC	AW, UF, OW	Tributylamin, HAc/CH ₃ OH-Grad.	Phenomenex Luna Phenyl-hexyl, 40 °C oder 45 °C, u. andere	FL, ESI-MS/MS	≤2 µg·L ⁻¹	Storm	2002
Azofarbstoffe	AW/LS	TEAA u. DHAA, NH ₄ Ac/ CH ₃ OH-Grad.	LiChrospher C ₁₈ , 40 °C	DAD, APCI-MS	K. A.	Sakalis et al.	2004
Azofarbstoffe, BS, NS	AW	Tributylamin, HAc/CH ₃ OH-Grad.	Phenomenex Luna Phenyl-hexyl, 40 °C oder 45 °C, u. andere	ESI-MS/MS	0,5 µg·L ⁻¹ PC: ≤ 50 ng·L ⁻¹	Stüber	2005
Azofarbstoffe	AW/LS	TBAA, H ₂ O/ACN-Gradient	ProntoSil AQ C ₁₈ polar endcapped + Kationen- suppressor	DAD, ESI-MS/MS	K. A.	Plum und Rehorek Rehorek und Plum	2005, 2006
Azofarbstoffe	AW/LS	TEAA, H ₂ O/CH ₃ OH-Grad.	LiChrospher C ₁₈ , 40 °C	DAD, IT-MS	K. A.	Vanerkova et al.	2006
BS, NS	ASW, GW	TBAHSO ₄ , Phosphatpuffer (pH 6,5)/CH ₃ OH-Gradient	Hypersil ODS C ₁₈	DAD (210–400 nm), FL (λ _{exc} : 230 nm, λ _{em} : 420 nm)	PC; GW: 10–190 ng·L ⁻¹ , ASW: 0,6–44 µg·L ⁻¹	Riediker et al.	2000
NS	TW, OW	TBABr, isokrat.: ACN/Phosphatpuffer	Kromasil 100 C ₁₈	FL	BG: 0,01–3,0 µg·L ⁻¹	Gimeno et al.	2000
NS, SNFC	AW, OW, UF, GW	TBABr, H ₂ O/ACN-Gradient	Hypersil ODS C ₁₈	FL (λ _{exc} : 230 nm, λ _{em} : 360 nm), DAD, ESI-MS/MS	PC (F: 1000): 3–8 ng·L ⁻¹ (SNFC)	Wolf et al.	2000
BS, NS	KGW	TEAA, HAc/CH ₃ OH-Grad.	Superspher 100 RP-C ₁₈	ESI-MS	PC: < 1,0 µg·L ⁻¹	Alonso et al.	2002
NS, SNFC	ASW, GW	TBABr	RP-C ₁₈	DAD, FL	BG/PC (F: 1000): 0,14–1,7 µg·L ⁻¹	Menzel et al.	2002
BS, NS	AW	TEAA, HAc/CH ₃ OH-Gradient	LiChrospher 100 RP-C ₁₈ , nach Trennung CH ₃ OH-Zusatz	ESI-MS	PC: ≤ 1,0 µg·L ⁻¹	Alonso et al.	2005
NS, SNFC	KLS, Sed	TBABr, H ₂ O/ACN-Gradient	Hypersil ODS C ₁₈	FL (λ _{exc} : 230 nm, λ _{em} : 360 nm), DAD	BG/PC (F: 1000): 6–31 ng·L ⁻¹	Lang et al.	2005
FWA	OW	TBAHSO ₄ , isokrat.: ACN:H ₂ O = 1:1 (v/v)	Hypersil ODS C ₁₈	FL (λ _{exc} : 350 nm, λ _{em} : 430 nm), DAD	BG/PC (F: 1000): 0,01–0,1 µg·L ⁻¹	Shu und Ding	2005
FWA	AW	NH ₄ Ac/ACN-Gradient	Inertsil ODS 3V	DAD, ESI-MS/MS	4–85 µg L ⁻¹ (MS/MS)	Rao et al.	2005
FWA	AW, OW	DHAA, H ₂ O/ACN-Gradient	Zorbax Extend C ₁₈	ESI-MS/MS	PC (F: 250): 1–6 ng·L ⁻¹	Chen et al.	2006
LAS, ABS, SPC	OW	TEAA, H ₂ O/ACN-Gradient	Hypersil ODS C ₁₈	ES-MS	PC (F: 333): ≤ 1,0 µg·L ⁻¹ (LAS, ABS)	Eichhorn et al.	2001
SPC	AW, TW, OW	TEAA, H ₂ O/ACN-Gradient	Hypersil ODS C ₁₈	ES-MS	BG/PC (F: 333): 0,05 µg·L ⁻¹	Eichhorn et al.	2002
LAS, SPC, AS, AES, APEO, APEC, AEO	OW, Sed	TEAA, H ₂ O/CH ₃ OH-Gradient	LiChrospher 100 RP-C ₁₈	ESI-IT-MS	PC (F: 100): 0,05–0,5 µg·L ⁻¹	Lara-Martin et al.	2006

Analyte ABS: verzweigt-kettige Alkylbenzolsulfonate, AEO: Alkoholethoxylate, AES: Alkylethoxysulfate, APEC: Alkylphenoethoxycarboxylate, APEO: Alkylphenoethoxylate, AS: Alkylsulfate, BS: Benzolsulfonsäuren, FWA: Optische Aufheller, LAS: Linearalkylbenzolsulfonate, NS: Naphthalinsulfonsäuren, SNFC: Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate

Matrizes ASW: Altlastensickerwässer, AW: Abwasser, GW: Grundwasser, KGW: Küstengewässer, KLS: Klärschlamm, LS: Laborstudie, OW: Oberflächenwasser, Sed: Sediment, TW: Trinkwasser, UF: Uferfiltrat

Ionenpaarreagenzien und Eluentkomponenten ACN: Acetonitril, DHAA: Dihexammoniumacetat, HAc: Essigsäure, NH₄Ac: Ammoniumacetat, TBABr: Tetrabutylammoniumbromid, TBAHSO₄: Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, TEAA: Triethylammoniumacetat

Detektion und Quantifizierung APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization, BG: Bestimmungsgrenze, DAD: Diodenarraydetektion, ESI: Elektronensprayionisierung, FL: Fluoreszenzdetektion, IT: Ionenfalle (ion trap), PC: Aufkonzentrierung (mit Faktor), RI: Brechungsindex
Sonstige Abkürzungen wie Tab. 1

Gradientenschritte reduziert. Die nichtionischen Analyte werden nur mit Methanol eluiert. Die Carboxylat-Metabolite eluieren vor den Sulfonaten und Sulfaten, woran sich die nichtionischen Tenside anschließen. Trotz unvollständiger

chromatografischer Auflösung konnten 25 Verbindungen mittels MS quantifiziert werden. In Verbindung mit SPE-Analytaufkonzentrierung war der Substanznachweis bis zu Konzentrationen von 0,05–0,5 µg·L⁻¹ möglich.

Bruzzoniti et al. (2008a) entwickelten eine AEC-Methode zur Bestimmung von Alkylsulfonsäuren, Arylsulfonsäuren und Alkylsulfaten in Meerwasser. Die Trennung erfolgte an einer IonPac AS 11 mittels eines NaOH/Methanol-Gradienten. Nach Anreicherung an einer SDB-1 SPE-Kartusche (Aufkonzentrierfaktor 5) wurden mittels Leitfähigkeitsdetektion nach Suppression Nachweisgrenzen zwischen 5,8 und $4,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten.

2.5 Organische Stickstoffverbindungen

Quartäre Ammoniumsalzherbizide wie Paraquat, Diquat, Chlormequat, Mepiquat, Difenzoquat und andere finden breite Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren (Rademacher 2001). Daher treten sowohl Rückstände in Nahrungsmitteln als auch Umweltkontaminationen auf. So wurde von der Europäischen Kommission ein Grenzwert in Höhe von $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ für Rückstände von Chlormequat in Tomaten festgesetzt (Anon 2000). Die IC-Trennung der Ammoniumionen, die über eine moderate Lipophilie verfügen, ist sowohl im IPC- als auch im CEC-Modus möglich. Castro et al. (2001) analysieren Paraquat, Diquat, Chlormequat und Difenzoquat in Trinkwasser mittels IPC (Detektion: IonTrap-MS/MS) nach SPE-Anreicherung. Die Trennung wird an einer Xterra MS-C₈-Säule unter Verwendung eines Wasser/ACN-Gradienten vollzogen, wobei die IPR-Konzentration (20 mM L^{-1} PFBA) konstant gehalten wird. Nachweisgrenzen in Höhe von $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Paraquat) – $< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Difenzoquat) wurden ohne Anreicherung ermittelt und durch Festphasenextraktion auf $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mepiquat) – $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ (Difenzoquat) abgesenkt. Mit der gleichen Trennphase und einem PFBA-(5 mM, pH 2)/ACN/Methanol-Gradienten in Verbindung mit der ESI-MS/MS-Detektion wurde Olivenöl auf Herbizidrückstände überprüft (Arramendia et al. 2006). Die Nachweisgrenze betrug für Chlormequat $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, für Diquat und Paraquat $4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Auch Nunez et al. (2004) analysieren mehrere Ammoniumherbizide in Trinkwasser mittels IPC, wobei sie die Leistungsfähigkeit von Time-of-flight- und Tandem-MS-Detektoren vergleichen.

Zwei neuere Arbeiten zur Chlormequat-Rückstandsanalytik bedienen sich der CEC. In einem Fall erfolgt die Chromatografie mit Leitfähigkeitsmessung nach Suppression, wobei ein schwefelsaurer Eluent mit ACN-Zusatz zusammen mit einer IonPac CS 12A-Trennsäule den Trennprozess bewerkstelligen. Als Nachweisgrenze wird $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ angegeben (Peeters et al. 2001). Eine deutlich höhere Empfindlichkeit ($0,88 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) offeriert die ESI-MS/MS-Detektion, wobei hier ein flüchtiger Eluent ($0,2 \text{ M}$ Ammoniumacetat mit 40 Vol.-% ACN) und eine IonPac CS 15-Trennsäule gewählt werden (Careri et al. 2002).

Bei den Dialkyldimethylammoniumchloriden handelt es sich ebenfalls um quartäre Ammoniumverbindungen, die

allerdings nicht als Herbizid, sondern, in polymerer Form, als Koagulans bei der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz kommen. Zu ihrem Nachweis in Trinkwasser wurde eine IPC-ESI-Methode entwickelt, die, mit Ausnahme der Trennphase (hier: XTerra C₁₈) weitgehend der oben (Herbizidanalytik in Olivenöl) angegebenen entspricht. Die Nachweisgrenze beträgt $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Jin et al. 2006a).

Wenige Arbeiten existieren zur IC-Umweltanalytik nichtbiogener Amine und verwandter Verbindungen. Ethanolamin wurde mittels CEC-Leitfähigkeitsdetektion (mit Suppression) in Altlastensickerwässern und kontaminierten Grundwässern aufgespürt (Mrklas et al. 2003). Das Trennsystem bestand aus einer IonPac CS 15-Säule (Arbeitstemperatur $44 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem 6 mM Methansulfonsäureeluenten. Das Detektionslimit betrug $0,28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

CEC an einer IonPac CS 12-Säule in Kombination mit einem ACN/H₂SO₄-Gradienten und gleichstromamperometrischer Detektion wurde gewählt, um verschiedene aromatische Amine einschließlich Benzidin, Diaminodiphenyl, Nitroanilin und Naphthylamin in Abwasser nachzuweisen. Die Nachweisgrenzen betragen $2,6$ – $22,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ mit Ausnahme von m-Nitroanilin ($201 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Mit der gleichen Methode waren Toluoldiisocyanate nach Hydrolyse zu den entsprechenden Diaminen in Luftproben bestimmbar (NWG: $3,8$ – $11,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Zhu et al. 2002a,b).

Mono- und dialkylierte Hydrazine, die u. a. als Raketentreibstoffe dienen und in militärischen Altlasten auftreten, sind durch CEC mit amperometrischer Detektion (Potenzial $+1,2 \text{ V}$) nachweisbar. Unter Verwendung von Silicagelbasierten, mit Benzolsulfonsäuregruppen funktionalisierten Austauschern (Luna SCX und Nucleosil SA) und einem Ammoniumacetatpuffer waren Hydrazin, Methylhydrazin und 1,1-Dimethylhydrazin in Konzentrationen von $0,2$ – $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ detektierbar (Smolenkov et al. 2005). Weitere Untersuchungen zeigten, dass für die Trennung einer größeren Anzahl an Alkylhydrazinen die dynamische Beschichtung von Silicagel-C₁₈-Phasen mit Oktansulfonsäure besser geeignet ist (Shpigun et al. 2009).

2.6 Diverse Xenobiotica

Für die Bestimmung von *Acrylamid* in Trinkwasser wurde eine ICE-Methode entwickelt, die bei Verwendung eines Single-Quadrupol-MS-Detektors eine Nachweisgrenze von $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ergab. Als Trennsäule diente eine IonPac ICE-AS 1 (Säulentemperatur $30 \text{ }^\circ\text{C}$), als Eluent 3 mM Ameisensäure mit 40 % [v/v] ACN (Cavalli et al. 2004). ICE-Analyseverfahren für Acrylamid werden auch in der Lebensmittelanalytik angewandt (European Standard EN 13130-10; Geng et al. 2008).

Chlorphenole lassen sich im $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich in Trink- und Abwässern nach SPE-Anreicherung mittels AEC-APCI-MS detektieren. Als Trennsäulen wurden IonPac AS 11 (Jin und

Yang 2006) oder IonPac AS 18 (Jin et al. 2006b), jeweils mit KOH/ACN-Eluenten, gewählt. Diese Methode wurde auch zur Bestimmung der Chlorphenolgehalte von belasteten Muscheln herangezogen (Jin und Zhu 2006).

Epichlorhydrin (1-Chloro-2,3-epoxypropan) kann nach Überführung in eine Sulfonsäure anionenaustauschchromatografisch erfasst werden. Die Derivatisierung verläuft über die Einwirkung von wässriger Natriumsulfitlösung bei pH 12 und 30 °C innerhalb von 24 h. Bei SPE-Anreicherung vor der Derivatisierung, Trennung der Reaktionsprodukte an einer IonPac AS 11 oder AS 11-HC mit einem NaOH-Eluenten und Leitfähigkeitsmessung nach Suppression sind Epichlorhydrinkonzentrationen ab ca. 0,1 µg·L⁻¹ zugänglich (Sarzanini et al. 2000). Die bei der Derivatisierung entstehenden Reaktionsprodukte wurden später mit IC-API-MS charakterisiert (Bruzzone et al. 2004).

Zur Beschreibung des Transports gelöster Stoffe in Böden wurde *2,6-Difluorbenzoesäure* appliziert und mittels AEC quantifiziert. Die Trennung wurde an einer IonPac AS 9-HC mit 9 mM Natriumcarbonat als Eluent vollzogen. Mittels UV-Detektion bei 210 nm ließen sich Konzentrationen im oberen µg·L⁻¹-Bereich messen (Michulitz et al. 2003).

Das Auftreten von *Ethylenglykol* und *Triethylenglykol* in Altlastensickerwässern und kontaminierten Grundwässern wurde mittels ICE-PAD verfolgt. Getrennt wurde an einer IonPac ICE-AS1 mit 50 mM Perchlorsäure als Eluent. Als Nachweisgrenzen werden 1,06 µg·L⁻¹ für Ethylenglykol und 2,12 µg·L⁻¹ für Triethylenglykol angegeben (Mkrlas et al. 2003).

TNT-Synthesenebenprodukte und TNT-Metabolite wie *Nitrobenzoesäuren*, *Nitrotoluolsulfonsäuren* und ihre entsprechenden Amin-Derivate sind kennzeichnend für Rüstungsalastlasten. Zu ihrer Bestimmung eignet sich ein IPC-API-MS-Verfahren, das sich eines flüchtigen IP-Bildners (Tributylammoniumformiat oder Trihexylammoniumformiat) bedient. Eine gute chromatografische Auflösung wird mit einem Gradienten aus der wässrigen Lösung des Ionenpaarbildners und Methanol erzielt. Gering- bzw. nichtacide Verbindungen wie Nitro- und Amino-Benzole bzw. -Toluole sowie Nitrobenzylalkohole werden ebenfalls detektiert (Schmidt et al. 2004). Mit einem ähnlichen Verfahrensansatz können auch andere Sprengstoffe wie *Pikrinsäure*, *Hexyl* (Hexanitrodiphenylamin) sowie deren Metabolite (überwiegend *Polynitrophenole*) aufgespürt werden (Pamme et al. 2002).

Eine IPC-Methode für die bodenchemische Analyse von *Phenoxyessigsäureherbiziden* wie *2,4-D*, 4-Chloro-2-methylphenoxyessigsäure (*MCPA*) und deren Metabolite wurde kürzlich vorgestellt. Sie beruht auf der Trennung an einer Kromasil 100 C₁₈-Phase mit TBAOH als IPR in einem phosphatgepufferten Eluenten (pH 7,2), der 30 % (v/v) Methanol enthält. Die Nachweisgrenzen der UV-Detektion reichen von 1–50 µg·L⁻¹ (Moret et al. 2005, 2006). Auch

die Translokation von *2,4-D* und Glyphosat in Bodensäulen wurde mittels IC aufgezeichnet (Magga et al. 2008).

Die Leistungsfähigkeit der IPC bewährt sich ebenfalls bei der (Ab-)Wasseranalyse einer Gruppe von aciden *Pharmazeutika* sowie einiger ihrer Metabolite und *Triclosan* als häufig in Körperpflegeprodukten verwendete bakteriostatische Substanz. Die Trennung gelingt an einer Luna Phenylhexyl-Phase bei 55 °C mit Tributylamin als IPR, wobei ein Methanol/Wasser-Gradient geformt wird. Nachweisgrenzen von 6–200 ng·L⁻¹ werden durch ESI-MS/MS-Detektion direkt erhalten. Eine Verringerung auf 0,15–11 ng·L⁻¹ wird durch SPE-Anreicherung bewirkt (Quintana und Reemtsma 2004).

Der Nachweis von ionischen und hochpolaren, jodierten Röntgenkontrastmitteln wie Iomeprol, Iopadimol und anderen in Trink- und Oberflächenwasser gelingt mit einer AEC-ICP-MS-Kopplung. Als stationäre Phase dient ein IonPac AS 16-Anionenaustauscher, der eine bessere Trennleistung erzielt als eine IonPac AS 9-HC. Eluiert wird mit einem NaOH-Gradienten. Bei dem sehr großen Probeninjektionsvolumen von 1 ml resultieren Nachweisgrenzen von 0,07–0,13 µg L⁻¹ (Sacher et al. 2005).

3 Ausblick

Unbestritten ist die IC die Standardtechnik für die Bestimmung anorganischer Anionen in vielen Umweltmatrizes, insbesondere Wässern (Fischer 2007a). Sie hat große Bedeutung in der Analytik von Metallkomplexen und in der Elementspeziesanalyse, wo sie in idealer Weise mit der ICP-MS-Detektion kombiniert werden kann (Fischer 2007b). Ihr Anwendungsspektrum in der Umweltanalytik organischer Xenobiotica ist, wie hier gezeigt, beschränkt auf einige Substanzklassen, die Polyvalenz oder ausgeprägte Acidität bzw. Basizität sowie geringe bis mäßige Lipophilie aufweisen. Auch organische Salze, die Oniumionen enthalten, zählen hierzu. Xenobiotica wie z. B. Azofarbstoffe, die starke nichtionische Wechselwirkungen mit der stationären Phase auszuüben vermögen, werden mittels IPC getrennt, die eine Mittelstellung zwischen IC und RP-HPLC einnimmt.

Verglichen mit der Vielzahl an RP-HPLC-Anwendungen in der organischen Umweltanalytik nimmt sich der Anteil der IC-Applikationen eher bescheiden aus. Technologische Innovationen und die Entwicklung neuer Säulen scheinen in der HPLC wesentlich dynamischer zu verlaufen als in der IC. Moderne HPLC – das bedeutet hocheffiziente Trennphasen mit Partikeldurchmessern von 2,0 µm und weniger, nanobore Säulenquerschnitte, „Ultra high performance LC“, „High-speed LC“, Hochtemperaturtrennungen und etliches mehr. Um der wachsenden Bedeutung der Umweltanalytik polarer Kontaminanten gerecht zu werden, wurden polar modifizierte Säulen eingeführt, die der RP-HPLC im Polaritätsgrenzbereich zur IC neue Attraktivität verliehen haben.

Doch auch in der IC geht die Entwicklung in Richtung immer effizienterer, selektiverer, sensitiverer, anpassungsfähigeren und schnelleren Verfahren unaufhaltsam weiter. Das vermeintliche Bild einer stagnierend-seneszenten Trenntechnik trägt, auch wenn etliche Neuentwicklungen noch nicht in den umweltspezifischen Alltag Einzug gehalten haben.

Welche aktuellen, für die Umweltanalytik (vermutlich) relevanten Trends lassen sich in der IC ausmachen?

Mehrdimensionale Chromatografie Hierunter ist die Kombination von mehreren, in der Regel zwei, chromatografischen Systemen zu verstehen, die sich in ihren Selektivitäten stark („orthogonale Selektivität“) unterscheiden. Obwohl 2-Säulen-Trennungen auch für die IC beschrieben sind (Saari-Nordhaus und Anderson 2004; Shellie et al. 2008; Johns et al. 2009), geht der Trend eher dahin, „Mixed-mode“-Säulen zu verwenden, die mehrere Retentionsmechanismen, z. B. Kationen- und Anionenaustausch, auch in Kombination mit definierten hydrophoben Wechselwirkungen, in sich vereinen. Zur neuesten Generation dieses Säulentypus zählen die Acclaim-Mixed-mode-Säulen (Anon 2007, 2008a) und die Acclaim Trinity P1-Säule (Anon 2009).

Maßgeschneiderte Trennsäulen Die Entwicklung von Spezialsäulen, die dem bestmöglichen Nachweis von Einzelverbindungen, z. B. Bromat oder Perchlorat, oder der optimalen Trennung einer engumgrenzten Substanzklasse (Halogenessigsäuren) dienen, wird in hohem Maße durch die Vorgaben von Umweltbehörden, insbesondere der U. S. EPA, vorangetrieben. Entsprechende Säulen wurden in den drei Teilen dieser Beitragsreihe vorgestellt.

Kleinere Trennpartikel Während in der HPLC zunehmend Trennphasen mit Partikeldurchmessern von $\leq 3 \mu\text{m}$ eingesetzt werden, gibt es sehr wenige kommerziell erhältliche IC-Säulen, die mit Partikeln $< 5 \mu\text{m}$ gepackt sind. Dies wird sich sicherlich auf absehbare Zeit ändern, wobei diese kleinen Partikeldimensionen nicht nur durch Silicagelbasierte Phasen, sondern inzwischen auch durch Polymermaterialien realisiert werden können (Ito et al. 2004; Mori et al. 2006).

Monolithsäulen Säulen, die nicht partikelbefüllt sind, sondern aus einem einzigen hochporösen Körper bestehen, bieten viele Vorteile hinsichtlich Druckstabilität, erzielbaren Flussraten bzw. Fließgeschwindigkeiten, Eluentströmungsprofil und Homogenität der Fließwege. Monolithsäulen, die fast ausschließlich aus Silicamaterialien erzeugt werden, haben sich in der HPLC bereits etabliert, während entsprechende IC-Säulen, wie z. B. die Metrosep Dual 4-50, erst seit kurzem verfügbar sind (Chambers et al. 2007). Gleichzeitig schreitet die Entwicklung von polymerbasierten Monolithsäulen voran (Pohl et al. 2009).

Kapillarenchromatografie (CIC) Säulen mit Querschnitten von $\leq 1 \text{ mm}$ bieten etliche Vorteile wie niedrige

Flussraten ($1\text{--}20 \mu\text{l min}^{-1}$), was die Anbindung an MS-Systeme erleichtert und den Laufmittelverbrauch stark reduziert, bessere chromatografische Trennleistung und/oder höhere Arbeitsgeschwindigkeit und erlauben wesentlich niedrigere Injektionsvolumina (Avalovic et al. 2009). Erste Erprobungen gehen auf die 1980er-Jahre zurück (Rokushika et al. 1983). Unterstützt von technologischen Fortschritten, insbesondere im Bereich der Konstruktion geeigneter Detektoren und Detektionszellen, hat die CIC in den vergangenen Jahren an Anwendungsreife gewonnen (Kuban und Dasgupta 2004; Ó Ríordáin et al. 2007).

Diese und weitere Entwicklungen, in die eine aktuelle Übersichtsarbeit Einblick gibt (Haddad et al. 2008), werden sicherlich dazu beitragen, dass die IC den auch in Zukunft weiter wachsenden umweltspezifischen Anforderungen mit leistungsfähigen Methoden gerecht werden wird.

Literatur

- Alonso MC, Pocerull E, Marcé RM, Borrull F, Barceló D (2002) Monitoring of aromatic monosulfonic acids in coastal waters by ion-pair liquid chromatography followed by electrospray – mass spectrometric detection. *Environ Tox Chem* 21:2059–2066
- Alonso MC, Tirapu Li, Ginebreda A, Barceló D (2005) Monitoring and toxicity of sulfonated derivatives of benzene and naphthalene in municipal sewage treatment plants. *Environ Pollut* 137:253–262
- Ammann AA (2002a) Determination of strong binding chelators and their metal complexes by anion-exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Chromatogr A* 947:205–216
- Ammann AA (2002b) Analytik anionischer Schwermetallkomplexe mit IC-ICP-MS in der aquatischen Umweltforschung. In: Fischer K, Jensen D (Hrsg) *Proceedings der 3. Fachtagung „Ionenanalyse mit modernen Trenntechniken“*, Idstein, S 28–37
- Ammann AA (2002c) Speciation of heavy metals in environmental water by ion chromatography coupled by ICP-MS. *Anal Bioanal Chem* 372:448–452
- Anon (2000) Commission Directive 2000/42/EC of 22. 6. 2000. *Official J Europ Commun L* 158:51–75
- Anon (2007 und 2008) Acclaim® Mixed-Mode WAX-1 and WCX-1 column(s). Dionex Corp, Sunnyvale, CA
- Anon (2008) Determination of haloacetic acids in water using IC-ESI-MS/MS. Application Note 217, Dionex Corp, Sunnyvale, CA
- Anon (2009) Acclaim® Trinity P1 Column. Dionex Corp, Sunnyvale, CA
- Arramendia MA, Borau V, Lafont F, Marinas A, Marinas JM, Moreno JM, Porras JM, Urbano FJ (2006) Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography – electrospray ionization mass spectrometry (MRM). *Food Chem* 97:181–188
- Avalovic N, Liu Y, Pohl C (2009) Capillary ion chromatography – the future of ion chromatography? Abstract 21st Int Ion Chromatogr Symp (IICS 2009), 21.–24. 9. 2009, Dublin, Irland, S 89
- Balci B, Oturan MA, Oturan N, Sirés I (2009) Decontamination of aqueous glyphosate, (aminoethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by Electro-Fenton-like process with Mn^{2+} as the catalyst. *J Agric Food Chem* 57:4888–4894
- Barron L, Paull B (2004a) Direct detection of trace haloacetates in drinking water using microbore ion chromatography: Improved detector sensitivity using a hydroxide gradient and a monolithic ion-exchange type suppressor. *J Chromatogr A* 1047:205–212

- Barron L, Paull B (2004b) Determination of haloacetic acids in drinking water using suppressed micro-bore ion chromatography with solid phase extraction. *Anal Chim Acta* 522:153–161
- Barron L, Nesterenko PN, Paull B (2005) Use of temperature programming to improve resolution of inorganic anions, haloacetic acids and oxyhalides in drinking water by suppressed ion chromatography. *J Chromatogr A* 1072:207–215
- Barron L, Paull B (2006) Simultaneous determination of trace oxyhalides and haloacetic acids using suppressed ion chromatography – electrospray mass spectrometry. *Talanta* 69:621–630
- Bedsworth WW, Sedlak DL (2001) Determination of metal complexes of ethylenediaminetetraacetate in the presence of organic matter by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 905:157–162
- Bruzzoniti MC, Andrensek S, Novic M, Perrachon D, Sarzanini C (2004) Determination of epichlorhydrin by sulfite derivatization and ion chromatography: characterization of the sulfite derivatives by ion chromatography – mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1034:243–247
- Bruzzoniti MC, DeCarlo RM, Sarzanini C (2008a) Determination of sulfonic acids and alkylsulfates by ion chromatography in water. *Talanta* 75:734–739
- Bruzzoniti MC, De Carlo RM, Horvath K, Perrachon D, Prella A, Tófalvi R, Sarzanini C, Hajós P (2008b) High performance ion chromatography of haloacetic acids on macrocyclic cryptand anion exchanges. *J Chromatogr A* 1187:188–196
- Cantera RG, Zamarrero AM, Garcia-Mina JM (2002) Characterization of commercial iron chelates and their behaviour in an alkaline and calcareous soil. *J Agric Food Chem* 50:7609–7615
- Careri M, Elviri L, Mangria A, Zagnoni I (2002) Rapid method for the determination of chlormequat residues in tomato products by ion-exchange liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 16:1821–1826
- Castro R, Moyano E, Galceran MT (2001) Determination of quarternary ammonium pesticides by liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 914:111–121
- Cavalli S, Polesello S, Saccani G (2004) Determination of acrylamide in drinking water by large-volume direct injection and ion-exclusion chromatography – mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1039:155–159
- Chambers SD, Glenn KM, Lucy CA (2007) Developments in ion chromatography using monolithic columns. *J Sep Sci* 30:1628–1645
- Chen H-C, Wang S-P, Ding W-H (2006) Determination of fluorescent whitening agents in environmental waters by solid-phase extraction and ion pair liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1102:135–142
- Chen ZL, Owens G, Kim KR, Naidu R (2007) Confirmation of lead aminocarboxylic complex formation using electrospray ionization mass spectrometry and speciation by anion-exchange chromatography coupled with ICP-MS. *Anal Chim Acta* 599:163–169
- Chen ZL, Sun Q, Xi YF, Owens G (2008) Speciation of metal-EDTA complexes by flow injection analysis with electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Sep Sci* 31:3796–3802
- Chen Z, He W, Beer M, Megharaj M, Naidu R (2009a) Speciation of glyphosate, phosphate and aminoethylphosphoric acid in soil extracts by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system. *Talanta* 78:852–856
- Chen ZL, Owens G, Megharaj M, Naidu R (2009b) Speciation of Zn-aminopolycarboxylic complexes by electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 23:419–424
- Collins RN, Onisko BC, McLaughlin MJ, Merrington G (2001) Determination of metal-EDTA complexes in soil solution and plant xylem by ion chromatography – electrospray mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 35:2589–2593
- Coutinho CFB, Coutinho LFM, Mazo LH, Nixdorf SL, Camara CAP (2008) Rapid and direct determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water using anion-exchange chromatography with coulometric detection. *J Chromatogr A* 1208:246–249
- Crescenzi C, DiCorcia A, Marcomini A, Pojana G, Samperi R (2001) Method development for trace determination of poly(naphthalenesulfonate-)type pollutants in water by liquid chromatography – electrospray mass spectrometry. *J Chromatogr A* 923:97–105
- De Werer H, Weiss S, Reemtsma T, Vereecken J, Müller J, Knepper TP, Rörden O, Gonzalez S, Barcelo D, Hernando MD (2007) Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment. *Water Res* 41:935–945
- DIN 38413-8 (2000) DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Einzelkomponenten (Gruppe P): Teil 8: Bestimmung der gelösten Komplexbildner Nitritotriessigsäure (NTA), Ethylendinitritotetraessigsäure (EDTA) und Diethyltrinitritolpentaessigsäure (DTPA) mit der Flüssigchromatographie.
- Eichhorn P, Petrovic M, Barceló D, Knepper TP (2000) Fate of surfactants and their metabolites in waste water treatment plants. *Water Res* 34:245–268
- Eichhorn E, Flavier ME, Paje ML, Knepper TP (2001) Occurrence and fate of linear and branched alkylbenzenesulfonates and their metabolites in surface waters in the Philippines. *Sci Tot Environ* 269:75–85
- Eichhorn E, Knepper TP, Ventura F, Diaz A (2002) The behavior of polar aromatic sulfonates in two European waterworks. *Wat Res* 36:2179–2186
- EPA 1: <http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/dbp1.html>. Zugriff: 7. Januar 2010
- EPA 2: <http://www.epa.gov/safewater/disinfection/stage2/pdfs/guide.stage2.stateimplementationguide.pdf>. Zugriff: 7. Januar 2010
- EPA 3: http://www.epa.gov/safewater/methods/pdfs/met552_3.pdf. Zugriff: 7. Januar 2010
- European Standard EN 13130-10 (2001) Materials and articles in contact with foodstuffs, Part 10: Determination of acrylamide in food simulants. Brüssel, Belgium
- Fernandes C, Leite RS, Lanças FM (2007) Rapid determination of bisphosphonates by ion chromatography with indirect UV detection. *J Chromatogr Sci* 45:236–241
- Fischer K (1993a) Abiotische Transfer- und Transformationsprozesse der Phosphatersatzstoffe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Nitritotriessigsäure (NTA) in aquatischen systemen. *Heidelberger Geowiss Abh*, Bd 25
- Fischer K (1993b) Distribution and elimination of HEDP in aquatic test systems. *Wat Res* 27:485–493
- Fischer K (2007a) Umweltanalytik mit Ionenchromatografie: Status Quo und Zukunftsperspektiven. Teil I: Verfahrensgrundlagen, Umweltanalytik anorganischer Anionen. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 19:49–61
- Fischer K (2007b) Umweltanalytik mit Ionenchromatografie: Status Quo und Zukunftsperspektiven. Teil II: Kationen, Metall- und Metalloidspezies. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 19:243–254
- Geng ZM, Jiang R, Chem M (2008) Determination of acrylamide in starch-based foods by ion-exclusion liquid chromatography. *J Food Compos Anal* 21:178–182
- Gimeno RA, Beltrán JL, Marcé RM, Borrull F (2000) Determination of naphthalene-sulfonates in water by on-line ion-pair solid-phase extraction and ion-pair liquid chromatography with fast-scanning fluorescence detection. *J Chromatogr A* 890:289–294
- Guo ZX, Cai Q, Yu C, Yang Z (2003) Determination of bromate and bromoacetic acids in water by ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 18:1396–1399

- Guo ZX, Cai QT, Yang Z (2005) Determination of glyphosate and phosphate in water by ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *J Chromatogr A* 1100:160–167
- Guo ZX, Cai Q, Yang Z (2007) Ion chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of glyphosate, glufosinate, fosamine and ethephon at nanogram levels in water. *Rapid Commun Mass Spectrom* 21:1606–1612
- Haddad PR, Nesterenko PN, Buchberger W (2008) Recent developments and emerging directions in ion chromatography. *J Chromatogr A* 1184:456–473
- Holčápek M, Jandera P, Příklad J (1999) Analysis of sulphonated dyes and intermediates by electrospray mass spectrometry. *Dyes Pigments* 43:127–137
- Holčápek M, Jandera P, Zderadička P (2001) High performance liquid chromatography – mass spectrometric analysis of sulphonated dyes and intermediates. *J Chromatogr A* 926:175–186
- Ito K, Takayama Y, Ikedo M, Mori M, Taoda H, Xu Q, Hu WZ, Sunahara H, Hayashi T, Sato S, Hirokawa T, Tanaka K (2004) Determination of some aliphatic carboxylic acids in anaerobic digestion process waters by ion-exclusion chromatography with conductimetric detection on a weakly acidic cation-exchange resin column. *J Chromatogr A* 1039:141–145
- Jandera P (2007) Selection of separation conditions for HPLC and HPLC/MS of aromatic sulphonic acids and acid azo dyes. *J Liq Chromatogr Relat Technol* 30:2349–2367
- Jin M, Yang Y (2006) Simultaneous determination of 9 trace mono- and dichlorophenols in water by ion chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 566:193–199
- Jin M, Zhu Y (2006) Ion chromatography – atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the determination of trace chlorophenols in clam tissues. *J Chromatogr A* 1118:111–117
- Jin F, Hu J, Yang M, Jin X, He W, Han H (2006a) Determination of dialkyldimethylammonium chloride in drinking water by reversed-phase ion-pair chromatography – electrospray ionization mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1101:222–225
- Jin M, Yan Y, Chen X, Shi J (2006b) Simultaneous determination of 3 trace monochlorophenols in water by ion chromatography – atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Chin J Anal Chem* 34:1223–1226
- Johns C, Shellie RA, Pohl CA, Haddad PR (2009) Two-dimensional ion chromatography using tandem ion-exchange columns with gradient-pulse column switching. *J Chromatogr A* 1216:6931–6937
- Kemmi T, Kodama S, Yamamoto A, Inoue Y, Hayakawa K (2007) Determination of low-level ethylenediaminetetraacetic acid in water samples by ion chromatography with ultraviolet detection. *Chromatographia* 65:229–232
- Knepper TP, Bogenschütz G (2005) Determination of synthetic chelating agents in surface and waste water by ion chromatography – mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1085:240–246
- Knepper TP, Kruse M (2000) Investigations into the formation of sulfophenylcarboxylates (SPC) from linear alkylbenzenesulfonates (LAS) by liquid chromatography mass spectrometry. *Tens Surf Det* 37:41–47
- Knepper TP, Weil H (2001) Studie zum Eintrag synthetischer Komplexbildner und Substanzen mit komplexbildenden Eigenschaften in die Gewässer. *Wasser* 97:193–232
- Kovačević M, Gartner A, Novič M (2004) Determination of bisphosphonates by ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Chrom A* 1039:77–82
- Kuban P, Dasgupta PK (2004) Capillary ion chromatography. *J Sep Sci* 27:1441–1457
- Kurz J (2002) Optimierung der DIN 38413-8 (Bestimmung der gelösten Komplexbildner NTA, EDTA und DTPA mit der Flüssigchromatographie). In: Fischer K, Jensen D (Hrsg) Proceedings der 3. Fachtagung „Ionenanalyse mit modernen Trenntechniken“, Idstein, S 210–216
- Laine P, Matilainen R (2005) Simultaneous determination of DTPA, EDTA and NTA by UV-visible spectrometry and HPLC. *Anal Bioanal Chem* 382:1601–1609
- Lange FT, Merklinger M, Wenz M, Brauch H-J, Lehmann M, Pinter I (2005) Occurrence and solid-liquid partition of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 39:1523–1531
- Lara-Martín PA, Gómez-Parra A, González-Mazo E (2006) Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography – mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1137:188–197
- Liu Y, Mou S (2003) Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection. *J Chromatogr A* 997:225–235
- Liu Y, Mou S, Chen D (2004) Determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1039:89–95
- Lucena JJ (2006) Synthetic iron chelates to correct iron deficiency in plants. In: Barton LL, Abadia J (Hrsg) Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms. Springer, Dordrecht, S 103–128
- Magga Z, Tzovolou DN, Theodoropoulou MA, Dalkarani T, Pikios K, Tsakiroglou CD (2008) Soil column experiments used as a means to assess transport, sorption, and biodegradation of pesticides in groundwater. *J Environ Health B* 43:732–741
- Mak YL, Taniyasu S, Yeung LWY, Lu G, Jin L, Yang Y, Lam PKS, Kannan K, Yamashita N (2009) Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries. *Environ Sci Technol* 43:4824–4829
- Matthew J, McMillin R, Gandhi J, Nohsin S, Czyborra S (2009) Trace level haloacetic acids in drinking water by direct injection ion chromatography and single quadrupole mass spectrometry. *J Chromatogr Sci* 47:505–509
- Menzel CM, Lange FT, Käss W, Hötzl H (2002) Occurrence of naphthalenesulfonates and their condensates with formaldehyde in a landfill leachate and their transport behavior in groundwater of the Upper Rhine Valley, Germany. *Environ Geol* 41:731–741
- Metsärinne S, Rantanen P, Aksela R, Tuhkanen T (2004) Biological and photochemical degradation rates of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) in the absence and presence of Fe(III). *Chemosphere* 55:379–388
- Michulitz M, Küpper S, Pütz T, Lücke A (2003) Applikationen der Ionenchromatographie in der Umweltforschung. *GIT Labor-Fachz* 384–386
- Moret S, Sánchez JM, Salvadó V, Hidalgo M (2005) The evaluation of different sorbents for the preconcentration of phenoxyacetic acid herbicides and their metabolites from soils. *J Chromatogr A* 1099:55–63
- Moret S, Hidalgo M, Sánchez JM (2006) Development of an ion-pairing liquid chromatography method for the determination of phenoxyacetic herbicides and their main metabolites: application to the analysis of soil samples. *Chromatographia* 63:109–115
- Mori M, Tanaka K, Satori T, Ikedo M, Hu W, Itabashi H (2006) Influence of acidic eluent for retention behaviors of common anions and cations by ion-exclusion/cation-exchange chromatography on a weakly acidic cation-exchange resin in the H⁺-form. *J Chromatogr A* 1118:51–55
- Mrklas O, Chu A, Lunn S (2003) Determination of ethanolamine, ethylene glycol and triethylene glycol by ion chromatography for laboratory and field biodegradation studies. *J Environ Monit* 5:336–340
- Nowack B (2002) Environmental chemistry of aminopolycarboxylic chelating agents. *Environ Sci Technol* 36:4009–4016

- Nunez O, Moyano E, Galceran MT (2004) Time-of-flight high resolution versus triple quadrupole tandem mass spectrometry for the analysis of quaternary ammonium herbicides in drinking water. *Anal Chim Acta* 525:183–190
- Ó Riordáin C, Gillespie E, Connolly D, Nesterenko PN, Paul B (2007) Capillary ion chromatography of inorganic anions on octadecyl silica monolith modified with an amphoteric surfactant. *J Chromatogr A* 1142:185–193
- Pamme N, Steinbach K, Ensinger WJ, Schmidt TC (2002) Analysis of polynitrophenols and hexyl by liquid chromatography – mass spectrometry using atmospheric pressure ionisation methods and a volatile ion-pairing reagent. *J Chromatogr A* 943:47–54
- Paul B, Barron L (2004) Using ion chromatography to monitor haloacetic acids in drinking water: a review of current technologies. *J Chromatogr A* 1046:1–9
- Peeters M-C, Defloor I, Coosemans J, Delcour JA, Ooms L, Deliever R, De Vos D (2001) Simple ion chromatographic method for the determination of chlormequat residues in pears. *J Chromatogr A* 920:255–259
- Perez-Urquiza M, Prat MD, Beltrán JL (2000) Determination of sulphonated dyes by ion-interaction high performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 871:227–234
- Plum A, Rehorek A (2005) Strategies for continuous on-line high performance liquid chromatography coupled with diode array detection and electrospray tandem mass spectrometry for process monitoring of sulphonated azo dyes and their intermediates in anaerobic-aerobic bioreactors. *J Chromatogr A* 1084:119–133
- Plum A, Braun G, Rehorek A (2003) Process monitoring of anaerobic azo dye degradation by high-performance liquid chromatography–diode array detection continuously coupled to membrane filtration sampling modules. *J Chromatogr A* 987:395–402
- Pohl C, Rey M, Saini C (2009) Recent advances in the preparation of high performance polymeric monolithic materials for use in ion chromatography. Abstract 21st Int Ion Chromatogr Symp (IICS 2009), 21.–24. 9. 2009, Dublin, Irland, S 66
- Popp M, Hann S, Meutler A, Fürhacker M, Stinger G, Köllensperger G (2008) Determination of glyphosate coupled to inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry (HPIC-ICP-DRC-MS). *Anal Bioanal Chem* 391:695–699
- Quintana JB, Reemtsma T (2004) Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewaters by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 18:765–774
- Quintana JB, Reemtsma T (2007) Rapid and sensitive determination of ethylenediaminetetraacetic acid and diethylenetriaminepentaacetic acid in water samples by ion-pair reversed-phase liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1145:110–117
- Quintana JB, Rodil R, Reemtsma T (2006) Determination of phosphoric acid mono- and diesters in municipal wastewater by solid-phase extraction and ion-pair liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Anal Chem* 78:1644–1650
- Rademacher W (2001) Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways. *Ann Rev Plant Phys Plant Mol Biol* 51:501–531
- Rao RN, Venkateswarlu N, Khalid S, Narsimha R (2005) LC-PDA and LC-ESI-MS separation and determination of process-related substances arising from stilbene-type fluorescent whitening agents. Application to monitoring of their photodegradation products in industrial effluents and aqueous environmental systems. *J Sep Sci* 28:443–452
- Rao RN, Venkateswarlu N, Khalid S, Narsimha R, Sridhar S (2006) Use of solid-phase extraction, reverse osmosis and vacuum distillation for recovery of aromatic sulfonic acids from aquatic environment followed by their determination using liquid chromatography – electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1113:20–31
- Rehorek A, Plum A (2006) Online LC-MS-MS process monitoring for optimization of biological treatment of wastewater containing azo dye concentrates. *Anal Bioanal Chem* 384:1123–1128
- Rehorek A, Urbig K, Meurer R, Schäfer C, Plum A, Braun G (2002) Monitoring of azo dye degradation processes in a bioreactor by on-line high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 949:263–268
- Richardson DD, Sadi BBM, Caruso JA (2006) Reversed phase ion-pairing HPLC-ICP-MS for analysis of organophosphorous chemical warfare agent degradation products. *J Anal At Spectrom* 21:396–403
- Riediker S, Suter MJ-F, Giger W (2000) Benzene- and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfills. *Wat Res* 34:2069–2079
- Riu J, Gonzalez-Mazo E, Gomez-Parra A, Barceló D (1999) Determination of parts per trillion level of carboxylic degradation products of linear alkylbenzenesulfonates in coastal water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography/ion-spray/mass spectrometry using negative ion detection. *Chromatographia* 50:275–281
- Roehl R, Slingsby R, Avdalovic N, Jackson PE (2002) Applications of ion chromatography with electrospray mass spectrometric detection to the determination of environmental contaminants in water. *J Chromatogr A* 956:245–254
- Rokushika S, Qiu ZY, Sun LZ, Hatano H (1983) Microbore packed-column anion chromatography using an UV detector. *J Chromatogr* 280:69–76
- Ruckstuhl S, Suter MJ-F, Kohler H-PE, Giger W (2002) Leaching and primary biodegradation of sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates from concrete superplasticizers in groundwater affected by tunnel construction. *Environ Sci Technol* 36:3284–3289
- Ruckstuhl S, Suter MJ-F, Giger W (2003) Sorption and mass fluxes of sulfonated naphthalene formaldehyde condensates in aquifers. *J Contam Hydrol* 67:1–12
- Rueppel ML, Brightwell BB, Schaeffer J, Marvel JT (1977) Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *J Agric Food Chem* 25:517–528
- Ruiz-Calero V, Galceran MT (2005) Ion chromatographic separations of phosphorous species: a review. *Talanta* 66:376–410
- Saari-Nordhaus R, Anderson JM (2004) Alternative approach to enhancing cation selectivity in ion chromatography. *J Chromatogr A* 1039:123–127
- Sacher F, Raue B, Brauch H-J (2005) Analysis of iodinated X-ray contrast agents in water samples by ion chromatography and inductively-coupled plasma mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1085:117–123
- Sadi BBM, Vonderheide AP, Caruso JA (2004) Analysis of phosphorous herbicides by ion-pairing reversed-phase liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry with octopole reaction cell. *J Chromatogr A* 1050:95–101
- Sakalis A, Ansorgova D, Holčapek M, Jandera P, Voulgaropoulos A (2004) Analysis of sulphonated azo dyes and their degradation products in aqueous solutions treated with a new electrochemical method. *Intern J Environ Anal Chem* 84:875–888
- Sarzanini C, Bruzzoniti MC, Mentasti E (1999) Preconcentration and separation of haloacetic acids by ion chromatography. *J Chromatogr A* 850:197–211
- Sarzanini C, Bruzzoniti MC, Mentasti E (2000) Determination of epichlorohydrin by ion chromatography. *J Chromatogr A* 884:251–259
- Schmidt CK, Brauch H-J (2003) Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt. Veröffentlichungen TZW der DVGW, Bd 20, Karlsruhe
- Schmidt CK, Brauch H-J (2005) Analysis of aminopolycarboxylates and organophosphonates. In: Nowack B, VanBriesen JM (Hrsg)

- Biogeochemistry of Chelating Agents. ACS Symp Series 910, American Chemical Society, Washington, S 76–107
- Schmidt TC, Buethorn U, Steinbach K (2004) HPLC-MS investigations of acidic contaminants in ammunition wastes using volatile ion-pairing reagents (VIP-LC-MS). *Anal Bioanal Chem* 378:926–931
- Shellie RA, Tyrrell E, Pohl CA, Haddad PR (2008) Column selection for comprehensive multidimensional ion chromatography. *J Sep Sci* 31:3287–3296
- Shi H, Adams C (2009) Rapid IC-ICP/MS method for simultaneous analysis of iodoacetic acids, bromoacetic acids, bromate, and other halogenated compounds in water. *Talanta* 69:523–527
- Shpigun OA, Rodin I, Smolenkov A (2009) Hydrazines IC determination in environmental samples. Abstract 21st Int Ion Chromatogr Symp (IICS 2009), 21.–24.9.2009, Dublin, Irland, S 79
- Shu W-C, Ding W-H (2005) Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1088:218–223
- Simone Jr PS, Anderson GT, Emmert GL (2006) On-line monitoring of $\mu\text{g/L}$ levels of haloacetic acids using ion chromatography with post-column nicotinamide reaction and fluorescence detection. *Anal Chim Acta* 570:259–266
- Simone Jr PS, Ranaivo PL, Geme G, Brown MA, Emmert GL (2009) On-line monitoring of nine haloacetic acid species at the $\mu\text{g L}^{-1}$ level using post-column reaction-ion chromatography with nicotinamide fluorescence. *Anal Chim Acta* 654:133–140
- Slingsby R, Saini C, Pohl C (2009) The determination of haloacetic acids in real world samples using IC-ESI-MS/MS. *J Chromatogr Sci* 47:523–528
- Smolenkov AD, Krechetov PP, Pirogov AV, Koroleva TV, Bendryshev AA, Shpigun OA, Martynova MM (2005) Ion chromatography as a toll for the investigation of unsymmetrical hydrazine degradation in soils. *Int J Environ Anal Chem* 85:1089–1100
- Socher G, Nussbaum R, Rissler K, Lankmayr E (2001) Analysis of sulfonated compounds by reversed-phase ion-pair chromatography – mass spectrometry with on-line removal of non-volatile tetrabutyl ammonium ion-pairing agents. *Chromatographia* 54:65–70
- Stalikas CD, Konidari CN (2001) Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. *J Chromatogr A* 907:1–19
- Storm T (2002) Aromatische Sulfonate – Untersuchungen zum Stoffverhalten in Industrieabwasser und aquatischer Umwelt mit HPLC-MS. Dissertation, Fak III, TU Berlin
- Storm T, Reemtsma T, Jekel M (1999) Use of volatile amines as ion-pairing agents for the high performance liquid chromatographic – tandem mass spectrometric determination of aromatic sulfonates in industrial wastewater. *J Chromatogr A* 854:175–185
- Stüber M (2005) Vorkommen und Verhalten von Naphthalinsulfonaten in der biologischen Abwasserbehandlung. Dissertation, Fak III, TU Berlin
- Stüber M, Reemtsma T, Jekel M (2002) Bestimmung von Naphthalinsulfonsäuren in Gerbereiabwasser und deren Verhalten in einer Biomembrankläranlage. *Wasser* 98:133–144
- Taniyasu S, Kannan K, Yeung LWY, Kwok KY, Lam PKS, Yamashita N (2008) Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18). *Anal Chim Acta* 619:221–230
- Urbansky ET (2000) Techniques and methods for the determination of haloacetic acids in potable water. *J Environ Monit* 2:285–291
- Vaněrková D, Sakalis A, Holčápek M, Jandera P, Voulgaropoulos A (2006) Analysis of electrochemical degradation products of sulfonated azo dyes using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom* 20:2807–2815
- Wang F, Dicoski GW, Zhu Y, Haddad PR (2004a) Simultaneous determination of fluoroacetates, chloroacetates, and bromoacetates in soil samples by ion chromatography. *Austral J Chem* 57:1005–1010
- Wang F, Dicoski GW, Zhu Y, Haddad PR (2004b) Simultaneous determination of monofluoroacetate, difluoroacetate, and trifluoroacetate in environmental samples by ion chromatography. *J Chromatogr A* 1032:31–35
- Weiß J (1991) Ionenchromatographie, 2. Aufl. Weinheim, VCH
- Wolf C, Storm T, Lange FT, Reemtsma T, Brauch H-J, Eberle SH, Jekel M (2000) Analysis of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates by ion-pair chromatography and their quantitative determination from aqueous environmental samples. *Anal Chem* 72:5466–5472
- Xiao L, Ya-Li S, Wan W, Ya-Qi C, Shi-Fen M, Xiao-Jing D (2007) Determination of trace disinfection by-products dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in tap water by ion chromatography – electrospray – tandem mass spectrometry. *Chin J Anal Chem* 35:221–226
- Xing-Xue S, Ping G (2007) Determination of haloacetic acids in hospital effluent after chlorination by ion chromatography. *J Environ Sci* 19:885–891
- Zaffiro AD, Zimmerman M, Pepich BV, Jack RF, Pohl CA, Munch DJ (2009) Method 557: Determination of haloacetic acids, bromate, and Dalapon in drinking water by ion chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS). US-EPA, Cincinnati, Ohio
- Zhu Y, Wang MH, Du H, Wang F, Mou SF, Haddad PR (2002a) Organic analysis by ion chromatography. 1. Determination of aromatic amines and aromatic diisocyanates by cation-exchange chromatography with amperometric detection. *J Chromatogr A* 956:215–220
- Zhu Y, Wang MH, Mou SF (2002b) Determination of phenyl amines by gradient elution ion chromatography and direct current – amperometry detection. *Chin J Anal Chem* 30:774–778