

**Untersuchungen zum Abbau ausgewählter Reaktiv-
farbstoffhydrolysate mit Ozon: Charakterisierung der
Produkte durch LC-MS-Analyse**



Vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften) der
Bergischen Universität Wuppertal zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Marc Constapel

aus Wuppertal

2004

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Siegmund Gäß

an der Bergischen Universität Wuppertal
im Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)
Arbeitsgruppe Analytische Chemie

In der Zeit von November 2001 bis November 2004

Danke...

... meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Siegmär Gäb für die interessante Themenstellung, die stetige Unterstützung in Form von Diskussionen, Ideen und Hilfe bei Problemlösungen

... Herrn Prof. Dr. Joachim Marzinkowski für die Übernahme des Korreferates, die enge Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes OXITEX und die Beratung hinsichtlich textilchemischer Fragestellungen

... allen am Projekt OXITEX beteiligten Partnern für die sehr angenehme Zusammenarbeit

... der Firma DyStar für die Bereitstellung von Farbstoffen und Informationen

... der Abteilung BIS (Bayer Industry Services) für die hilfreichen fachkundigen Diskussionen sowie die Aufnahme von NMR- bzw. IC-MS-Messungen

... dem Arbeitskreis Analytische Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal für die kollegiale Unterstützung und die sehr gute Arbeitsatmosphäre

... Herrn Dr. Walter V. Turner für die kritische Durchsicht dieser Arbeit

... dem Ministerium für Umweltschutz, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen (MUNLV-NRW) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung

Meiner Familie gewidmet

तत्र निरतिशयं सर्वज्ञबीजम्

tatra niratīśayam sarvajña-bijam

In ihm ist das Wissen unendlich, in anderen ist nur ein Keim

Patanjali
(Yoga-Sutras I 25)

Inhaltsverzeichnis

Abstract

1	Einleitung.....	1
1.1	Textilabwasser	2
1.1.1	Behandlungsmethoden.....	3
1.1.2	Gesetzliche Grundlagen für die Reinigung von Abwässern der Textilindustrie (Anhang 38 der Abwasserverordnung).....	5
1.1.3	Verwendung als Prozesswasser durch gezielte oxidative Entfärbung.....	6
1.2	Reaktivfarbstoffe.....	7
1.2.1	Chromophore	9
1.2.2	Reaktivanker	10
1.2.3	Hydrolyse von Reaktivfarbstoffen.....	13
1.3	Entfärbungsverfahren.....	14
1.3.1	Fällung / Flockung	14
1.3.2	Biologische Verfahren	15
1.3.3	Chemische Oxidation.....	17
1.3.3.1	Wasserstoffperoxid	17
1.3.3.2	Peroxodisulfat	19
1.3.3.3	Ozon.....	20
1.4	Analytik von Reaktivfarbstoffen, Produkten der Hydrolyse und des oxidativen Abbaus	24
1.4.1	Flüssigchromatographie (LC).....	25
1.4.1.1	Ionenchromatographie (IC).....	27
1.4.1.2	Ionenpaarchromatographie (IPC).....	28
1.4.1.3	RP-Chromatographie	29
1.5	Kopplung von Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie (LC-MS).....	29
1.5.1	Interface	30
1.5.1.1	Elektrospray-Ionisation (ESI)	31
1.5.1.2	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI)	33
1.5.2	Anforderungen an die mobile Phase.....	33
1.5.3	Massenspektrometer	34
1.5.4	Möglichkeiten der LC-QTOF-Kopplung.....	35
1.5.4.1	MS-MS-Experimente.....	36
1.5.4.2	Bestimmung von Präzisionsmassen.....	37
1.6	Aufgabenstellung	39
2	Ergebnisse und Diskussion	40
2.1	Untersuchung einer möglichen Sekundärbelastung durch das Oxidationsverfahren.....	40
2.2	Auswahl und Hydrolyse der Reaktivfarbstoffe.....	40
2.2.1	Hydrolysebedingungen	43
2.2.2	Vergleich von Handelsware und Hydrolysat	44
2.3	Auswahl der chromatographischen Methode.....	49
2.3.1	Isolierung von Produkten durch präparative HPLC.....	51

2.4	Festphasenextraktion (SPE-Anreicherung).....	51
2.5	Ozonisierung der Hydrolysate	53
2.5.1	Zeitlicher Verlauf der Entfärbung.....	54
2.5.2	Charakterisierung der mittelpolaren Abbauprodukte.....	56
2.5.2.1	LC-QTOF im ESI-negativ-Modus.....	56
2.5.2.2	LC-QTOF im ESI-positiv-Modus.....	62
2.5.2.3	LC-QTOF im APCI-negativ-Modus.....	63
2.5.2.4	LC-QTOF im APCI-positiv-Modus.....	66
2.5.2.5	Vergleich der Ionisationstechniken.....	68
2.5.2.6	Strukturbestimmung auf der Grundlage von Präzisionsmassen	70
2.5.2.7	Strukturbestimmung auf der Grundlage von NMR-Daten.....	74
2.5.3	Charakterisierung der polaren Abbauprodukte mit IC-MS	77
2.6	Kinetik des Abbaus	80
2.7	Typische Abbaureaktionen	85
2.8	Abbauschema	90
2.9	Untersuchung eines Modellabwassers nach Ozonbehandlung	93
2.10	Untersuchung eines Färbereiabwasser nach Ozonbehandlung.....	96
3	Zusammenfassung	99
4	Anhang.....	102
4.1	Ergänzende Tabellen und Abbildungen.....	102
4.1.1	Marine C	102
4.1.2	Gelb D.....	112
4.1.3	Blau E.....	116
4.1.4	Rot F.....	123
4.2	Abbildungsverzeichnis.....	134
4.3	Tabellenverzeichnis	137
4.4	Geräteliste	139
4.5	Literaturverzeichnis	140

Abstract

The percentage of cotton textiles being produced in recent years has remained high, making reactive dyes one of the most important groups of dyes for the textile industry. Dye hydrolysates impair the otherwise good wet fastness of the reactive dyes. Hence, they must be washed out in a complex process that requires large amounts of water, energy and time. The intense colour of the wastewater thus obtained hinders both recycling and feeding the wastewater directly into the sewage plant (ref. Appendix 38 of the German wastewater regulations). However, if the dye wastewater could be sufficiently decolourised, it would be possible to reuse it, e.g. in the washing processes for textile refining. With such a closed water cycle, the chemicals, energy and time required for the decolourisation could be reduced.

The present work describes the degradation of selected reactive-dye hydrolysates with ozone. The choice of the reactive dyes, which had representative chromophores and anchor groups, was made in cooperation with the firm DyStar. The dyes were provided at the beginning of the work in the form of commercial products, along with information about the adjuvants these contained. The oxidative degradation and the intermediate and final products thereby formed were extensively studied for four dyes, designated as Marine C, Gelb D, Blau E and Rot F.

Since the dyes are found in the wastewater as hydrolysates, procedures for hydrolysis were worked out first. It was possible to hydrolyse the reactive anchor groups gently, by processes similar to those used for dyeing, without changing or destroying the chromophore.

The ozonisation of the hydrolysates was carried out in a bubble-column reactor. The numerous intermediate products were present only in low, stationary concentrations. For better study of these, they were first enriched by SPE, which separated polar from moderately polar degradation products. The main components of the moderately polar fraction could be characterised and partly quantified by RP chromatography with UV/VIS-diode-array or mass spectrometry (LC-QTOF with ESI/APCI) for detection. Plausible structures could be proposed from precision masses, which in most cases could be determined with a deviation of ≤ 5 ppm from the theoretical value. The structures were confirmed wherever possible by ^1H and ^{13}C -NMR analysis of the isolated degradation products (preparative HPLC). The fraction with polar products, consisting largely of small organic and inorganic anions, was identified and quantified with IC-MS.

The ozonisation of hydrolysates leads to intermediate products with low stationary concentrations; only in exceptional cases is the further reaction of an intermediate product significantly slower than the degradation of the hydrolysate. Once the absorbance of the solution was lower than the limiting values set by Appendix 38 [7 m^{-1} ($\lambda = 436\text{ nm}$), 5 m^{-1} ($\lambda = 525\text{ nm}$) and 3 m^{-1} ($\lambda = 620\text{ nm}$)], the hydrolysates were no longer detectable; this corresponds to complete degradation. The moderately polar intermediates could also no longer be detected; what was left was mainly very polar products of low molecular weight (to a considerable extent mineralisation products like sulphate, nitrate or chloride).

The disappearance of dye hydrolysate was examined kinetically (DAD and TIC measurements). After an equilibration phase, a constant ozone concentration in the bubble reactor could be assumed. The plot of $\ln([\text{H}]_t/[\text{H}]_0)$ against time results in a straight line whose slope corresponds to the pseudo-first-order rate constant k' . This proves that the concentra-

tion of the degrading species ozone remains constant during the reaction (in case two or more degrading species are involved, e. g. O_3 , OH^\bullet , etc., all their concentrations must be constant). The equilibrium concentration of ozone in the reaction mixture can be calculated from the Henry constant and can then be used with k' to determine the bimolecular reaction-rate constant. The value $k_{Hydrolysat+Ozone} = 2.61 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ obtained for the Gelb D hydrolysate is in good agreement with data in the literature for structurally related substances. The course of the oxidation of dye hydrolysate was studied with the above-mentioned structural-analysis methods. The redox potential of ozone (depending on the pH value of the solution) is sufficient to oxidise chloride to chlorine or hypochlorite; hence, it was important first of all to find out whether oxidation in the presence of chloride (present in all dyeing baths or wash waters) would lead to a secondary contamination by the formation of aromatic chlorides. For this purpose, 1-naphthol was employed as a model substance. In the pH-range analysed (pH 2 - 11), no organic chlorides could be detected among the oxidation products.

The structures of the intermediate products, as determined by MS and NMR, allow the following generalisations about the degradation pathway:

- Loss of the azo bridge and introduction of OH groups in the corresponding positions
- Loss of sulphate esters and sulphonic acid groups
- Cleavage of hydroxyethyl groups
- Formation of azoxybenzenes

RP-HPLC-MS performs sufficiently well to detect the presence of hydrolysate in complex dye mixtures (waste water from trichromie-dyeing, real waste water from the dye industry). To a large extent it can also detect the products formed by the ozone treatment of this wastewater and assign them to the dyes initially present.

If the residual bath liquor and the coloured wash water from the dye industry are combined and oxidatively decolourised with ozone, the analytical methods described above can confirm the extent of the degradation and make economical recycling possible.

1 Einleitung

Die Textilveredlung zählt zu den abwasserintensivsten Industriebranchen. Pro Tonne veredelten Textils werden 30 bis 350 Tonnen Wasser benötigt. Schätzungsweise 90 % des eingesetzten Wassers fällt dabei als Abwasser an.^[1] Allein in Deutschland liegt die jährliche Gesamtabwasserbelastung der Textilfärbereien bei etwa 80 Millionen Kubikmetern.^[2] Die Abwässer weisen i. d. R. eine sehr hohe Restfärbigkeit auf. Hierbei handelt es sich nicht ausschließlich um ein ästhetisches Problem, da in die aquatische Umwelt eingebrachte Farbstoffhydrolysate einerseits toxisch wirken können und andererseits Sonnenlicht absorbieren. Die Folge ist eine Erwärmung des Gewässers, die zu Sauerstoffmangel und letztendlich zu einer nachhaltigen Schädigung führen kann.^[3]

Die weltweit in sehr großen Mengen eingesetzten Reaktivfarbstoffe (1993: 336.000 to)^[4] binden während des Färbeprozesses kovalent an die Faser (siehe Kapitel 1.2). Der Aufziehgrad wird mit 50-95 % angegeben.^[5,6] Durch die feste Bindung werden hohe Wasch- und Lichtechtheiten erzielt. Neben der gewünschten Reaktion des Farbstoffes mit der Faser kommt es aber auch durch die Reaktion mit Wasser zur Bildung eines Hydrolysats (siehe Kapitel 1.2.3), welches für den weiteren Färbeprozess unbrauchbar ist und mit dem Abwasser oder als Konzentrat entsorgt werden muss. Hier ergibt sich das Problem, dass diese Hydrolysate in kommunalen Kläranlagen nicht oder nur zu einem geringen Teil abgebaut werden.^[7,8]

Mit dem Anhang 38 der Abwasserverordnung (gilt für Textilhersteller und Textilveredler, siehe Kapitel 1.1.2) werden strengere Anforderungen an die Einleitung von farbigem Abwasser gestellt. Zudem werden von den Textilveredlungsbetrieben Maßnahmen zur Wassereinsparung und zur Abwasserreduzierung gefordert. Im Sinne des Anhangs 38 bietet sich deshalb eine prozessnahe Entfärbung im Teilstrom als effektive Abwasserbehandlungsmethode an, die den direkten Einsatz des entfärbten Abwassers als Recyclingwasser zum Ziel hat.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Entfärbung. Man unterscheidet zwischen biologischen und chemisch/physikalischen Verfahren (siehe Kapitel 1.3). In der Praxis finden auch kombinierte Verfahren Anwendung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ozonisierung von Reaktivfarbstoffen im Hinblick auf die Wirksamkeit der Entfärbung und die dabei entstehenden Abbauprodukte untersucht.

1.1 Textilabwasser

Abwässer aus der Textilfärberei sind in der Regel mit einer mehr oder weniger hohen Farbigkeit belastet. Dazu kommen andere Inhaltsstoffe, die je nach angewendetem Verfahren bzw. verwendeten Textilmaterials stark variieren können (siehe Tabelle 1.1).^[9] Da zudem die Textilfärbereien oft aus klein- und mittelständischen Betrieben bestehen, deren Produktion sich durch schnelle Wechsel der zu veredelnden Ware auszeichnen, ist davon auszugehen, dass zeitliche Schwankungen der Zusammensetzung des Abwassers vorliegen.^[2] Die Reinigung derart inhomogener Abwässer gestaltet sich schwierig. Als besonders problematisch gelten Abwässer, in denen Reaktivfarbstoffe enthalten sind, da diese in modernen Kläranlagen nicht aus dem Wasser entfernt werden.^[10] Verantwortlich dafür ist zum einen die große chemische Stabilität dieser Farbstoffe, die einen mikrobiellen Abbau erschwert und zum anderen die hohe Wasserlöslichkeit, die eine Adsorption des Hydrolysats an den Belebtschlammflocken im Klärbecken verhindert.

Textilhilfsmittel	Ausziehverfahren	KKV-Verfahren	Druckverfahren
Netzmittel	X	X	
Komplexiermittel	X	X	X
Entschäumer	X		
Dispergiermittel	X	X	X
Lauffaltenverhüter	X		
Elektrolyte	X		
Harnstoff			X
Wasserglas		X	
Verdicker			X
Natronlauge	X	X	

Tabelle 1.1: Einsatz von Textilhilfsmitteln in der Textilfärberei

Reaktivfarbstoffe sind synthetisch hergestellte Verbindungen, die in der Natur nicht vorkommen. Der Metabolismus von Reaktivfarbstoffhydrolysaten in der aquatischen Umwelt ist bislang weitgehend unbekannt. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Farbstoffe bzw. deren Metabolite über Kleinstlebewesen in die Nahrungskette gelangen und dort entsprechenden Stoffwechselforgängen unterliegen. Daten bezüglich der Persistenz bzw. der Toxizität von Metaboliten stehen kaum zur Verfügung

Ein weiterer Grund Farbstoffhydrolysate von natürlichen Gewässern fernzuhalten, ist das gestiegene Umweltbewusstsein der Bevölkerung. Farbige Bach- oder Flussläufe passen nicht in das Bild einer intakten Umwelt.

1.1.1 Behandlungsmethoden

Die Reinigung bzw. Aufbereitung von Abwasser aus der Textilfärberei ist problematisch, da die Zusammensetzung dieser Abwässer komplex ist und starken Schwankungen hinsichtlich der Inhaltsstoffe und der Konzentrationen unterliegt (siehe Kapitel 1.1). Besonderes Augenmerk gilt der Entfernung von Farbstoffen aus dem Wasser, da in erster Linie die Farbigkeit einer Wiederverwertung des Abwassers als Prozesswasser (z. B. Waschwasser) im Weg steht.

Generell wird unterschieden zwischen (sehr stark gefärbten) Farbstoffkonzentraten und „normal gefärbtem“ Abwasser.^[11] Reaktivfarbstoffhaltige Konzentrate fallen beim Drucken als Restdruckpaste sowie beim Foulardverfahren als Restklotzflotte an. Normal gefärbtes Abwasser entsteht in weitaus größeren Mengen als die Konzentrate, z. B. bei Waschprozessen. Die Farbigkeit des normal gefärbten Abwassers ist immer noch sehr hoch (0,1 bis 1 g/l Farbstoffhydrolysat).

Eine Liste möglicher Behandlungsmethoden zur Elimination von Farbstoffen aus dem Abwasser von G. Schulz, H. Herlinger und F.U. Gähr ist in Tabelle 1.2 angegeben.^[12]

In Deutschland werden Abwässer, die Reaktivfarbstoffhydrolysate enthalten, überwiegend mittels Fällung / Flockung behandelt. Dieses Verfahren ist zwar geeignet, die Farbigkeit des Abwassers zu reduzieren, stellt aber keinen echten Abbau der Farbstoffe dar. Es fallen Schlämme an, die entweder als überwachungspflichtiger Sondermüll entsorgt werden müssen, oder in kommunalen Kläranlagen mit dem Belebtschlamm in den Faulturm gelangen (siehe Kapitel 1.3.2).

Der gezielte Eintrag von Reaktivfarbstoffkonzentraten in kommunale Faultürme wird derzeit von D. Bock und U. Rott untersucht.^[13] Man erhofft sich, dass die unter anaeroben Bedingungen ablaufende Co-Fermentation der hochbelasteten Konzentrate zu einem echten Abbau der Farbstoffhydrolysate führt. Erste Ergebnisse in Versuchsreaktoren zeigen, eine erhöhte Produktion von Faulgasen/Methan und eine Abnahme der Farbigkeit, was auf einen Abbau der Farbstoffmoleküle hindeutet. Die Identifizierung der Abbauprodukte in

der sehr komplexen Matrix war bisher nicht möglich. In Nitrifikationshemmtests zeigte sich aber das geringe toxische Potential für die Faulturbio­logie.

Abbau	Adsorption	Fällung / Flockung	Ionenaustausch
Trägerbiologie	Aktivkohle	quart. Ammonium-	kation. Cellulose
Schilfbio­logie	Kokskohle	verbindungen	Polyamid-6,6-Gele
Abwasserlandbehandlung	Torf	Polyethylenimin	macroeticulare Ionen-
Katox	Holz	Eisen / Kalk	austauscher
reduktiver Abbau	Cellulose	Kationentenside	
oxidativer Abbau	Alaun, Lignin		
Ultraschall ^[14]	Silicagel		
	Chitin		
	modifiziertes Guaran		
	Carbonisierte Wolle		
	Aluminiumoxid		
	Curcubituril		

Tabelle 1.2: Möglichkeiten zur Entfärbung von Farbstoffen aus Textilabwasser^[12]

Im Vergleich zur chemischen Industrie, die in den letzten Jahrzehnten große Anstren­gungen zur Klärung ihrer Abwässer unternommen hat, ist das Verhältnis von Textilvered­lungsbetrieben, die ihr Abwasser in eigenen Kläranlagen behandeln, zu denen, die es nicht behandeln, als unbefriedigend anzusehen. 1994 wurden in Deutschland lediglich in 12 von 150 Betrieben farbige Abwässer in betriebseigenen Kläranlagen behandelt (nicht Fäl­lung/Flockung).^[15,16] Der Grund dafür ist unter anderem in dem Kostendruck zu sehen, dem die Textilveredlungsbetriebe ausgesetzt sind. Starke Marktkonkurrenz durch ausländi­sche Textilfärbereien sowie eine in den letzten Jahren relativ schwache konjunkturelle Marktlage sind mitverantwortlich dafür, dass von 1970 bis 1998 in Deutschland die Zahl der Beschäftigten in diesem Bereich von 58600 auf 15900 abgenommen hat.^[16,17]

1.1.2 Gesetzliche Grundlagen für die Reinigung von Abwässern der Textilindustrie (Anhang 38 der Abwasserverordnung)

Die bundesdeutschen Gesetze zum Wasserhaushalt müssen im Einklang mit den übergeordneten EU-Verordnungen bzw. EU-Richtlinien stehen. Sie werden in Form von Bundesrahmengesetzen umgesetzt, die durch die für den Wasserhaushalt zuständigen Länder gesetzlich zu regeln sind. Die Ländergesetze sind zwar überwiegend einheitlich aufgebaut, unterscheiden sich aber entsprechend den regionalen Erfordernissen. Nachrangige Rechtsverordnungen dienen zur Konkretisierung der in den Gesetzen häufig nur allgemein formulierten Regelungen.

Das Wasserhaushaltsgesetz der BRD bildet die Grundlage der Rahmenabwasserverordnung. Dieser Abwasserverordnung sind mehr als 50 branchenspezifische Anhänge zugeordnet. Die je nach Herkunftsbereich eingeteilten Anhänge sind für typische Industriezweige ausgelegt und geben Vorschriften bzw. Grenzwerte zum Vermeiden/Einleiten von Abwasser an.

Der Anhang 38 der Abwasserverordnung wurde erstmalig am 5. September 1984 erlassen^[18] und liegt derzeit in der gültigen Fassung vom 20. September 2001 vor.^[19] Er gilt für die Textilherstellung und die Textilveredlung.

Der Anhang ist in sechs Abschnitte unterteilt (A-F). In den allgemeinen Anforderungen wird darauf hingewiesen, dass die Schadstofffracht durch produktions- bzw. prozessintegrierte Maßnahmen so gering wie möglich zu halten ist.^[20] Bei Restfarbklotzflotten und Restdruckpasten sind die Textilbetriebe dazu verpflichtet, den Anfall soweit wie möglich zu vermeiden und die unvermeidbaren Konzentrate getrennt zu sammeln und zu entsorgen. Eine Wiederverwendung von (gereinigtem) Abwasser soll ausdrücklich angestrebt werden (siehe Kap. 1.1.3). Ist eine Wiederverwendung der zuvor genannten Konzentrate nicht möglich, muss durch ein Verfahren eine mindestens 95 %-ige Entfärbung erfolgen, bevor eine Einleitung zulässig ist.

Die Anforderungen an die Einleitung von Abwasser (Abschnitt C) geben verschiedene Grenzwerte vor (z. B. CSB, BSB₅). Für Textilfärbereien stellt hier sicherlich der Grenzwert „Farbigkeit“ das größte Problem dar. Gemessen wird die Färbung als Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK [m^{-1}]), der bei drei Wellenlängen in einer qualifizierten Stichprobe oder in einer 2-Stunden-Mischprobe zu bestimmen ist (siehe Tabelle 1.3).^[21]

SAK	Farbe	Grenzwert
436 nm	Gelb	7 m ⁻¹
525 nm	Rot	5 m ⁻¹
620 nm	Blau	3 m ⁻¹

Tabelle 1.3: Grenzwerte des Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) zur Einleitung von Abwasser

Für eine übersichtlichere Diskussion unterschiedlicher Entfärbeverfahren und -bedingungen werden die drei Durchsichtigkeitsfarbzahlen nach einem Vorschlag des Institutes für Bioverfahrenstechnik der TU Braunschweig in der sogenannten gewichteten Farbzahl zusammengefasst, die sich folgendermaßen zusammensetzt.^[22]

$$\text{gew. Farbzahl} = \frac{SAK_{436nm}^2 + SAK_{525nm}^2 + SAK_{620nm}^2}{SAK_{436nm} + SAK_{525nm} + SAK_{620nm}}$$

Bei Zugrundlegen der spektralen Absorptionskoeffizienten 7, 5, 3 m⁻¹ ergibt sich eine gewichtete Farbzahl von 5,5 m⁻¹.

Die Oxidation wurde gezielt nur bis zur Entfärbung durchgeführt, da ein prozessnaher Wiedereinsatz des behandelten Abwassers erfolgen soll und daher keine hohe Wasserreinheit erforderlich ist.

1.1.3 Verwendung als Prozesswasser durch gezielte oxidative Entfärbung

Die Forderungen des Anhangs 38 nach prozess- und produktionsintegrierten Maßnahmen stellen nicht die einzige Motivation dar, Wasserkreisläufe zu schließen. Ebenso sind Kostenbetrachtungen und der Schutz von Gewässern (Imagegewinn für das Unternehmen) Anlass innerbetrieblicher Maßnahmen. Kosten können eingespart werden, indem durch ein Wasserrecycling weniger Frischwasser eingekauft bzw. weniger Gebühren für die Einleitung von Abwasser entrichtet werden müssen. Demgegenüber stehen Investitions-, Betriebs- und Personalkosten, die in Wirtschaftlichkeitsberechnungen einfließen.

Einem Recycling von Abwasser aus der Textilveredlung steht in erster Linie die Farbigkeit entgegen. Der erneute Einsatz von entfärbtem Brauchwasser ist aber in verschiedenen innerbetrieblichen Prozessen möglich. Berechnungen und Praxisuntersuchungen belegen die Wirtschaftlichkeit der oxidativen Entfärbung von Waschwasser, das anschließend erneut für Waschwasser genutzt wird.^[23]

1.2 Reaktivfarbstoffe

In der Textilfärberei unterteilt man die Farbstoffe nach verschiedenen Gesichtspunkten. Die Unterteilung in *Applikationsklassen* erfolgt im Hinblick auf den Verwendungszweck, der die technischen Erfordernisse des Färbeprozesses sowie das Bindevermögen des Farbstoffes zur Faser in den Vordergrund stellt. Die Einteilung in *Chromophorklassen* erfolgt anhand des farbgebenden chromophoren-Systems (siehe Kapitel 1.3). In Tabelle 1.4 ist dargestellt welcher Fasertyp vorzugsweise mit welcher Applikationsklasse gefärbt wird.^[24]

Die Gesamtproduktion von organischen Farbstoffen betrug 1987 in Deutschland 156.000 Tonnen.^[25,26] Schätzungsweise 15 % dieser Menge geht während der Synthese, der Aufarbeitung und insbesondere beim Färbeprozess mit dem Prozesswasser verloren.^[27,28]

Die Klasse der Reaktivfarbstoffe wurde erstmals 1956 von der Firma ICI zum Färben von Baumwolle eingeführt. Bereits im Jahr 1988 betrug die weltweite Produktionsmenge dieser Farbstoffe 69.000 Tonnen.^[29] In Deutschland lag der Anteil von Reaktivfarbstoffen 1996 bei fast 50 % (siehe Tabelle 1.5).^[30] Dies verdeutlicht den hohen Stellenwert dieser Farbstoffklasse.

Der schematische Aufbau eines Reaktivfarbstoffes ist in Abbildung 1.3 dargestellt.^[26] Die Löslichkeit der Farbstoffe muss sehr hoch, damit diese bei dem Färbeprozess gut in die Fasern hineindiffundieren können. Deshalb sind i. d. R. mehrere Sulfonsäuregruppen in der Farbstoffstruktur enthalten. Das farbgebende Chromophor kann aus verschiedenen chemischen Strukturen bestehen (siehe Kapitel 1.2.1). Es ist über ein Brückenglied mit der Reaktivgruppe verknüpft. Durch die Reaktivgruppe wird der Farbstoff kovalent mit der Textilfaser verbunden. In der Reaktivgruppe ist eine Abgangsgruppe enthalten, die zum Teil die Reaktivität bestimmt (siehe Kapitel 1.2.2).^[24]

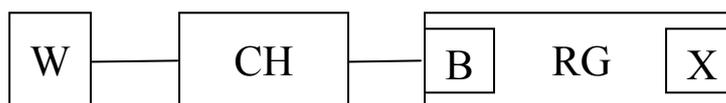
	Polyester	Acetat	Poly-arylnitril	Polyamid	Seide	Wolle	Cellulose
Dispersionsfarbstoffe	XXX	XXX	XX	XX			
Basische Farbstoffe		m.	XXX	XX	h.	h.	h.
Säurefarbstoffe			m.	XXX	XXX	XXX	
Beizenfarbstoffe					m.	XXX	h.
Reaktivfarbstoffe				m.	XX	XX	XXX
Direktfarbstoffe				XX	XX	d.	XXX
Küpenfarbstoffe	m.		m.	m.	m.	m., h.	XXX
Entwicklungsfarbstoffe	XXX		m.	m.	m.		XXX

XXX = sehr häufig; XX = häufig; d. = überwiegend im textilen Druck;
h. = historisch interessante Anwendung; m. = prinzipiell möglich, aber technisch uninteressant

Tabelle 1.4: Einsatz von Applikationsklassen bei unterschiedlichen Fasertypen^[24]

Applikationsklasse	Jahresverbrauch [t/a]	Nicht fixierter Anteil [%]	Löslichkeit in Wasser
Direkt- oder Substantivfarbstoffe	1200	4 – 36	löslich
Küpenfarbstoffe	770	5 – 25	unlöslich
Reaktivfarbstoffe	4860	5 – 45	löslich
Säurefarbstoffe	370	2 – 15	löslich
Metallkomplexfarbstoffe	320	2 – 18	löslich
Kationische (basische) Farbstoffe	240	1 – 4	löslich
Dispersionsfarbstoffe	1070	1 – 12	dispers
Pigmente	510	-	unlöslich
übrige	750	-	-

Tabelle 1.5: Einsatz von Textilfarbstoffen in der deutschen Textilveredlungsindustrie im Jahre 1996 sowie durchschnittliche Werte für nicht fixierte Farbstoffanteile und ihre Löslichkeit in Wasser^[30]

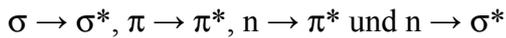


- W: Gruppen, die die Wasserlöslichkeit erhöhen (meist SO_3^- -Gruppen)
 CH: Chromophor
 B: Brückenglied / Spacer (z. B. NH)
 RG: Reaktivankergruppe (auch mehrere in einer Verbindung möglich)
 X: nukleophile Abgangsgruppe (SO_4^{2-} , Cl⁻, F⁻, ...)

Abbildung 1.3 schematischer Aufbau eines Reaktivfarbstoffes

1.2.1 Chromophore

Als Chromophore (griechisch „Farbträger“) bezeichnet man Strukturelemente innerhalb eines Moleküls, die Licht im sichtbaren und nahen UV Bereich absorbieren. Bei diesen Prozessen werden Elektronen aus σ -, π - oder n-Orbitale durch die Photoneneinstrahlung in leere bzw. antibindende σ^* - und π^* -Orbitale angehoben. Folgende Elektronenübergänge sind (abhängig von der Wellenlänge) wahrscheinlich:^[31]



Die Lichtquanten werden bei einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang über einen relativ breiten Energiebereich absorbiert, da zusätzlich höhere Rotations- und Vibrationszustände angeregt sind. Deshalb werden auch keine scharfen Linienspektren beobachtet, sondern breite Absorptionsbanden. Sind die Absorptionsbanden relativ schmal so ergeben sich leuchtende Farben. Stumpfe Farbtöne erhält man dagegen bei sehr breiten Banden.

Die Farbe, die gesehen wird entspricht der Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes (vgl. *Farbenkreis von Ostwald*). Das Chromophor muss so aufgebaut sein, dass die Energiedifferenz des elektronischen Überganges $\Delta E = E_1 - E_0$ mit der Energie des zu absorbierenden Photons $E = hc/\lambda$ übereinstimmt.

In organischen Farbstoffmolekülen besteht das Chromophor meistens aus ausgedehnten konjugierten π -Systemen. Bei Reaktivfarbstoffen werden vorwiegend relativ kleine Chromophore verwendet, welche infolge schmaler und steiler Absorptionsbanden klare und brillante Farbtöne liefern.^[24] Typische Chromophore bei Textilfarbstoffen sind Azo-, Anthrachinon- oder Phthalocyaninstrukturen. Aus Tabelle 1.6 geht hervor, wie häufig in der Textilfärberei die verschiedenen Chromophore Bestandteil der unterschiedlichen Applikationsklassen sind.

Die Messung der Farbigekeit (Wellenlänge, Intensität) ist mit einfachen UV/VIS-Spektrometern möglich. Zugrunde liegt das Lambert-Beersche-Gesetz:

$$E = \epsilon cd = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

- E : Extinktion
- ϵ : Extinktionskoeffizient
- c : Schichtdicke
- I_0 : Intensität des eintretenden Lichtes
- I : Intensität des austretenden Lichtes

Infolge von äußeren Einflüssen oder durch Veränderungen des Chromophors kann sich das Absorptionsmaximum einer Bande bzgl. der Wellenlänge (λ) oder der Intensität (I) verschieben (siehe Tabelle 1.7).

Applikationsklassen	Chromophorklassen						
	Azo	Chinon	Metallkomplex	Merochinoide	Indigoide	Poly-methin	Nitro
Dispersionsfarbstoffe	XXX	XXX				X ³⁾	X
Basische Farbstoffe	XX	XX	X	XXX		X	
Säurefarbstoffe	XXX	XX	XXX	XX		X	X
Beizenfarbstoffe	XXX	XX		XX			
Reaktivfarbstoffe	XXX	XX	XX				
Direktfarbstoffe	XXX	X	XX	X			
Küpenfarbstoffe		XXX			XX		
Entwicklungsfarbstoffe	XXX		X ¹⁾	X ²⁾			

XXX = sehr häufig; XX = häufig; X = empfehlenswert; d. = überwiegend im textilen Druck;
¹⁾ Phthalogene; ²⁾ Anilinschwarz; ³⁾ Neutrocyanine

Tabelle 1.6: Aufschlüsselung der Applikationsklassen nach Chromophorklassen^[24]

Effekt	Veränderung
bathochrom	Verschiebung zu größerem λ
hypsochrom	Verschiebung zu kleineren λ
hyperchrom	Intensitätserhöhung
hypochrom	Intensitätserniedrigung

Tabelle 1.7: Änderung des Absorptionsmaximums

1.2.2 Reaktivanker

Die Fixierung des Farbstoffes an der Faser erfolgt mit Hilfe des Reaktivankers. Es ist erwünscht, dass die Bindung Farbstoff-Faser möglichst fest ist. Je fester der Farbstoff an der Faser gebunden ist, desto bessere Wasch- bzw. Lichtechtheiten sind zu erwarten. Bei den Reaktivfarbstoffen bilden sich während des Färbens kovalente Bindungen aus, die den Farbstoff sehr fest an der Faser binden. Andere Applikationsklassen wie z. B. die Direkt-

farbstoffe binden nur infolge von van der Waals Kräften an der Faser und sind bedingt durch die schwächere Bindung wesentlich leichter wieder von der Faser zu lösen. Deshalb dürfen Textilien, die mit Direktfarbstoffen gefärbt wurden, i. d. R. nur bis maximal 40°C gewaschen werden. Bei Färbungen mit Reaktivfarbstoffen sind dagegen oftmals Waschetemperaturen bis 95°C erlaubt.

Aus den zuvor genannten Vorteilen gegenüber anderen Applikationsklassen und der allgemein guten Applizierbarkeit der Reaktivfarbstoffe in technischen Prozessen wird ersichtlich, warum diese Farbstoffe derzeit immer noch in sehr großen Mengen erfolgreich eingesetzt werden.

Bis heute sind aus patentrechtlichen Gründen eine Vielzahl von Reaktivgruppen von den Farbstoffherstellern entwickelt worden. Ein derzeitiger Trend besteht darin, Reaktivfarbstoffe mit mehreren Ankergruppen zu entwickeln (Mehrfachverankerung). Beispielhaft sind in Abbildung 1.1 einige Reaktivanker abgebildet.

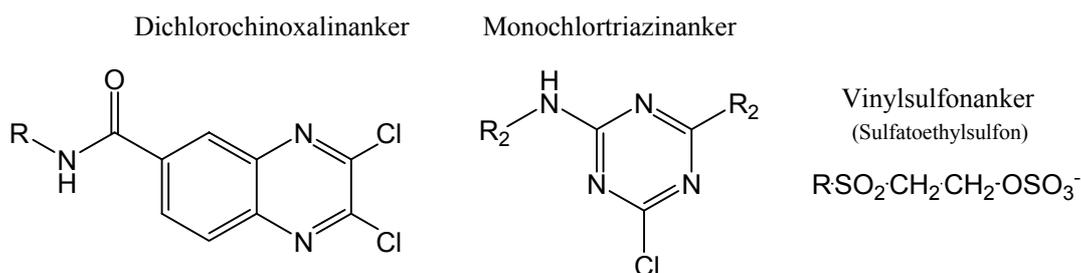


Abbildung 1.1: typische Reaktivanker

In der Praxis werden häufig Vinylsulfon- und Triazinanker eingesetzt.^[32,33] Die basenkatalysierte Reaktion der Vinylsulfonanker führt in einem ersten Eliminierungsschritt zum reaktiven Vinylsulfon, welches anschließend nach dem Prinzip einer Michael-Addition mit der Hydroxy- oder Aminogruppe der Faser reagieren kann (siehe Abbildung 1.2). Vinylsulfonanker zählen zu den *Warmfärbern*, die bei Temperaturen von 50-60°C und einem relativ geringen pH-Wert von 10-11 reagieren. Ein Beispiel für *Kaltfärber* sind Dichlorotriazine.

Der Reaktionsverlauf von Triazinankern mit Cellulose ist in Abbildung 1.3 dargestellt. In einer heteroaromatischen Substitution erfolgt ein nukleophiler Angriff der Hydroxylgruppe der Cellulose auf das zur Abgangsgruppe benachbarte Kohlenstoffatom des Triazinankers. Die Substitution wird erleichtert durch elektronenziehende Atome in Nähe des Kohlenstoffatoms.

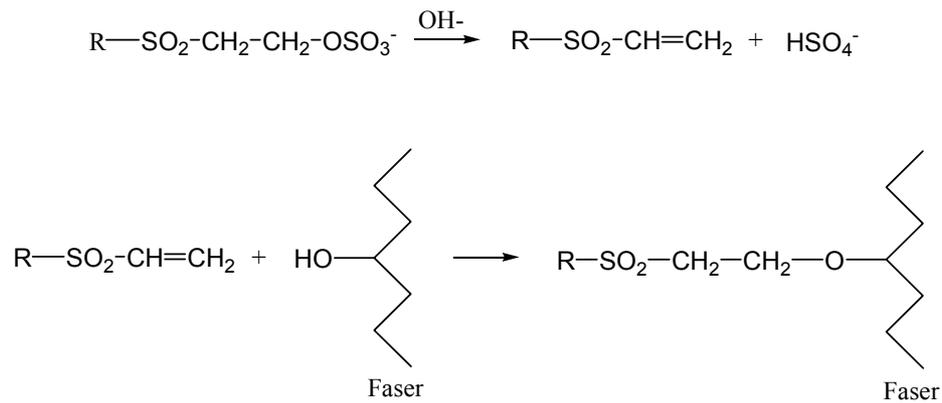


Abbildung 1.2: Nukleophile Addition zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern

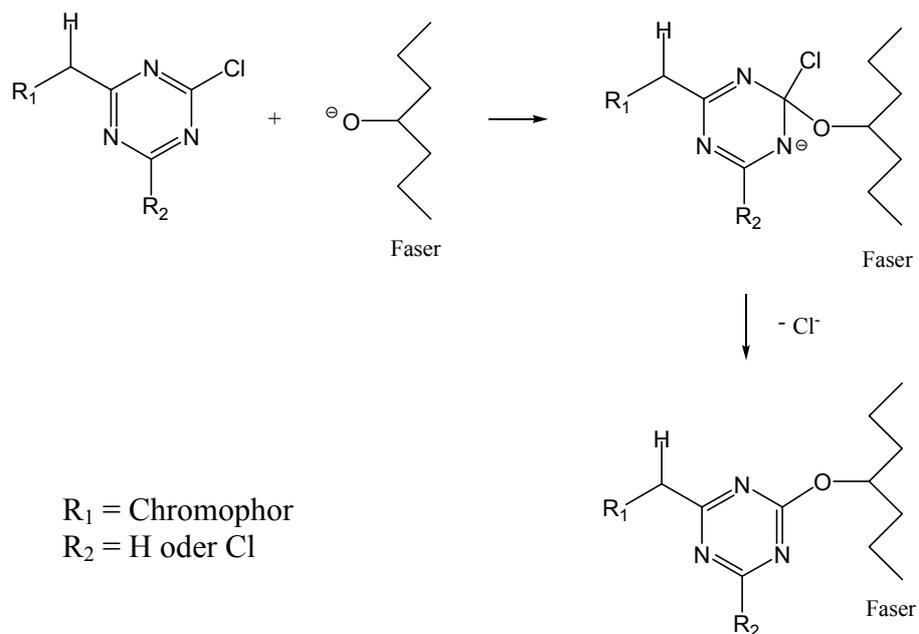


Abbildung 1.3: Nukleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$) zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern

Monochlortriazinanker werden bei pH 11-12 und hohen Temperaturen von 70-90°C umgesetzt. Es handelt sich hier um *Heißfärber*, die fast ausschließlich zur Färbung von Cellulose eingesetzt werden. Für Wollfärbungen sind die Heißfärber nicht geeignet, da infolge des hohen pH-Wertes die Gefahr der Faserschädigung bzw. der Vergilbung besteht.

1.2.3 Hydrolyse von Reaktivfarbstoffen

Neben der Fixierungsreaktion des Farbstoffes mit der Faser (siehe Kapitel 1.2.2) kommt es bei der ständig parallel stattfindenden Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel Wasser zu einer Hydrolyse. Das dabei gebildete Hydrolysat ist nicht mehr in der Lage mit der Faser eine kovalente Bindung einzugehen und muss deshalb als Konzentrat (Restdruckpaste, Restflotte) bzw. mit dem Abwasser (z. B. Waschwasser) entsorgt werden. Der schematische Verlauf der Hydrolyse für einen Vinylsulfonanker ist in Abbildung 1.4 dargestellt.

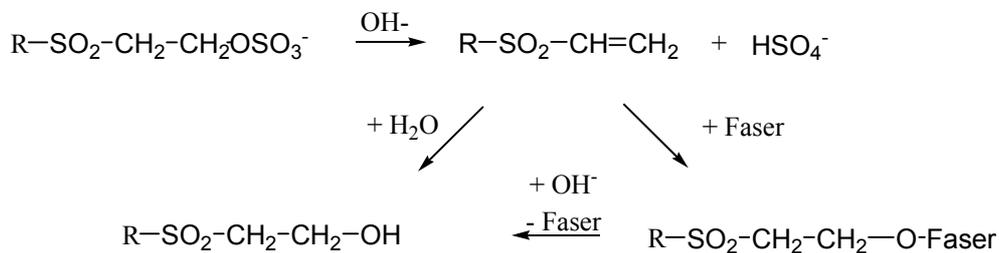


Abbildung 1.4: Hydrolyse des Vinylsulfonankers

Triazinanker unterliegen ebenfalls einer Hydrolyse gemäß eines $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus (siehe Abbildung 1.5).

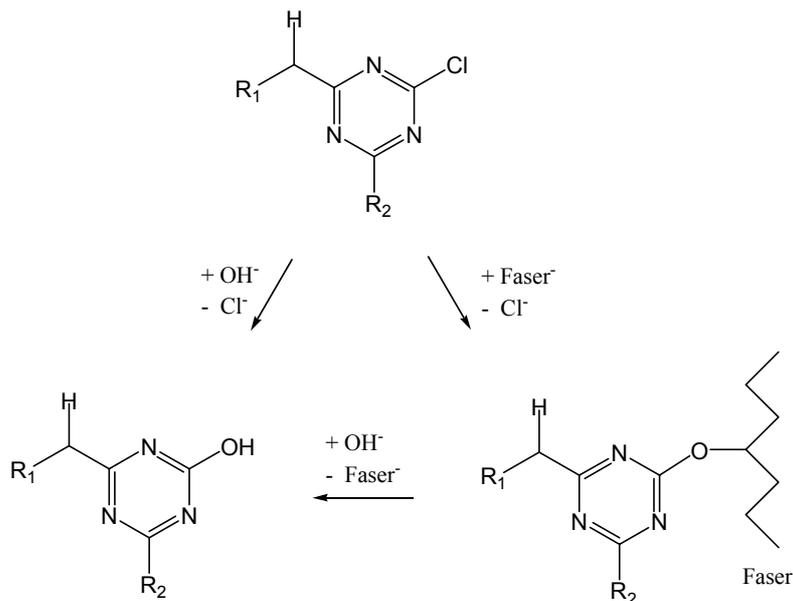


Abbildung 1.5: Hydrolyse des Triazinankers

1.3 Entfärbungsverfahren

Wie bereits in Tabelle 1.2 gezeigt, existiert eine Vielzahl von Entfärbungsverfahren. Es ist jedoch zu beachten, dass Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung von Abwasserbelastenden Emissionen der Vorzug zu geben ist (vgl. Anhang 38 der Abwasserverordnung; siehe Kapitel 1.1.2). Eine entsprechende Maßnahme ist z. B. die Entwicklung von Reaktivfarbstoffen mit Fixierausbeuten von über 90 %.^[34,35] Ebenso liegt wahrscheinlich vielerorts in der Optimierung der technischen Färbeprozesse ein großes Verbesserungspotential zur Verminderung von Hydrolysatemissionen.

Bei den verschiedenen Entfärbungsverfahren muss generell unterschieden werden zwischen Verfahren, die einen echten Farbstoffabbau aufweisen und Verfahren, bei denen das Abwasser nur entfärbt wird. Bei letzteren Verfahren wird das Problem des Farbstoffabbaus nicht gelöst und muss anderweitig erfolgen.

1.3.1 Fällung / Flockung

Die Fällung / Flockung wurde schon sehr früh als Abwasserbehandlungsverfahren in der Textilveredlungsindustrie eingesetzt.^[36] Bis heute stellt sie das am weitesten verbreitete Verfahren zur Entfärbung von farbigem Abwasser dar.

Bei der Entfärbung gibt man kationische Fällungs- bzw. Flockungsmittel zum Abwasser hinzu, so dass die gelösten Farbstoffe in einen mechanisch abtrennbaren Zustand überführt werden.^[37,38,39] Die Abtrennung erfolgt dann z. B. in einer kommunalen Kläranlage nach Zugabe von Flockungshilfsmitteln (hochmolekulare Polyelektrolyte). Ein derartiges Verfahren verursacht in der Kläranlage hoch belastete (metallhaltige) Schlämme, die gesondert entsorgt werden müssen. Die zusätzlichen Kosten, die für den Kläranlagenbetreiber durch den Einsatz der Flockungshilfsmittel (i. d. R. werden größere Mengen an Flockungshilfsmitteln eingesetzt als tatsächlich nötig, damit sichergestellt wird, dass die für die Kläranlage festgeschriebenen Grenzwerte nicht überschritten werden) und durch die Entsorgungskosten für den Schlamm entstehen, werden z. T. an die Textilfärberei weitergegeben. Zudem verbleibt ein nicht unerheblicher Teil (ca. $\frac{1}{3}$) der eingesetzten Fällungs- / Flockungsmitteln im entfärbten Abwasser. Dort stellen diese Mittel eine zusätzliche Belastung dar,

da sie biologisch nur sehr schwer abbaubar sind und auf Bakterien sowie Fische toxisch wirken.^[17]

Ein Wasserrecycling derart behandelter Abwässer ist u. a. wegen der dispers gelösten Hilfsmittel mit großen Schwierigkeiten verbunden und wird deshalb in der Praxis nicht durchgeführt.

1.3.2 Biologische Verfahren

Sowohl moderne kommunale Kläranlagen als auch viele industrielle Betriebe verfügen über Reinigungsverfahren in denen organische Abwasserinhaltsstoffe biologisch abgebaut werden. Fast alle der sehr gut wasserlöslichen Reaktivfarbstoffhydrolyse entziehen sich jedoch unter diesen Bedingungen einem mikrobiellen Abbau (vgl. Kapitel 1.1).^[40,41]

Verantwortlich dafür sind die sehr stabilen chemischen Strukturen der Farbstoffe, die sich aus qualitativen Anforderungen an die Textilien ergeben. Vom Kunden werden hohe Licht- und Waschechtheiten sowie lange Lebensdauern der Textilien erwartet. Viele schädliche Umwelteinflüsse wie z. B. UV-Strahlung, Ozon und Stickoxide in der Atmosphäre setzen die Lebensdauer der Farbstoffe herab. Deshalb sind derzeit Farbstoffe mit sehr hohen Stabilitäten auf dem Markt.

Für den biologischen Abbau von Reaktivfarbstoffen sind i. d. R. speziell adaptierte Mikroorganismen notwendig. Der Abbau kann prinzipiell in Gegenwart von Sauerstoff (aerob) oder in Abwesenheit von Sauerstoff (anaerob) ablaufen. Beim anaeroben Abbau finden häufig Reduktionen statt. Azofarbstoffe werden beispielsweise unter anaeroben Bedingungen zu aromatische Aminen umgesetzt (siehe Abbildung 1.6).^[42]

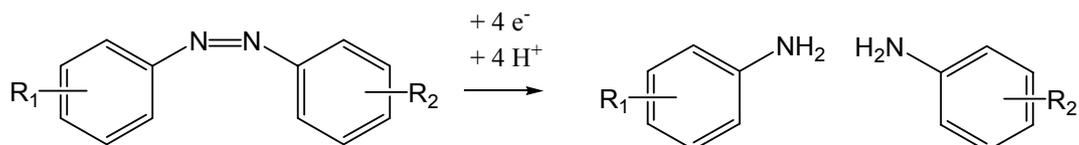


Abbildung 1.6: Anaerobe Spaltung von Azofarbstoffen

Die in Abbildung 1.6 gezeigte Reaktion kann auch über den Umweg einer biologisch induzierten chemischen Reduktion erfolgen.^[43,44] In diesem Fall wird von den Mikroorganismen Sulfat (quasi immer im Färbereiabwasser enthalten) anaerob zu Sulfid reduziert, welches dann den Farbstoff spaltet.

Häufig führt die reduktive Spaltung der Azofarbstoffe zu einer deutlichen Entfärbung der Lösung, da das chromophore System an zentraler Stelle unterbrochen ist. Ein vollständiger Abbau des Farbstoffes zu unbedenklichen Verbindungen wie Salzen, Wasser, Kohlendioxid und niederkettigen Carbonsäuren findet aber nur selten statt. Stattdessen werden aromatische Amine mit einem zum Teil hohen toxischen Potential gebildet.

Um dieses Gefährdungspotential auszuschließen, schaltet man in der Praxis anaerob arbeitenden Bioreaktoren oftmals aerobe Reaktoren nach, um einen weiteren Abbau herbeizuführen.^[45]

Ein direkter aerober Abbau von Reaktivfarbstoffen ist ebenfalls möglich. Am Beispiel von Orange I konnten *Zimmerman et al.* einen teilweisen Abbau unter aeroben Bedingungen nachweisen.^[46] Zu diesem Zweck war aber eine längere Adaptionszeit der Mikroorganismen notwendig. Generell lassen sich Reaktivfarbstoffe unter aeroben Bedingungen nur schwer abbauen. *Pagga* und *Brown* untersuchten den aeroben Abbau von 87 Farbstoffen mit Belebtschlamm aus kommunalen Kläranlagen.^[47] Das Ergebnis war eine Verminderung der Farbigkeit und des DOC des Abwassers. Erklärt wurde dies jedoch durch eine Adsorption der Farbstoffe an dem Belebtschlamm. Eine Aussage zum Abbau der adsorbierten Farbstoffe konnte nicht getroffen werden.

Zur Aufklärung der biologischen Abbauewege wurden u. a. Studien mit einfachen Naphthalinsulfonsäuren durchgeführt.^[48,49,50,51] Naphthalinsulfonsäuren sind häufig Bestandteil des chromophoren Systems und werden in der Farbstoffsynthese oft als Ausgangsverbindungen („Buchstabensäuren“) eingesetzt. Abweichend von dem üblichen Abbau von Naphthalinverwertern, bei dem nach Bildung von Salicylsäure der 3-Oxoadipat-Weg eingeschlagen wird, wurde für die Naphthalin-1- und Naphthalin-2-sulfonsäure ein Abbau bis zur Gentisinsäure gefunden, die anschließend über den bekannten Gentisinsäureweg weiterverläuft. Anders verhält es sich bei dem Abbau von Naphthalin-2,7-disulfonsäure durch einen von *Rast* isolierten Stamm.^[52] Hier bilden sich Produkte, die schließlich über den 3-Oxoadipatweg abgebaut werden.

Weitere Untersuchungen von *Haug et al.* zeigen, dass ein Abbau des Farbstoffes Mordant Yellow 3 durch den 6-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure verwertenden Stamm *BN6* möglich ist.^[53] In einem ersten Schritt wird die Azobrücke unter anaeroben Bedingungen reduktiv

zur 6-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure bzw. zur 5-Aminosalicylsäure gespalten. Alle weiteren während des Abbaus auftretenden Zwischenprodukte können ebenfalls durch dieselbe Kultur unter aeroben Bedingungen bis hin zu vollständig biologisch verwertbaren Substanzen umgesetzt werden.

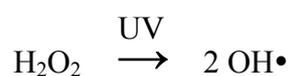
Offensichtlich sind biologische Verfahren nur unter bestimmten Voraussetzungen geeignet, Reaktivfarbstoffe abzubauen. Erforderlich sind dazu meist speziell adaptierte Mikroorganismen und zur Absicherung eines vollständigen Abbaus Kombinationen von anaeroben / aeroben Verfahren bzw. chemisch / physikalisch Verfahren. In jedem Fall ist jedoch mit dem Anfall von Belebtschlamm zu rechnen, der anderweitig entsorgt werden muss.

1.3.3 Chemische Oxidation

Entfärbungen durch chemische Oxidation führen zu einem echten Abbau von organischen Farbstoffen. Der Abbaugrad ist abhängig von dem Verfahren und der eingesetzten Menge an Oxidationsmitteln. Bis auf wenige Ausnahmen fallen bei den Verfahren der chemischen Oxidation keine Schlämme an, die einer weiteren Entsorgung zugeführt werden müssten. In der Praxis setzt man diese Verfahren sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen Entfärbungsverfahren (z. B. biologische Behandlung) ein.

1.3.3.1 Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ist eine kostengünstige sowie gut verfügbare Chemikalie und bietet sich deshalb für Entfärbungsverfahren an. Da das Redoxpotential mit 0,87 V (25°C und pH 14) bzw. 1,77 V (25°C und pH 0) für einen oxidativen Abbau der Farbstoffe nicht ausreichend ist, muss eine Aktivierung erfolgen (*advanced oxidation process*).^[54] Dazu eignen sich verschiedene Möglichkeiten. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht werden direkt OH-Radikale gebildet. Es ist jedoch zu beachten, dass die Eintauchtiefe der UV-Strahlung bei sehr stark gefärbten Lösungen nicht groß ist.

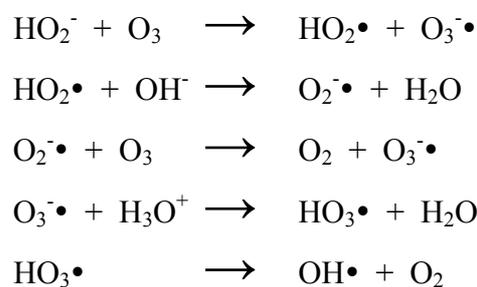


Eine weitere Form der Aktivierung ist unter dem Namen Fentons Reagenz bekannt.^[55] Die Herstellung der OH-Radikale erfolgt hier durch Zugabe von Eisen(II)-Salzen (siehe Reaktionsgleichung). Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass eisenhydroxidhaltige Schlämme anfallen.

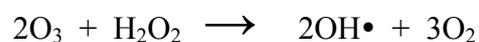


Als ein besonders rückstandsarmes Abbauverfahren für schwer abbaubare Abwasserinhaltsstoffe hat sich die Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ozon herausgestellt. Bei diesem Verfahren findet bei ausreichend langer Reaktionszeit ein vollständiger Abbau der Farbstoffe statt. Aber auch kürzere Reaktionszeiten führen zu Zwischenprodukten, die biologisch wesentlich besser abbaubar sind.

Der Abbau erfolgt hauptsächlich durch Hydroxylradikale, die sich aus der Reaktion des deprotonierten Wasserstoffperoxids (Perhydroxylanion (HO_2^-), $\text{pK}_S = 11,8$) mit Ozon ergeben.^[56]



Insgesamt produzieren zwei Ozonmoleküle zwei Hydroxylradikale:



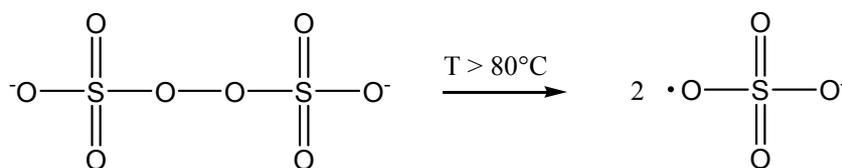
Die Entfernung der Restfärbigkeit mit dem System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ist im Vergleich zur alleinigen Verwendung von Ozon nicht besser, bietet sich aber an wenn der DOC weiter gesenkt werden soll.^[22,57,58]

1.3.3.2 Peroxodisulfat

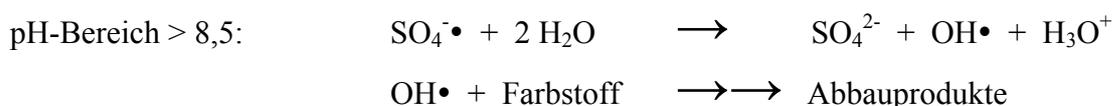
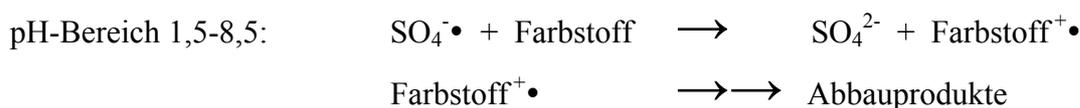
Peroxodisulfat (PDS) kann aufgrund seines hohen Redoxpotentials von 2,01 V (25°C und pH 14) bzw. 2,18 V (25°C und pH 0) ebenfalls zur Entfärbung genutzt werden.^[59] Bisher liegen jedoch relativ wenige Untersuchungen im Vergleich zur Entfärbung mit Wasserstoffperoxid oder Ozon vor.^[60,61]

Bei Einsatz ausreichend großer Mengen an PDS zeichnet sich das Verfahren durch einen nahezu vollständigen und rückstandsarmen Abbau der Farbstoffe aus. Im Reaktionsverlauf kommt es jedoch zu einer Aufsalzung und einer Absenkung des pH-Wertes. Die Absenkung des pH-Wertes ist als besonders kritisch zu betrachten, da in orientierenden Experimenten mit Modellsubstanzen gezeigt wurde, dass sich unterhalb eines pH-Wertes von 8,5 chlororganische Verbindungen bilden können.^[23] Deshalb sollte bei Entfärbungsverfahren mit PDS ein basischer pH-Wert während der gesamten Reaktionszeit sicher eingestellt sein.

Zur Aktivierung des PDS sind Temperaturen größer 80°C erforderlich:



Das bei dieser Reaktion gebildete Sulfatanionradikal konnte anhand von ESR-spektroskopischen Messungen in einem pH-Bereich von 1,5-10 nachgewiesen werden.^[61] Ab einem pH-Wert größer 8,5 verringert sich die Konzentration der Sulfatanionradikale und man beobachtet die vermehrte Bildung von Hydroxylradikalen. Daraus können unterschiedliche Reaktionsmechanismen für den Farbstoffabbau abgeleitet werden.



Der theoretische Verbrauch von PDS pro abgebauter CH₂-Gruppe wird exemplarisch in folgender Reaktionsgleichung wiedergegeben.



In Abbauversuchen von Reaktivfarbstoffhydrolysaten mit PDS fand *Lange*, dass schon weniger als 50 % der errechneten Menge für eine Entfärbung im Sinne des Anhang 38 ausreichend ist.^[60] Außerdem zeigten andere Untersuchungen, dass der Grad der Entfärbung sowie die Änderung des CSB und BSB₅ abhängig vom Farbstoff Unterschiede bzgl. der Geschwindigkeit und der benötigten PDS-Konzentrationen aufweisen.^[62]

Der Einsatz von PDS zur Entfärbung bietet sich bei Behandlungsbädern mit hohen Temperaturen und basischen Farbstofflösungen an. In vielen Waschmaschinen (siehe Kapitel 1.1.3) wäre z. B. ein sinnvoller Einsatz möglich. Da aber für die meisten Farbstoffe Aktivierungstemperaturen größer 110 °C erforderlich sind, müssten in die Nähe der Waschmaschinen Druckreaktoren aufgebaut werden, die der Druckkesselverordnung unterliegen.

1.3.3.3 Ozon

Über die Entfärbung von Textilabwässern mit Ozon wurde erstmals 1974 von *Snider* und *Porter* berichtet.^[63] Bis heute schlossen sich zu diesem Thema viele weitere Arbeiten an.^[12,64] Die Aktualität dieses Forschungsgebietes ist durch ständig sinkende Erzeugungskosten für Ozon und das Inkrafttreten des Anhangs 38 (siehe Kapitel 1.1.2), immer noch als hoch anzusehen.

Ozon wird in Deutschland sehr häufig zur Trinkwasseraufbereitung sowie zur Abwasserbehandlung eingesetzt.^[65] Das Verfahren zeichnet sich durch die folgenden Eigenschaften aus:

- Desinfizierende Wirkung (tötet Bakterien und Viren ab)^[66,67]
- Eliminierung von Geruchs- und Geschmacksstoffen (Genusstauglichkeit von Trinkwasser)
- Reduzierung der Farbigkeit (bei Trinkwasser Restfarbigkeit)^[68]
- Steigerung der biologischen Abbaubarkeit von recalcitranten Verbindungen^[69,70]
- Abbau vieler organischer Substanzen bis hin zur „Mineralisierung“
- Verwendung von Hilfschemikalien nicht notwendig

Die Ozonbehandlung ist demnach eine überaus geeignete Methode zur schlammfreien und rückstandsarmen Reinigung von Wasser. Das hohe toxische Potential von Ozon für Menschen und Tiere macht jedoch einige Sicherheitsvorkehrungen beim Gebrauch erforderlich. So sollte z. B. bei jeder industriellen Ozonerzeugungsanlage die Umgebungsluft mit einem Ozonmessgerät (Messbereich 0 bis 1 ppm) ständig überprüft werden und bei einer Grenzwertüberschreitung eine Abschaltung der Anlage erfolgen (maximale Arbeitsplatzkonzentration $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\approx 0,1 \text{ ppm}$)). Ozon (griech.: riechen) ist schon in sehr kleinen Konzentrationen ($0,01 \text{ ppm}$) am „stechenden“ Geruch zu erkennen.

Ozon zählt mit einem Redoxpotential von $2,07 \text{ V}$ (25°C und $\text{pH } 0$) bzw. $1,24 \text{ V}$ (25°C und $\text{pH } 14$) zu den stärksten verfügbaren Oxidationsmitteln.^[71] Die während der Oxidation ablaufenden Prozesse lassen sich durch zwei wesentlich unterschiedliche Reaktionswege beschreiben.^[72] Zum einen reagiert Ozon direkt als Molekül mit dem Substrat und zum anderen bildet Ozon im wässrigen Medium (bevorzugt im basischen) sehr reaktive Hydroxylradikale.

Infolge der mesomeren Grenzstrukturen (siehe Abbildung 1.7) kann molekulares Ozon sowohl elektrophil als auch nukleophil reagieren. Zudem ist auch eine 1,3-dipolare Addition möglich. Ein nukleophiler Angriff des Ozons ist eher selten und findet z. B. bei Iminen statt in denen der positiv polarisierte Kohlenstoff mit dem Ozon reagieren kann.^[73] Elektrophile Angriffe des Ozons sind weitaus häufiger der Fall, da die sehr elektronegativen Sauerstoffe im Ozon gerne mit elektronenreichen Zentren reagieren. Ein Beispiel dafür ist der primäre Angriff an Anthracen.^[74]

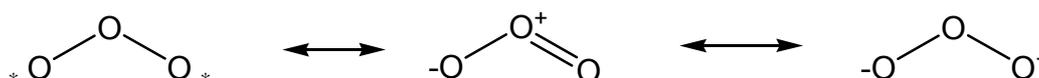


Abbildung 1.7: mesomere Grenzstrukturen des Ozons

Die bekannteste Reaktion der Ozonchemie ist die *Ozonolyse*. Hierbei handelt es sich um eine 1,3-dipolare Cycloaddition an C-C-Doppelbindungen entsprechend dem *Criegee-Mechanismus* (siehe Abbildung 1.8).^[75] In der pericyclisch konzertiert ablaufenden Reaktion bilden sich orbitalkontrolliert Primärozonide, die durch weitere Umlagerung zu Ozoniden reagieren können. Reaktionen von Ozon mit isolierten C-C-Doppelbindungen verlaufen sehr schnell, wenn keine benachbarten elektronenziehenden Substituenten vorhanden sind. Aromaten reagieren dagegen deutlich langsamer.

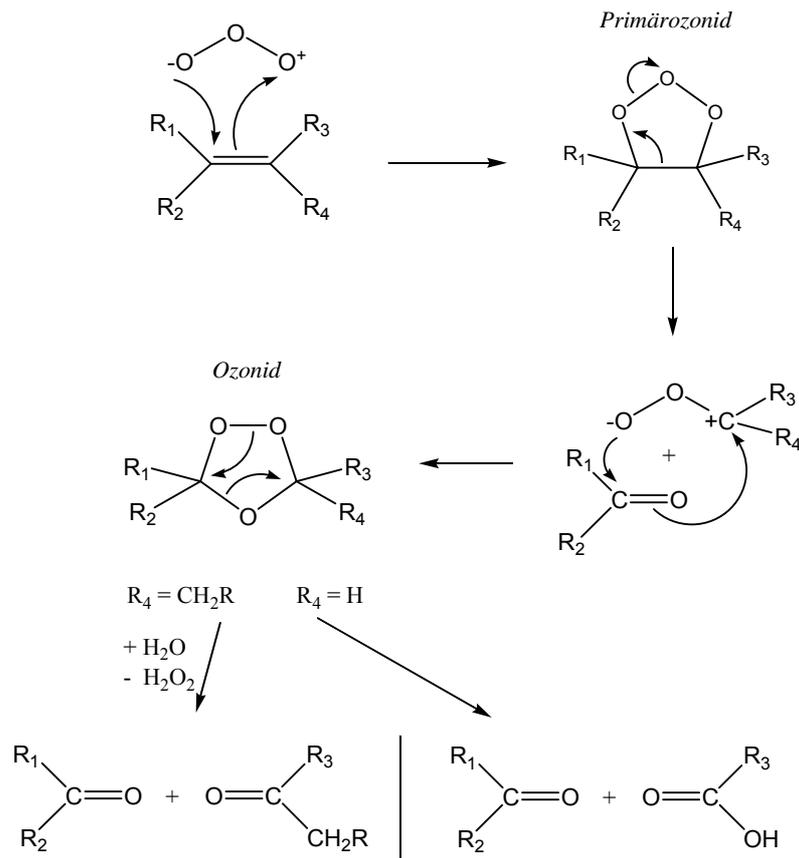
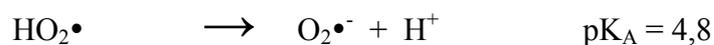
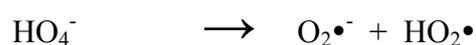


Abbildung 1.8: Criegee-Mechanismus der Ozonolyse

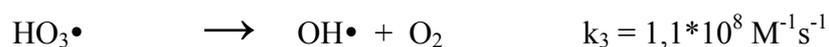
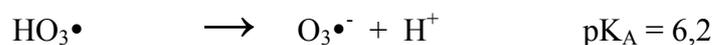
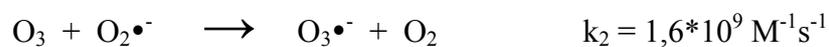
Zusätzlich zum oben gezeigten Reaktionsverlauf kann das Carbonyloxid ($\text{R}_3\text{R}_4\text{C}^+-\text{O}-\text{O}^-$) weitere Reaktionen eingehen. Mit dem Lösemittel HY ($\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{etc.}$) ist die Bildung von (instabilen) Hydroperoxiden möglich. Weiterhin können durch Isomerisierungen des Carbonyloxids Ester bzw. Lactone entstehen (Baeyer-Villiger-Reaktion) und infolge von Polymerisationen Polyperoxide gebildet werden.

Neben der direkten Reaktion von Ozon spielt aber auch die Bildung von Hydroxylradikalen bzw. deren Abbaureaktionen eine wichtige Rolle.^[65]

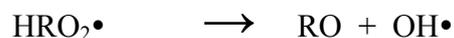
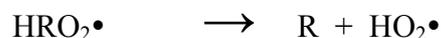
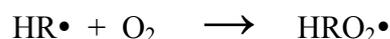
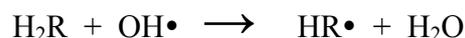
Initiation



Promotion



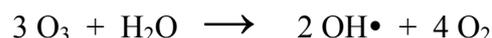
Weitere Promotoren können auch organische Moleküle (H_2R) sein.



Termination



Insgesamt produzieren drei Ozonmoleküle zwei Hydroxylradikale:



Während die direkte Reaktion des Ozons mit größeren aromatischen Verbindungen nur selten zu einem einheitlichen Zwischenprodukt führt^[76], ist dies bei einem radikalischen Abbau mit Hydroxylradikalen noch weniger der Fall. Hydroxylradikale reagieren zwar bevorzugt mit organischen Verbindungen an der Stelle der höchsten Elektronendichte^[77], ein selektives Reaktionsverhalten ist jedoch wegen der extrem hohen Reaktivität des $OH\cdot$ nicht zu erwarten. Detaillierte Untersuchungen der Reaktion von Hydroxylradikalen mit Aromaten in Wasser führten *Baxton et al.* durch.^[78]

Eine *vollständige* Identifizierung der bei dem Abbau von Reaktivfarbstoffhydrolysaten mit Ozon gebildeten Produkte ist bislang hauptsächlich für sehr weit fortgeschrittene Reaktionen erfolgt. Es handelt sich hierbei um kleinere organische Moleküle mit hohen Oxidationszahlen (Formiat, Acetat, Oxalat, Malonsäure, etc.), Salze (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , etc.) sowie H_2O und CO_2 .^[12,79] Der Nachweis von größeren Abbauprodukten, die durch Ozonisierung entstehen, ist bisher nicht in der Literatur beschrieben. Die Gründe dafür liegen u. a. in den hohen Molekulargewichten (meistens > 300 Da) bzw. den kleinen Dampfdrücken dieser Verbindungen, die eine analytische Bestimmung mittels GC-MS nicht zulässt. Erst in jüngster Zeit stehen leistungsstarke LC-MS-Kopplungen zur Verfügung, die eine empfindliche und zuverlässige Detektion ermöglichen (siehe Kapitel 1.5).

Es gibt verschiedene Verfahren zur Ozonherstellung. Am weitesten verbreitet ist derzeit die stille elektrische Entladung bei der aus einem Sauerstoff- bzw. Luftstrom in einem

Hochspannungsfeld bis zu 10 % Ozon erzeugt werden. Diese Methode findet sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab Anwendung.

Ebenso wie beim Wasserstoffperoxid^[80,81] sind auch bei der Ozonbehandlung advanced oxidation processes möglich. Untersucht wurde die Kombination von Ozon mit UV-Strahlung^[82] bzw. mit TiO₂-UV.^[83]

Wird Ozon primär zum Zweck der Entfärbung eingesetzt, so ist zusätzlich zu beachten, dass andere Inhaltsstoffe ebenfalls Ozon verbrauchen und damit eine entsprechende Kostensteigerung verursachen. In wasserglashaltigen (Na₂SiO₃) Textilabwässern kommt bei einer Oxidation mit Ozon erschwerend die Bildung von Kieselsäure hinzu, durch die Maschinenteile belegt bzw. beschädigt werden können.

1.4 Analytik von Reaktivfarbstoffen, Produkten der Hydrolyse und des oxidativen Abbaus

Die analytischen Untersuchungen von oxidativ abgebauten Reaktivfarbstoffhydrolysaten werden wesentlich durch die Polarität und den Dampfdruck der Analyten bestimmt. Ausgehend von den sehr gut wasserlöslichen Hydrolysaten, bilden sich bei der Oxidation eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlichen Polaritäten.^[76] Es handelt sich hierbei um mittelpolare bis polare bzw. salzartige Verbindungen. Die Trennung des komplexen Produktgemisches mit gaschromatographischen Methoden ist aufgrund der schweren Verdampfbarkeit der meisten Analyten nicht möglich. Stattdessen benutzt man die Flüssigchromatographie (LC), die seit Anfang der 90er Jahre auch routinemäßig mit der Massenspektrometrie (MS) gekoppelt wird (siehe Kapitel 1.5).^[84]

Mit nur einer einzigen LC-Methode ist der gesamte Polaritätsbereich der Produkte nicht analytisch erfassbar, daher sind für eine vollständige Untersuchung mehrere Analyseverfahren notwendig (siehe Kapitel 1.4.1.1, 1.4.1.2, 1.4.1.3 und 2.3).

1.4.1 Flüssigchromatographie (LC)

Unter dem Begriff Chromatographie versteht man allgemein ein Trennverfahren, bei dem Stoffe durch Verteilung zwischen einer *stationären* und einer *mobilen Phase* getrennt werden.^[33,85] Der russische Botaniker *Michael S. Tswett* beschrieb 1903 erstmals die Prinzipien der Chromatographie und wendete sie selbst an. Für die Erfindung der Verteilungschromatographie bekamen *Archer J. P. Martin* (UK) und *Richard L. M. Synge* (UK) 1952 den Chemienobelpreis.

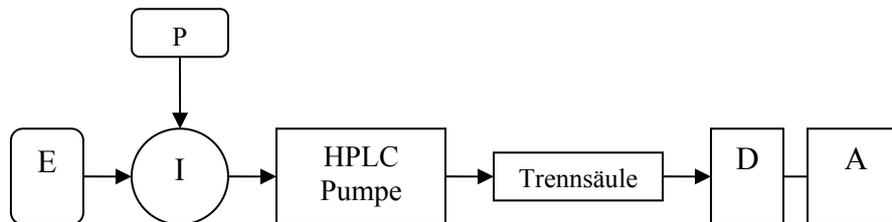
Die für die Trennung verantwortlichen physikalischen Vorgänge lassen sich auf Adsorptions- und Verteilungsprozesse zurückführen. Beide Trennprinzipien treten i. d. R. in Kombination auf.

Praktisch führt man die Analyten, die mit der *mobilen Phase* aufgegeben werden, kontinuierlich an der *stationären Phase* vorbei. Da die Polaritäten und die Strukturen der Analytmoleküle untereinander immer verschieden sind, ergeben sich unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den Analyten und der stationären/mobilen Phase. Bedingt durch die unterschiedlichen Verweilzeiten der Analyten an der *stationären Phase* und in der *mobilen Phase* verlassen die verschiedenen Analytmoleküle zeitlich getrennt die stationäre Phase.

Zur Steigerung der Trennleistung und Verkürzung der Analysenzeiten setzt man heutzutage statt der klassischen Säulenchromatographie die HPLC ein (high performance liquid chromatography; früher: high pressure liquid chromatography).^[86,87,88] Die HPLC ist eine sehr universelle Methode, da quasi alle gelösten Verbindungen getrennt werden können bzw. mit den derzeit verfügbaren HPLC-Säulen praktisch alle gängigen Lösungsmittel einsetzbar sind. Mit diesem Verfahren können sehr hohe Trennleistungen erzielt werden (mehr als 100.000 Böden/m). In der Wasseranalytik und in vielen anderen Bereichen hat sich die HPLC neben der GC (gas chromatography) inzwischen zu einem unverzichtbaren Routineverfahren entwickelt.

Der schematische Aufbau einer modernen HPLC-Anlage ist in Abbildung 1.9 dargestellt. In HPLC-Anlagen verwendet man dicht gepackte Säulen als stationäre Phase. Das Packungsmaterial besteht aus porösen sphärischen Partikeln (Durchmesser: 3, 5 oder 10 µm) und neuerdings auch aus porösen Monolithen.^[89,90] Die Oberfläche der stationären Phase ist für die Wechselwirkung der Analyten mit der mobilen und der stationären Phase maßgebend und muss deshalb auf das jeweilige Trennproblem abgestimmt werden. Aus diesem Grund sind Säulen mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen kommerziell erhält-

lich. Nachteilig ist jedoch, dass infolge der dichten Packung der stationären Phase der Eluent (mobile Phase) mit hohem Druck durch die Säule gepumpt werden muss. Zur Förderung des Eluenten sind deshalb Hochdruckpumpen (bis zu 400 bar) erforderlich, die einen möglichst gleichmäßigen und pulsationsfreien Fluss gewährleisten sollen.



- E : Eluentenreservoir
- P : Probe
- I : Injektor
- D : Detektor
- A : PC mit Auswertsoftware

Abbildung 1.9: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage

Neben den unterschiedlichen Säulenmaterialien unterscheiden sich die HPLC-Säulen außerdem hinsichtlich ihrer Abmessungen (Länge und Innendurchmesser (ID)). Große Säulen (ID: 100 – 4,6 mm) sind für präparative Anwendungen geeignet. Mittlere bis kleine Säulen (ID: 4,6 – 2 mm) setzt man für analytische Zwecke ein. Für spezielle Aufgabenstellungen kann auch die Verwendung sehr kleiner Säulen (ID: 0,3 - 1 mm) erforderlich sein, beispielsweise wenn nur sehr kleine Probenmengen zur Verfügung stehen. Bei Verwendung von Elektrosprayquellen (ESI) (siehe Kapitel 1.5.1.1) in der LC-MS-Kopplung (siehe Kapitel 1.5) findet man ebenfalls häufig den Einsatz von sehr kleinen Säulen, da das ESI-Interface mit verhältnismäßig kleinen Flussraten (< 200 µl/min) die besten Resultate liefert. Die Länge von HPLC-Säulen liegt üblicherweise zwischen 2 und 30 cm. Generell gilt, je länger die Säule und je kleiner die Partikeldurchmesser desto besser ist die Trennleistung und desto größer ist der Druck der zum Durchpressen der mobilen Phase aufgewendet werden muss.

1.4.1.1 Ionenchromatographie (IC)

Mit der Ionenchromatographie können anorganische Salze und ionische organische Verbindungen mit relativ kleinen Molekulargewichten (< 200 Da) separiert werden.^[85,91] Besonders die Anionenbestimmung hat große Bedeutung erlangt, da derzeit kein anderes Verfahren zur Verfügung steht, mit dem in kurzer Zeit eine Vielzahl von Komponenten mit hoher Empfindlichkeit analysiert werden kann. Kationen können ebenfalls mit der IC analysiert werden, allerdings stehen hier mit der Flammen-AAS, Graphitrohr-AAS und der ICP-MS bzw. ICP-OES bessere Verfahren zur Verfügung.

Bei der IC handelt es sich um eine Ionenaustauschchromatographie. Es kommen spezielle HPIC-Säulen zum Einsatz, deren Oberflächen entweder mit Anionenaustauschergruppen (z. B. $-\text{NR}_3^+$, R = -Butyl) oder Kationenaustauschergruppen (z. B. $-\text{SO}_3^-$) belegt sind. Da die meisten anorganischen Salze keine ausreichende Absorption im UV/VIS-Bereich zeigen, erfolgt die Detektion üblicherweise durch Messung der Leitfähigkeit. Für die Ionenanalytik müssen jedoch Eluenten mit relativ hohen Ionenstärken eingesetzt werden, die die Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsdetektion stark herabsetzen. Deshalb wird nach der Trennsäule ein Suppressor geschaltet, der die Leitfähigkeit des Eluenten herabsetzt. Aus der großen Anzahl verschiedener Suppressortypen soll hier nur der „Membransuppressor“ für den Fall einer Anionenbestimmung genauer betrachtet werden (siehe Abbildung 1.10).

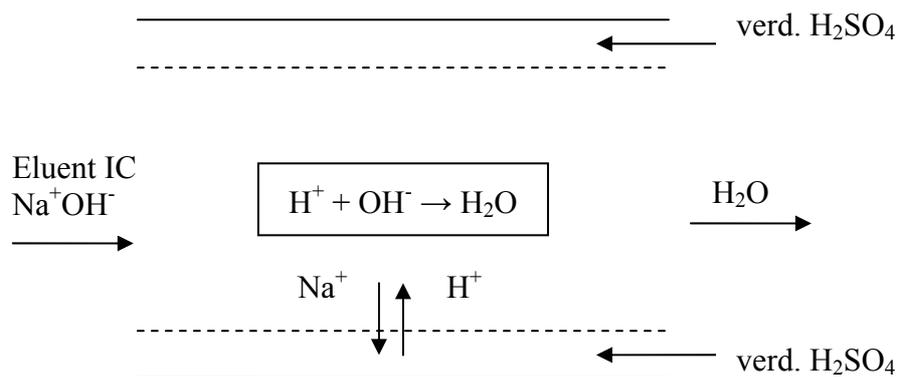


Abbildung 1.10: Membransuppressor für die Anionenbestimmung

Als Eluent wird zur Trennung von Anionen häufig verdünnte Natronlauge eingesetzt. Nach der Trennung strömt das Eluat mit den Analyten durch den Suppressor entlang einer Membran. Im Gegenstrom fließt auf der anderen Membranseite verdünnte Schwefelsäure. An der nur für Kationen durchlässigen Membran (gestrichelte Linie) findet ein Austausch von

Natrium-Ionen (aus dem Eluenten) und Protonen (aus der Regenerierungslösung) statt. Dadurch bildet sich aus der Natronlauge Wasser, so dass die Leitfähigkeit des Eluenten stark abnimmt und die Empfindlichkeit des Detektors ansteigt.

Dieses System ist auch für die Kopplung mit einem Massenspektrometer geeignet, da das Eluat nach der Passage durch den Suppressor keine hohen Salzfrachten enthält und ausreichend flüchtig ist.

1.4.1.2 Ionenpaarchromatographie (IPC)

Die Ionenpaarchromatographie (IPC) stellt eine Alternative zur IC dar.^[85] Während die IC vorwiegend zur Trennung von Salzen eingesetzt wird, ist mit der IPC die Trennung von Mischungen aus Säuren, Basen und Neutralstoffen möglich. In der IPC verwendet man als stationäre Phase unpolare RP-Säulen. Da diese jedoch nicht ausreichend mit den ionischen Analyten wechselwirken, versetzt man die mobile Phase mit Ionenpaar-Reagenzien. Aus den Ionenpaar-Reagenzien und den geladenen Analyten bilden sich nach außen elektrisch neutrale Ionenpaare, die sich chromatographisch ähnlich verhalten wie ungeladene Verbindungen.^[92] Ionenpaare bilden sich nur zwischen größeren Kationen und größeren Anionen, d.h. die Trennung von anorganischen Ionen ist mit der IPC nicht möglich. Für die Trennung von Kationen hat sich die Verwendung von Alkylsulfonaten bzw. Akylsulfaten als Ionenpaar-Reagenz bewährt. Anionen können durch Zugabe von Tetraalkyl-Ammonium-Hydrogensulfat getrennt werden.^[93]

Reaktivfarbstoffe werden in der Praxis hauptsächlich mit der IPC analysiert. Die IPC stellt für diese Substanzen ein optimales Trennsystem dar, da die in Wasser als Anion vorliegenden Farbstoffe eine sehr gute Wechselwirkung mit den Ionenpaar-Reagenzien (z. B. Tetra-butylammoniumhydrogensulfat) aufweisen. Eine IPC-MS-Kopplung ist jedoch mit dem zuvor genannten Ionenpaar-Reagenz nicht möglich. Bedingt durch die schwere Verdampfbarkeit des Tensids und die Tendenz sich auf Oberflächen anzusammeln, würde eine schnelle Verschmutzung der Ionenquelle erfolgen (siehe Kapitel 1.5).

1.4.1.3 RP-Chromatographie

In der *Reversed-Phase-Chromatographie* (RPC) werden als stationäre Phasen sogenannte Umkehrphasen eingesetzt. Diese besitzen im Gegensatz zu den *Normalphasen* sehr unpolare Oberflächen. Als Eluenten benutzt man polare Lösungsmittel wie z. B. Wasser, Methanol oder Acetonitril. Da in diesen Lösungsmitteln viele polare Verbindungen löslich sind, ist die RP-Chromatographie weit verbreitet. Bereits 1997 erfolgten über 70 % der HPLC-Trennungen mit RP-Säulen.^[85]

Die am häufigsten eingesetzten RP-Säulen bezeichnet man als RP-18, d. h. die Oberfläche des Trägermaterials wurde mit C18-Alkylketten modifiziert. Trennungen beruhen auf unterschiedlich starken van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Analytmolekülen und den Alkylketten.

1.5 Kopplung von Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie (LC-MS)

Bereits Anfang der 70er Jahre wurden Methoden zur Kopplung der Flüssigchromatographie mit der Massenspektrometrie (MS) entwickelt. Aber erst in den 90er Jahren waren die Kopplungsmethoden soweit ausgereift, dass die relativ teuren LC-MS-Systeme in größeren Mengen verkauft werden konnten.^[84,94]

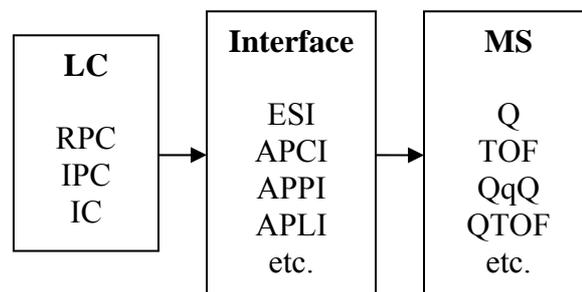


Abbildung 1.11: Kopplungsmöglichkeiten von LC, Interface und MS

Die Kopplung der LC mit dem MS ist nicht trivial. Zum einen müssen die im Eluat gelösten überwiegend schwer flüchtigen und z. T. thermolabilen Analyten schonend in die Gasphase überführt und ionisiert werden. Zum anderen müssen die gebildeten Ionen in das

Hochvakuum des Massenspektrometers transferiert werden. Zu diesem Zweck setzt man ein sogenanntes Interface zwischen der LC und dem MS ein.

Es können unterschiedliche LC-Methoden, Interfaces und Massenspektrometer miteinander gekoppelt werden. Die optimale Kombination der einzelnen Komponenten hängt vom jeweiligen Einsatzzweck ab (siehe Abbildung 1.11).

1.5.1 Interface

Das Interface ist die Schnittstelle zwischen LC und MS. Es hat die Aufgabe den Eluentenstrom aus der HPLC in die Gasphase zu überführen und die Analyten zu ionisieren. Bei der LC-MS ist dies nicht so leicht zu erreichen wie bei der GC-MS, da ein wesentlich größeres Volumen an Gas gebildet wird, das vor Eintritt in das Hochvakuum des MS abgeführt werden muss. Zusätzlich werden folgende Anforderungen an ein ideales Interface gestellt:

- Anreicherung der Analyten aus dem Eluenten
- hohe Transferraten der gebildeten Ionen in das MS
- Keine Peakverbreiterung bzw. Verschlechterung der Auflösung
- Keine unkontrollierten chemischen Reaktionen
- Keine Einschränkungen in der Wahl der mobilen Phase
- Flussraten von 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ bis 2 ml/min sollten möglich sein

Zu diesem Zweck sind verschiedene Interfacetypen konstruiert worden. Die wichtigsten sind derzeit ESI (electrospray ionisation, siehe Kapitel 1.5.1.1) und APCI (atmospheric pressure chemical ionisation, siehe Kapitel 1.5.1.2). Die Verbreitung neuerer Techniken, wie APPI (atmospheric pressure photo ionisation) und APLI (atmospheric pressure laser ionisation) bleibt noch abzuwarten.

Die Ionisierung unpolarer Verbindungen bei Atmosphärendruck ist schwierig. Einige polykondensierte Aromaten (PAK) konnten unter Verwendung eines APCI-Interfaces (siehe Kapitel 1.5.1.2) mit einer LC-MS-Kopplung massenspektrometrisch vermessen werden.^[95] Eine ergänzende Ionisierungsmethode für unpolare aromatische Verbindungen ist die APPI. Die Ionisierung, die mit den zuvor genannten ESI- bzw. APCI-Interfaces verdampf-

ten Proben erfolgt hier photochemisch. Zum Einsatz kommen z. B. Xe-Lampen (8,4 eV).^[96,97]

Eine weitere Methode, die ebenfalls auf der Photoionisation basiert, ist die APLI. Die Ionisierung erfolgt mit einem Laser bei Atmosphärendruck in einem Zweiphotonenprozess.^[98] Voraussetzung für die Zweiphotonen-Ionisierung ist, dass die Wellenlänge des Laserlichtes in einem Bereich liegt, in dem die Analyten Licht absorbieren.

1.5.1.1 Elektrospray-Ionisation (ESI)

Die Entdeckung des Elektrospray-Effektes im Jahr 1917 durch *Zeleny* legte die Grundlage zur Entwicklung des ESI-Interfaces. Das Elektrospray setzte *Dole* 1968 erstmals in Verbindung mit einem Massenspektrometer ein. Als Erfinder des ESI-Interfaces gilt jedoch *J. B. Fenn*, dem für die Entwicklung dieser Technik im Jahr 2002 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde. Ihm gelang 1985 die LC-MS-Kopplung mit dem Elektrospray.^[99] Drei Jahre später zeigte er, dass mit dieser Ionisationsquelle makromolekulare Peptide mehrfach geladen werden.^[100] Dadurch konnten auch mit einfachen Quadrupol-Geräten, deren nutzbarer Massenbereich auf ca. 3000 m/z begrenzt ist, größere Biomoleküle massenspektrometrisch detektiert werden. Für die Bioanalytik stellte dies ein großer Durchbruch dar, so dass sich ESI-MS schnell als Routinemethode verbreitete und andere Kopplungstechniken zum Großteil verdrängte. Davon profitierte auch die APCI-Quelle (siehe Kapitel 1.5.1.2), die relativ leicht mit ESI in einem Gerät kombiniert werden kann.

Der Aufbau des Electro spray-Interfaces der Firma Micromass (Z-Spray) ist schematisch in Abbildung 1.12 dargestellt. Das Eluat der HPLC wird durch eine Stahlkapillare geleitet, an der eine Spannung von bis zu 3,5 kV anliegt. Wenn das Eluat wieder aus der Stahlkapillare austritt, bildet sich direkt im Anschluss durch den Elektrosprayeffekt ein sogenannter Taylor-Cone. Gleichzeitig mit dem Versprühen wird die Probe ionisiert. Es bilden sich zuerst kleine geladene Tröpfchen (~1 µm Durchmesser), die durch Desolvationsprozesse zunehmend kleiner werden. Die Oberflächenspannung des Tröpfchens reicht schließlich nicht mehr aus, die elektrostatische Abstoßung der überschüssigen Ladung zu kompensieren, so dass es zu einer Coulomb-Explosion kommt. Unterstützt wird dieser Prozess durch ein „Nebulizer“- und ein „Desolvation“-Gas, so dass auch bei höheren Flussraten eine vollständige Überführung des Eluats in die Gasphase erfolgt.

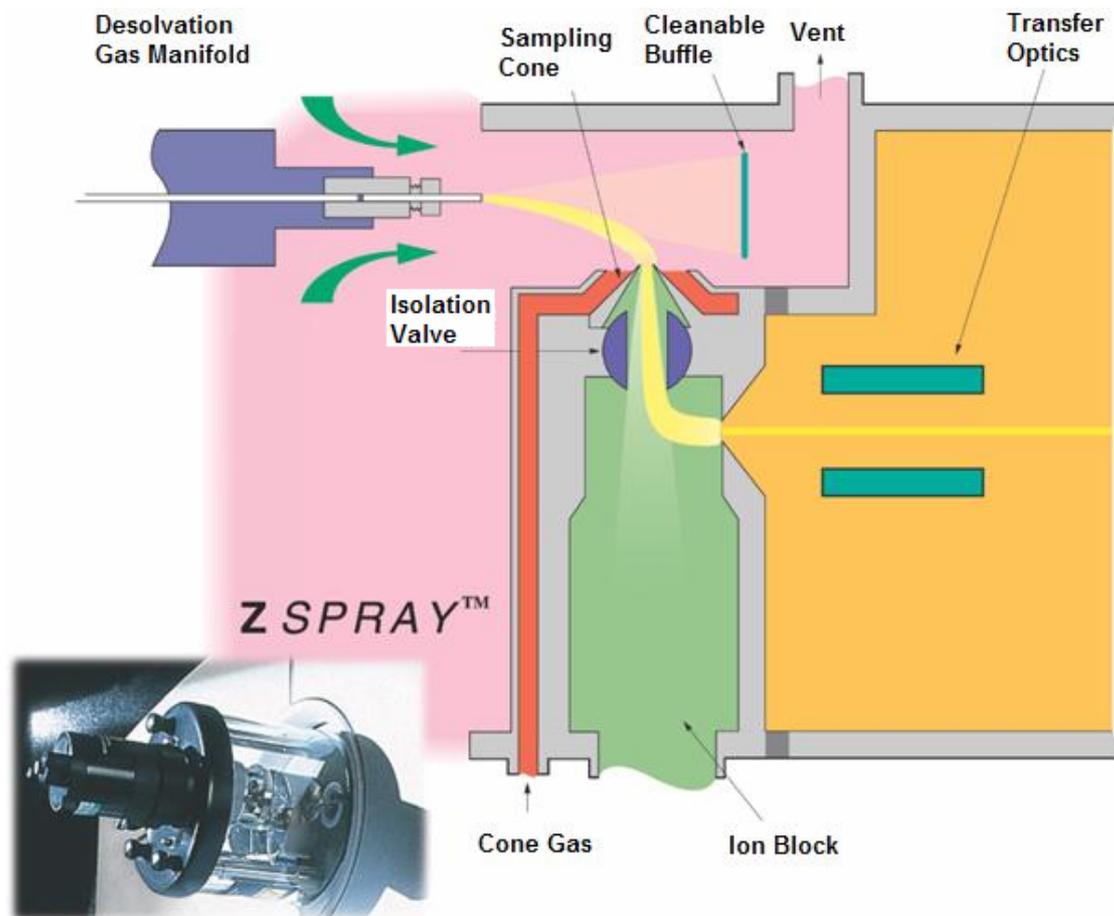


Abbildung 1.12: ESI-Interface (Z-Spray) der Firma Micromass

Bei der Zerstäubung werden die Analyten durch zwei Mechanismen ionisiert. Zum einen durch Verdampfung bereits schon in Lösung vorhandener Analytionen und zum anderen durch chemische Ionisation von neutralen Analytmolekülen, die saure oder basische funktionelle Gruppen besitzen. Dabei finden Reaktionen zwischen ionisierten Lösungsmittel-Teilchen und Analytmolekülen statt (solvent-mediated CI). Der genaue Mechanismus der zweiten Ionisationsart ist bislang noch ungeklärt.^[101,102]

Die Ionisierung von Analyten mit ESI verläuft sehr schonend und führt in der Regel zu Quasi-Molekülionen ($[M+H]^+$ im positiven bzw. $[M-H]^-$ im negativen Modus). Sowohl ionische als auch neutrale Analyten, die saure oder basische funktionelle Gruppen besitzen, können mit ESI ionisiert werden. Die Ionisierung der neutralen Analyten erfordert jedoch den Zusatz von flüchtigen Elektrolyten (Ionisierungshilfsmittel: Säuren, Basen, Puffer).

1.5.1.2 Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI)

Die Entwicklung des APCI-Interfaces geht auf Arbeiten von *Horning* aus dem Jahr 1974 zurück. Aber erst durch die zunehmende Verbreitung der Elektrosprayquelle wurde APCI zur Serienreife weiterentwickelt.^[103]

APCI arbeitet ebenso wie ESI bei Atmosphärendruck. Das Eluat der HPLC wird mit einem geheizten Verdampferrohr in die Gasphase überführt. Ein „Nebulizer“- und ein „Desolvation“-Gas unterstützen den Verdampfungsprozess. Die Ionisierung der verdampften Probe erfolgt direkt im Anschluss an einer Koronaentladungs-Nadel. Durch Anlegen eines positiven oder negativen Potentials von einigen kV an die Nadel bilden sich aus dem Lösungsmittel bzw. den üblicherweise zugesetzten Ionisierungshilfsmittel (flüchtige Salze, Säuren oder Basen) Primärionen, die anschließend durch Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktionen ihre Ladung auf die Analytmoleküle übertragen.

Die Verdampfung und die Ionisierung mit APCI verläuft schonend. Es können relativ hohe Flussraten von 0,2 bis 2 ml/min verwendet werden.

1.5.2 Anforderungen an die mobile Phase

Die in der HPLC eingesetzte mobile Phase muss abgestimmt sein auf die Belange der Chromatographie und auf die Anforderungen, die sich aus der Kopplung mit dem Massenspektrometer ergeben. In der Chromatographie erfolgt die Auswahl der mobilen Phase in Hinblick auf eine gute Trennung der Analyten. Bei Verwendung der LC-MS-Technik ist diese Auswahl jedoch beschränkt auf Eluenten, die mit dem Interface bzw. dem Massenspektrometer kompatibel sind. Generell gilt, dass alle Eluenten leicht flüchtig sein müssen, um Verschmutzungen des Massenspektrometers zu vermeiden. Weiterhin sind die klassischen Ionenpaarreagenzien wie z. B. Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (siehe Kapitel 1.4.2.2) nicht verwendbar, da diese oberflächenaktiven Verbindungen im Massenspektrometer einen Memoryeffekt erzeugen, der lange erhalten bleibt. Außerdem kann es zu Diskriminierungen von Analyten kommen, wenn diese schlechter ionisierbar sind als die Ionenpaarreagenzien. Das deutlich flüchtigere Ionenpaarreagenz Triethylamin verhält sich ähnlich wie die Tetrabutylammoniumsalze. Aus diesem Grund setzen verhältnismäßig wenige Forschergruppen Triethylamin als Ionenpaarreagenz in der LC-MS-Kopplung ein.^[104,105]

1.5.3 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer ist ein äußerst empfindlicher und selektiver Detektor. Mit ihm können die Massen von Molekül- und Fragmentionen bestimmt werden. Aufgrund der hohen Selektivität ist die simultane Bestimmung mehrerer Massen möglich, so dass vorgeschaltete Trennungen oft nicht vollständig sein müssen.

Der Aufbau eines einfachen Massenspektrometers ist in Abbildung 1.13 schematisch dargestellt.



Abbildung 1.13: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers

In dem Einlasssystem müssen die Analyten in die Gasphase überführt, ionisiert und in das Hochvakuum des Massenspektrometers transferiert werden. Die Auswahl des Einlasssystems ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Proben. Dementsprechend gibt es Einlasssysteme, die speziell für feste, flüssige oder gasförmige Proben geeignet sind. Die Kopplung der Massenspektrometrie mit chromatographischen Methoden (GC, LC, CEC, etc.) erfordert den Einsatz von Interfaces (siehe Kapitel 1.5.1).

Der Massenanalysator dient zum Trennen von Massen. In Verbindung mit dem Detektor erfolgt die Bestimmung der Masse. Es gibt verschiedene Massenanalysatoren, denen unterschiedliche Trennprinzipien zugrunde liegen. Die wichtigsten sind derzeit das magnetische und elektrische Sektorfeld, der Quadrupolfilter (Q), das Flugzeitspektrometer (TOF), der Quistor (Ionenkäfig) und das Ionencyclotronresonanz-Spektrometer (ICR). Allen Analysatoren ist gemein, dass ein Hochvakuum benötigt wird, um Stöße zwischen Ionen und Gaspartikeln zu vermeiden. Das in dieser Arbeit eingesetzte Massenspektrometer beinhaltet sowohl einen Quadrupol als auch ein TOF. Der Detektor registriert die im Massenanalysator getrennten Ionen. Für die Detektion kleiner Ionenströme setzt man die in vielen Bauformen erhältlichen Elektronenvervielfacher ein. Dazu zählen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), Kanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron[®]) und Vielkanalplatten (Microchannelplates, MCP).

Das Datenverarbeitungssystem hat besonders in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Die heute zur Verfügung stehenden Computer und die hochentwickelte Software

dienen nicht mehr nur zur Verarbeitung und Auswertung der sehr großen Datenmengen, sondern auch zur Gerätesteuerung.

1.5.4 Möglichkeiten der LC-QTOF-Kopplung

Das bei der LC-QTOF-Kopplung eingesetzte Massenspektrometer QTOF-UltimaAPI der Firma Micromass ist in Abbildung 1.14 schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein Triplepolmassenspektrometer, dessen Hauptbestandteile ein Quadrupol, eine Stoßzelle und ein TOF sind. Da eine Kombination unterschiedlicher Massenanalysatoren vorliegt, spricht man auch von einem Hybridmassenspektrometer.

In der Abbildung ist zu sehen, dass in der Flugröhre des TOFs zwei Ionenreflektoren eingebaut sind. Dadurch können die Ionen dreimal umgelenkt werden, bis sie schließlich auf den MCP-Detektor treffen. Die sich daraus ergebende *W-Optik* hat den Vorteil, dass sich die Flugstrecke verlängert und die Auflösung durch den fokussierenden Effekt der Ionenreflektoren verbessert. Abhängig von den Geräteeinstellungen kann gewechselt werden zwischen der *W*- und der *V*-Optik. Die *V*-Optik, bei der die Ionen nur einmal umgelenkt werden, hat den Vorteil, dass die Empfindlichkeit höher ist (Faktor 3-4). Nachteilig ist jedoch die kleinere Auflösung (*V*-Modus: ≤ 10.000 ; *W*-Modus: ≤ 20.000).

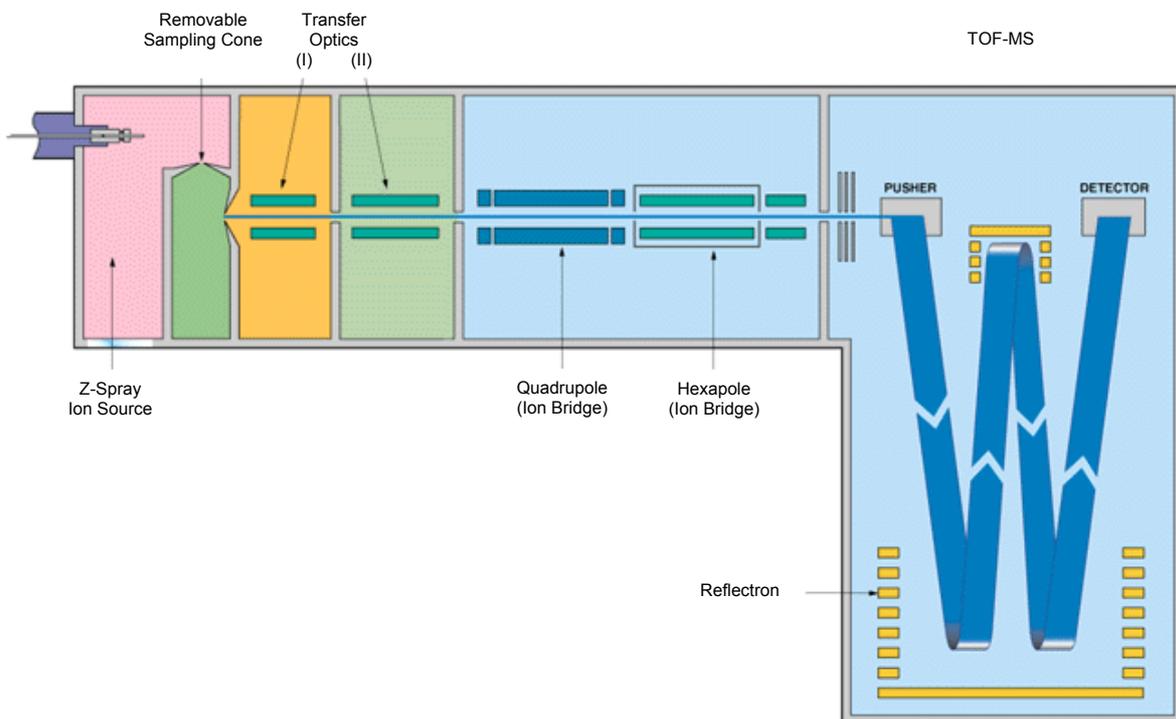


Abbildung 1.14: Q-TOF-Massenspektrometer der Firma Micromass

Mit dem Gerät können verschiedene Messungen durchgeführt werden. Neben der Aufnahme von hochauflösenden Massenspektren, ist auch die Aufnahme von MS/MS-Spektren möglich. Zudem können mit Hilfe eines *Lockspray-Verfahrens* Präzisionsmassen bestimmt werden (siehe Kapitel 1.5.4.2).

Vor dem Massenspektrometer findet eine weitere Detektion mit einem Diodenarraydetektor (DAD) statt. Der DAD misst die Lichtabsorption im UV/VIS-Bereich (200-700 nm) und liefert so wichtige Informationen über den Farbstoffchromophor. Für Quantifizierungen ist der DAD besser geeignet als das MS, da die Lichtabsorption über einen großen Konzentrationsbereich hinweg linear ist. Beim TOF-MS hingegen verläuft die Signalstärke nur in einem relativ kleinen Bereich linear zur Konzentration. Außerdem ist die Ionenausbeute in der ESI- bzw. APCI-Quelle in hohem Maße von der Matrix abhängig. Die Quantifizierung von sehr kleinen und sehr großen Konzentrationen sollte deshalb wenn möglich mit dem DAD erfolgen.

1.5.4.1 MS-MS-Experimente

Die Fragmentierung ausgesuchter Ionen (Mutterionen) im Q-TOF erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst wird der vordere Quadrupol so eingestellt, dass nur eine bestimmte Masse den Filter passieren kann. In der darauf folgenden Stoßzelle findet die stoßinduzierte Fragmentierung der Mutterionen statt. Als Stoßzelle dient ein gekapselter Hexapol, der mit ca. 1 mbar Argongas gefüllt ist. Durch zunehmende Beschleunigung der Mutterionen wird ihre kinetische Energie schließlich so groß, dass die Stöße mit dem Argon zu einer Fragmentierung führen. Die dabei gebildeten Tochterionen werden anschließend im TOF getrennt und detektiert.

Der Informationsgehalt von MS/MS-Spektren kann bei der Aufklärung chemischer Strukturen hilfreich sein. Voraussetzung ist jedoch, dass eine schlüssige Interpretation des beobachteten Fragmentierungsmusters möglich ist. Die in Triplepolmassenspektrometern durch stoßinduzierte Kollision (CID) gewonnenen MS/MS-Spektren unterscheiden sich deutlich von Massenspektren, die durch Elektronenbeschuss (EI) mit 70 eV in der GC-MS erhalten werden. Dementsprechend können die Fragmentierungsmechanismen, die seit Bestehen der Elektronenstoßionisation für die Interpretation der EI-Spektren aufgestellt wurden, nicht für die Deutung der CID-Spektren genutzt werden. Ebenso sind die sehr

umfangreichen Spektrenbibliotheken, die inzwischen für EI-Spektren existieren nicht auf CID-Spektren anwendbar. Bisläng gibt es keine größeren CID-Spektrenbibliotheken, die kommerziell erhältlich sind. Der Grund dafür ist, dass das Fragmentmuster einer Substanz sowohl abhängig ist von den Geräteeinstellungen (Beschleunigungsspannung, Druck des Stoßgases, etc.), als auch von dem Gerät selbst (d. h. bei gleichen Einstellungen und gleichen Gerätetypen von unterschiedlichen Herstellern findet man verschiedene MS/MS-Spektren).

Für die Aufnahme von MS/MS-Spektren werden deutlich größere Substanzmengen benötigt, als für die Messung von Molekülonen.

1.5.4.2 Bestimmung von Präzisionsmassen

Unter dem Begriff Präzisionsmasse versteht man im allgemeinen eine Masse, die so genau bestimmt wurde, dass die Abweichung von der theoretischen Masse kleiner 5 ppm ist. Der Nutzen der relativ aufwendigen Präzisionsmassenbestimmung besteht u. a. in der Möglichkeit, von unbekanntem Verbindungen die Summenformeln zu ermitteln. Als Beispiel seien die isotonenreinen Verbindungen $^{14}\text{N}_2$ ($m = 28,0061 \text{ Da}$) und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ($m = 27,9949 \text{ Da}$) genannt, deren Massen sich um 400 ppm unterscheiden. Wenn von beiden Verbindungen die Präzisionsmasse bestimmt wurde, sind sie leicht zu unterscheiden. Bei zunehmend größeren Massen steigt die Anzahl der möglichen Summenformeln sprunghaft an. Dennoch kann die Summenformel in vielen Fällen ermittelt werden, wenn die Anzahl der möglichen Summenformeln durch Plausibilitätsbetrachtungen eingeschränkt wird. Bei der Suche nach Metaboliten können beispielsweise, durch Kenntnis der Ausgangsverbindung, viele Summenformeln ausgeschlossen werden. Auf diese Weise ist häufig auch die Summenformel von relativ großen Molekülen (1000 Da) zugänglich. Wenn die Summenformel der gemessenen Verbindung bekannt ist, kann die Präzisionsmasse auch zur Bestätigung dienen.

Präzisionsmassen können derzeit mit ICR-Massenspektrometern (Ionenzyklotronresonanz) und Flugzeitmassenspektrometern bestimmt werden. Der Einsatz von Flugzeitmassenspektrometern erfordert jedoch eine Auflösung größer 15.000, die zurzeit nur unter Verwendung der W-Optik (siehe Kapitel 1.5.4) zu erzielen ist. Außerdem muss zeitnah ein Standard mitgemessen werden, der später zur Korrektur der zu bestimmenden Massen benutzt wird.

Zu diesem Zweck bietet die Firma *Micromass* ein Locksprayverfahren an, das für die LC-MS-Kopplung geeignet ist. Das Lockspray stellt quasi eine zweite Elektrosprayquelle dar, die um 90° versetzt zur Elektrosprayquelle der LC angebracht ist (siehe Abbildung 1.15). Eine sich schnell drehende Kassette öffnet für fünf Sekunden den Weg für das Spray der LC. Anschließend dreht sich die Kassette weiter und verschließt diesen Weg. Gleichzeitig öffnet sich für eine Sekunde der Weg für das Lockspray. Danach springt die Kassette wieder zum Ausgangspunkt zurück und der Vorgang wiederholt sich.

Mit dieser Methode ist eine sehr zeitnahe Messung von Standardsubstanzen (Lockmassen) möglich, ohne dass der Ionisierungsprozess des Analyten von dem Standard beeinflusst wird. Als Standard sollte eine Verbindung ausgewählt werden, die ungefähr im gleichen Massenbereich liegt wie der Analyt. Zudem sollte darauf geachtet werden, dass die Signalhöhe des Analyten und des Standards vergleichbar sind, d. h. im richtigen Intensitätsbereich liegen.

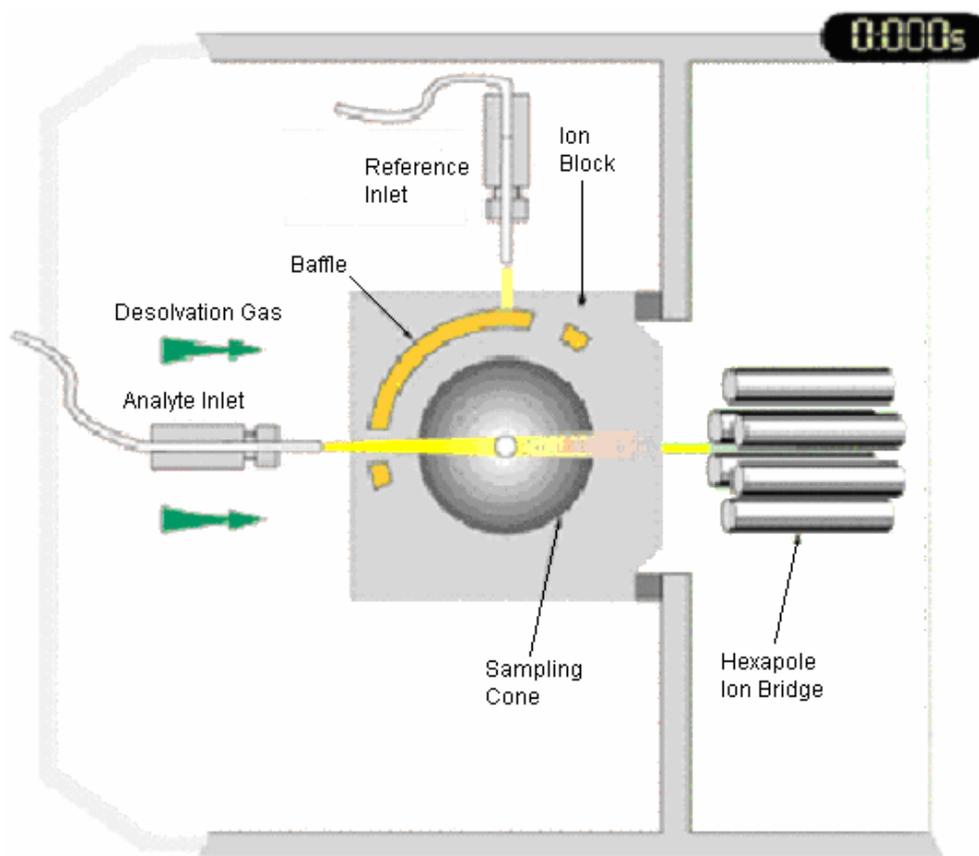


Abbildung 1.15: Locksprayverfahren der Firma Micromass

1.6 Aufgabenstellung

Die inzwischen allgemein anerkannte Notwendigkeit mit den uns zur Verfügung stehenden Ressourcen der Natur schonend umzugehen, erstreckt sich selbstverständlich auch auf Textilveredlungsprozesse. In dieser Arbeit sollen besonders die beim Färbeprozess mit Reaktivfarbstoffen anfallenden Abwässer betrachtet werden. Aufgrund der sehr hohen Restfärbigkeit ist die innerbetriebliche Wiederverwertung der Abwässer als Prozesswasser i. d. R. nicht möglich. Deshalb soll das Abwasser in einer prozessnahen Teilstrom-Behandlung mit Ozon entfärbt und anschließend einer Wiederverwertung z. B. als Waschwasser zugeführt werden.

Zu diesem Zweck muss sichergestellt sein, dass bei der Entfärbung keine Sekundärbelastung oder Aufgiftung stattfindet und die entstehenden Abbauprodukte den erneuten Einsatz des gereinigten Wassers im Prozess nicht nachteilig beeinflussen.

Es sollte deshalb eine chromatographische Methode entwickelt werden, mit der die komplexen Produktgemische nach Ozonbehandlung aufgetrennt werden können. Außerdem sollte die Charakterisierung der Produkte ohne die extrem zeitaufwendige Synthese von Vergleichssubstanzen möglich sein. Damit auch kleinste Mengen von Abbauprodukten nachgewiesen werden können, muss der chromatographischen Trennung ein Anreicherungsverfahren vorgeschaltet werden.

Weiterhin sollte der Reaktionsverlauf sowohl im Hinblick auf den Abbau der Hydrolysate ausgewählter Reaktivfarbstoffe als auch dem Auf- und Abbau von Produkten betrachtet werden, damit eine aus ökologischer sowie wirtschaftlicher Sicht optimale Entfärbungsdauer ermittelt werden kann.

In einer vergleichenden Gegenüberstellung der Ergebnisse von verschiedenen Farbstoffen sollten zudem typische Abbaureaktionen erkannt werden, die wahrscheinlich auch auf andere strukturell ähnliche Farbstoffe übertragbar sind. Es war daher notwendig, Molekülstrukturen größerer Abbauprodukte (also erste Abbauprodukte, die durch den Angriff von Ozon bzw. Hydroxylradikalen entstehen) zu bestimmen. Dies sollte durch Messung von Präzisionsmassen (Ermittlung der Summenformel) und zum Teil durch Aufnahme von NMR-Spektren isolierter Verbindungen erfolgen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Untersuchung einer möglichen Sekundärbelastung durch das Oxidationsverfahren

Bestimmte chlorierte Aromaten und insbesondere das „Seveso-Gift“ Dioxin sowie polychlorierte Biphenyle besitzen ein hohes umweltschädigendes Potential. Die Entstehung solcher Produkte durch das Oxidationsverfahren und eine damit verbundene Aufgiftung der Farbstoffabwässer muss vermieden werden. Eine mögliche Chlorierung von aromatischen Verbindungen konnte im Vorfeld der Untersuchungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Chlorid ist in praktisch allen Färbereiabwässern enthalten und kann infolge des hohen Redoxpotentials von Ozon zu Chlor oder Hypochlorit umgesetzt werden.

Zur Klärung der Frage, inwieweit eine Sekundärbelastung bei der Ozonung erfolgt, wurden Modelluntersuchungen mit 1-Naphthol durchgeführt. 1-Naphthol wurde als Modellsubstanz ausgewählt, da ein Naphtholgrundkörper in vielen Farbstoffen enthalten ist. Die Untersuchungen wurden bei pH 2, 7 und 10 durchgeführt. Dazu wurde Reinstwasser mit 0,1 g/l 1-Naphthol und 5 g/l NaCl versetzt. Anschließend erfolgte eine Behandlung mit Ozon. Die Oxidationsprodukte wurden mit Dichlormethan extrahiert und mittels GC-MS untersucht.

Als Ergebnis zeigte sich, dass bei allen untersuchten pH-Werten keine chlorierten Produkte entstehen. Neben dem Hauptprodukt Salicylsäure wurden u. a. Benzoesäure, Phthalsäure und Phthalaldehydsäure gefunden.^[23]

2.2 Auswahl und Hydrolyse der Reaktivfarbstoffe

Gemeinsam mit dem Farbstoffhersteller DyStar erfolgte die Auswahl von sieben Reaktivfarbstoffen, die hinsichtlich einer Ozonbehandlung untersucht werden sollten. Dabei fanden folgende Auswahlkriterien Beachtung:

- industriell häufig verwendete Chromophorklassen
- unterschiedliche Chromophorklassen
- verschiedene Reaktivgruppen

Von den ursprünglich ausgewählten sieben Farbstoffen wurden in dieser Arbeit jedoch nur vier betrachtet. Der Grund dafür ist, dass bei zwei Farbstoffen keine geeignete Hydrolysevorschrift erstellt werden konnte. In einem Fall führte die Hydrolyse zu einer Entfärbung der Farbstofflösung, in einem anderen verlief sie unvollständig. Bei dem dritten, hier nicht näher untersuchten Farbstoff bestand schon die Handelsware aus einer Vielzahl von Einzelverbindungen, so dass eine eindeutige Zuordnung und Identifizierung der Abbauprodukte nicht möglich gewesen wäre.

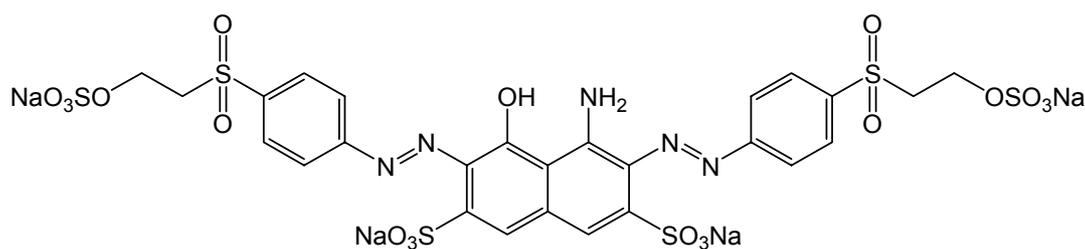
Bei den verbliebenen vier Farbstoffen handelt es sich um drei Azofarbstoffe (industriell sehr häufig eingesetzt) und einen Anthrachinonfarbstoff (siehe Tabelle 2.1). Als Reaktivgruppen sind sowohl Vinylsulfonanker als auch Chlortriazinanker enthalten.

Farbstoff	Chromophor	Reaktivgruppe
Marine C	Disazo +)	2* Vinylsulfon
Gelb D	Monoazo +) ++)	Vinylsulfon
Blau E	Anthrachinon +) ++)	Chlortriazin
Rot F	Monoazo +) ++)	Vinylsulfon

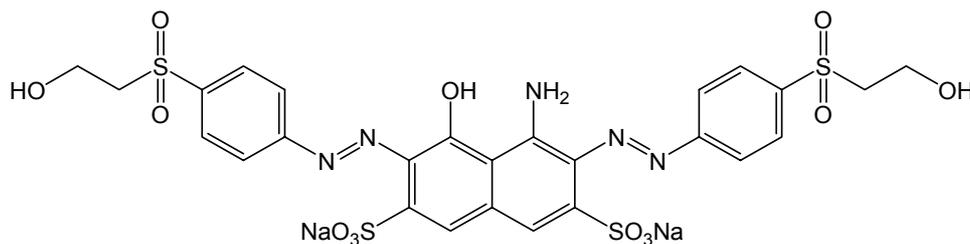
+) Trichromie (KKV); ++) Trichromie (Druck)

Tabelle 2.1: untersuchte Farbstoffe

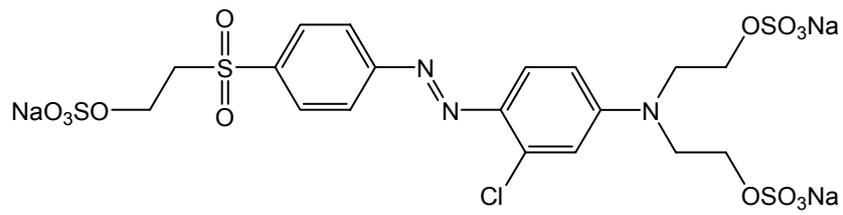
Die Strukturen der Handelswaren und der dazugehörigen Hydrolysate von den Farbstoffen Schwarz C, Gelb D, Blau E und Rot F sind im folgenden gezeigt:



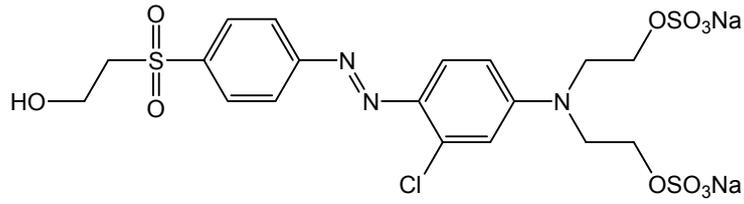
Marine C Handelsware



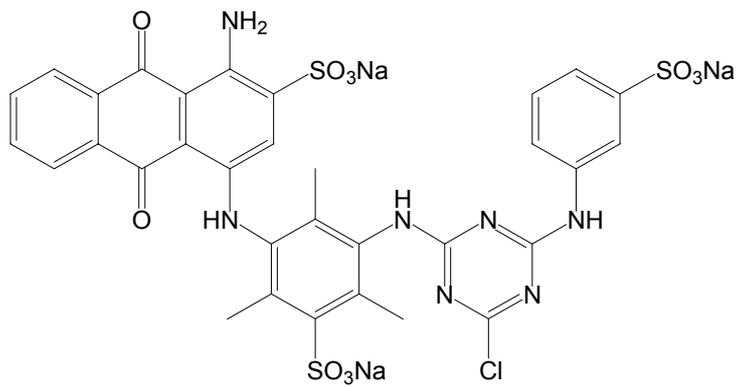
Marine C Hydrolysat



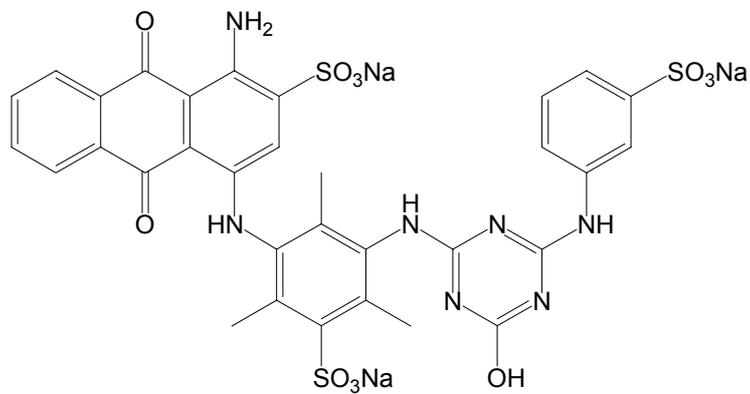
Gelb D Handelsware



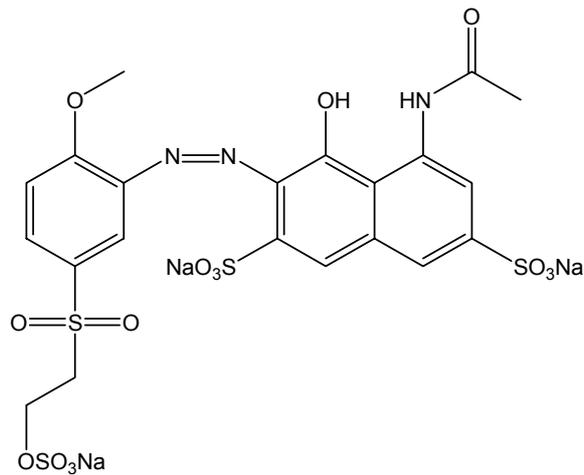
Gelb D Hydrolysat



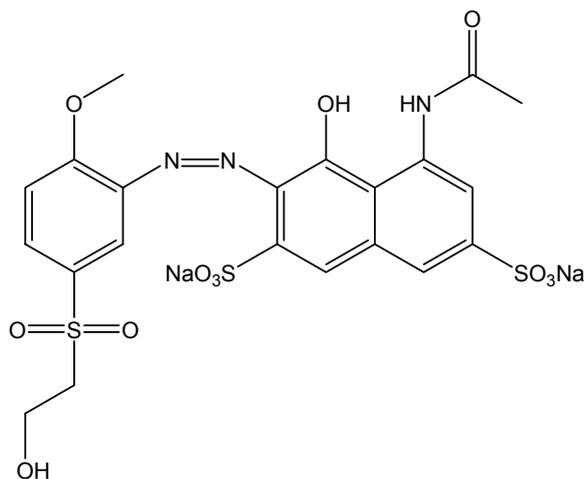
Blau E Handelsware



Blau E Hydrolysat



Rot F Handelsware



Rot F Hydrolysat

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liegt im Abwasser der hydrolysierte Farbstoff vor. Deshalb wurden zur Herstellung von definierten Modellabwässern in Anlehnung an den textilen Färbeprozess Hydrolysevorschriften ausgearbeitet mit dem Ziel, die Farbstoffe möglichst schonend (keine Bildung von Nebenprodukten) und vollständig in die hydrolysierte Form zu überführen.

2.2.1 Hydrolysebedingungen

Die Hydrolyse erfolgte in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Magnetrührer und Ölbadheizung. Der pH des in Reinstwasser (Millipore-Wasser) gelösten Farbstoffes (Konzentration: 1 g_{Handelsware}/l bzw. 2 ml_{Handelsware}/l für den gelösten Farbstoff Gelb D) wurde mit 1 N NaOH auf die in Tabelle 2.2 angegebenen Werte eingestellt.

Reaktivfarbstoff	Temperatur	pH	Reaktionszeit
Marine C	80 °C	12,0	1 h
Gelb D	80 °C	12,0	2 h
Blau E	90 °C	13,0	1 h
Rot F	80 °C	12,0	2 h

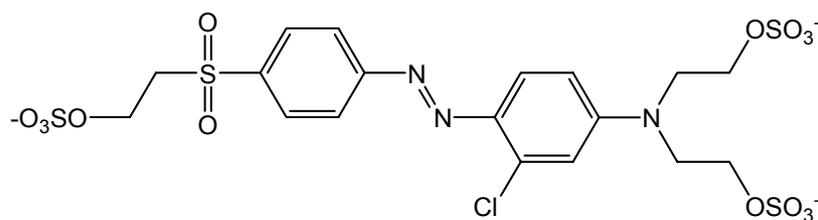
Tabelle 2.2: Bedingungen der Hydrolyse

Die Reaktionskontrolle erfolgte durch LC-DAD-Messungen, indem in bestimmten Zeitabständen Proben aus der Reaktionslösung entnommen wurden.^[106] Zum Stoppen der Reaktion wurden die Proben sofort mit 1 molarem Phosphatpuffer auf einen pH-Wert von 7 - 7,5 eingestellt und auf Temperaturen kleiner gleich 4 °C abgekühlt.

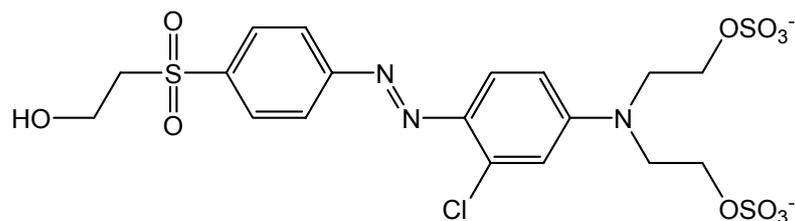
2.2.2 Vergleich von Handelsware und Hydrolysat

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Struktur der Handelsware und des Hydrolysats des Farbstoffes Gelb D abgebildet. Viele der industriell hergestellten Reaktivfarbstoffe stellen jedoch Produktgemische dar, so dass es sich bei den gezeigten Strukturen nur um die farbigen Hauptkomponenten handelt. Neben den Farbstoffen enthalten die Produkte zusätzlich funktionelle Additive wie Dispergatoren, Stellmittel, Entstaubungsmittel und andere. Angaben hierzu wurden uns vom Farbstoffhersteller auf vertraulicher Basis zur Verfügung gestellt.

In der Handelsware liegen die sehr gut wasserlöslichen Natriumsalze vor, die beim Lösen in Wasser dissoziieren.



gelöste Handelsware Gelb D



gelöstes Hydrolysat Gelb D

Die Hydrolyse des Farbstoffes Gelb D findet bei 80°C und pH 12 statt. Unter diesen Bedingungen ist nicht auszuschließen, dass neben der Bildung des Hydrolysats weitere Reaktionsprodukte entstehen. Da die hydrolysierte Lösung als Ausgangslösung für die oxidativen Entfärbungsversuche eingesetzt wird, sollten möglichst alle Komponenten der Hydrolyse bekannt sein, damit anschließend eine Zuordnung bzw. Identifizierung der Abbauprodukte erfolgen kann. In den Abbildungen 2.1 und 2.2 sind die DAD- bzw. TIC-Chromatogramme vor und nach der Hydrolyse von Gelb D gegenübergestellt.

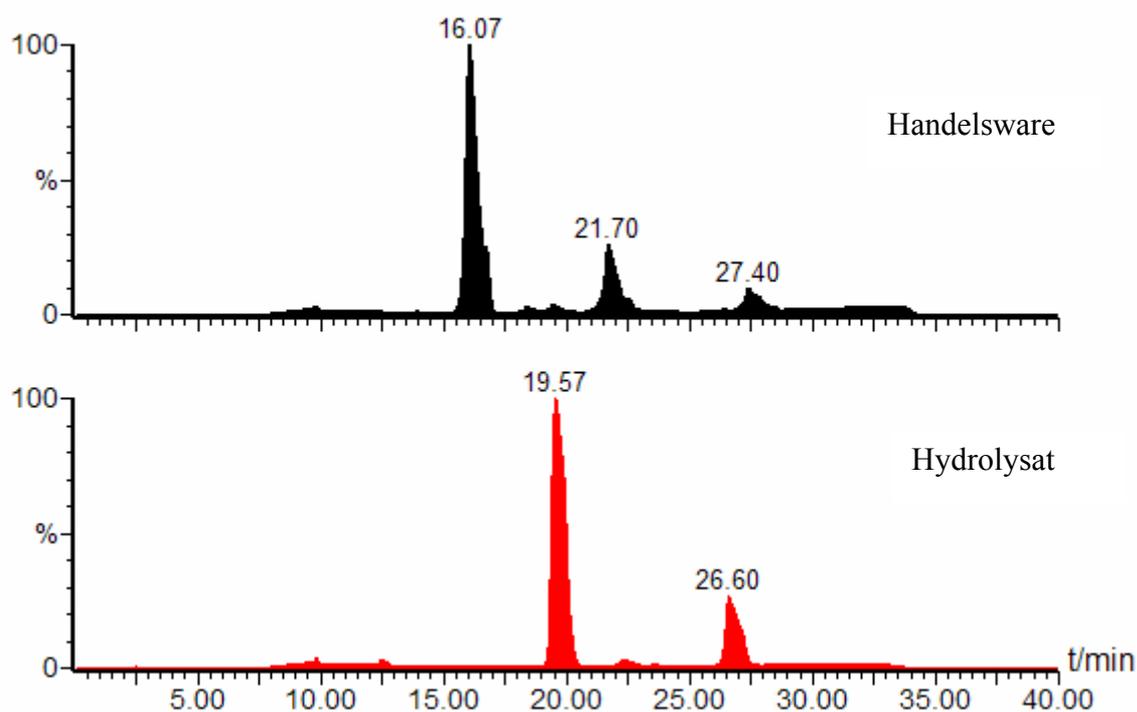


Abbildung 2.1: DAD-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat (Gelb D, ohne Anreicherung)

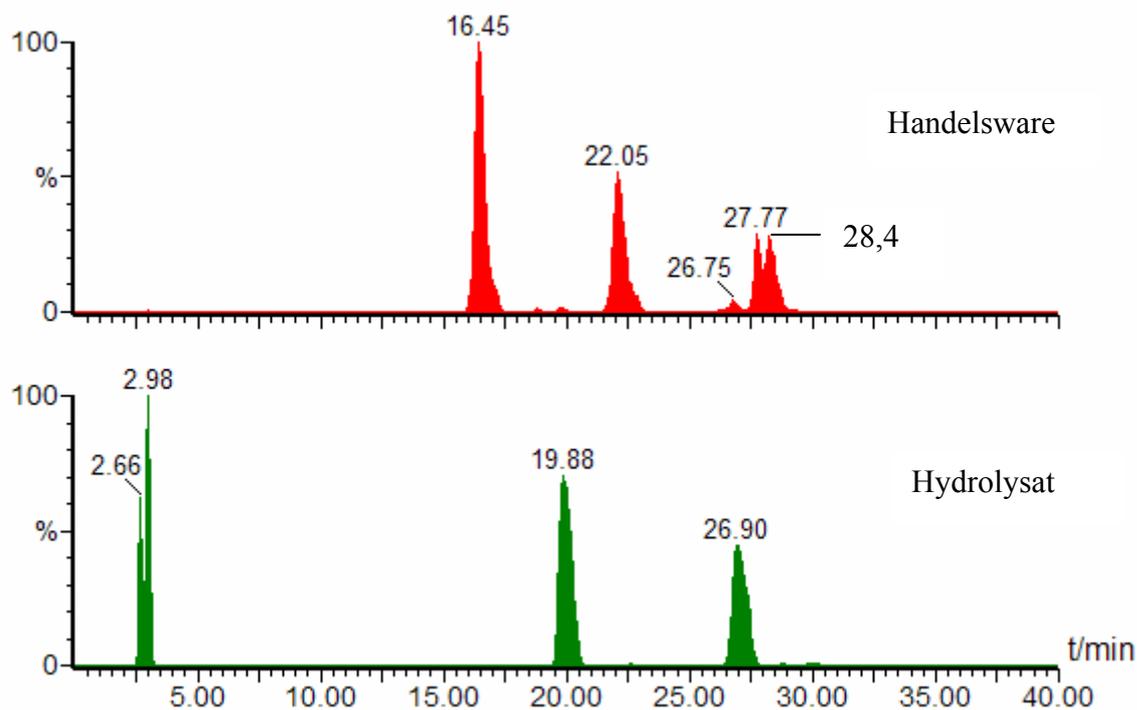


Abbildung 2.2: TIC-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat (Gelb D, ohne Anreicherung)

In Tabelle 2.3 sind für die Hauptkomponenten die Massen aus den TIC-Chromatogrammen und die Flächenwerte der DAD-Messungen aufgelistet.

$t_R^a)$	Masse	DAD-Fläche* 10^5	
		Handelsware	Hydrolysat
16,1	666	667	0
19,6	586	4	741
21,7	488	168	0
26,6	506	0,5	196
27,4	{ 568 } { 506 }	73	0
$\Sigma:$		922,5	937

a) aus DAD-Chromatogrammen

Tabelle 2.3: Hauptkomponenten von Gelb D

Im TIC-Chromatogramm der Handelsware sind neben der Hauptkomponente ($t_R = 16,5$ min) drei weitere größere Peaks zu sehen ($t_R = 22,1$ min, $t_R = 27,8$ min und $t_R = 28,4$ min), die im Hydrolysat nicht vorhanden sind. Das Massenspektrum der Hauptkomponente ($t_R = 16,5$ min) ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Es enthält drei Peakgruppierungen bei 292,5 Da, 488 Da und 666 Da. In allen drei Peakgruppen ist deutlich das Isotopenmuster für ein Chloratom zu erkennen. Die Masse 666 Da ($[M-H]^-$) kann direkt der Handelsware (berechnete Masse: 667 Da) zugeordnet werden. Das Isotopenmuster der Masse 292,5 Da ist in Abbildung 2.4 vergrößert dargestellt. Der Abstand der Isotopenpeaks von $m/z = 0,5$ (Kohlenstoff) bzw. $m/z = 1,0$ (Chlor) deutet auf ein zweifach negativ geladenes Ion hin ($[M-2H-SO_3]^{2-}$), das einer einfach negativ geladenen Verbindung der Masse 586 Da entspricht. Der größte Massenpeak bei 488 Da ergibt sich ebenso wie der bei 586 Da durch Fragmentierung (vermutlich in der Ionenquelle).

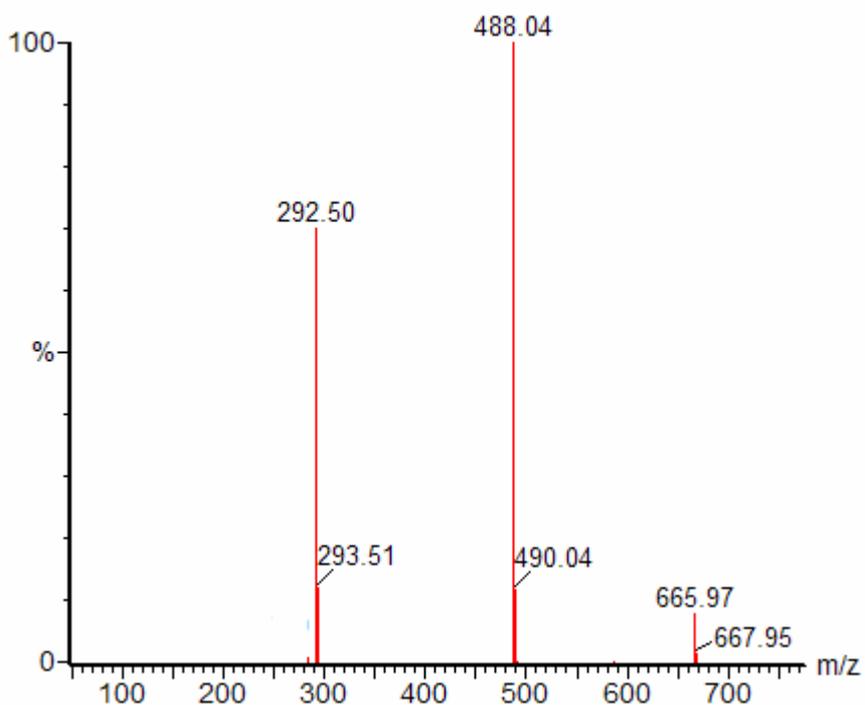
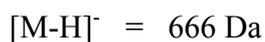


Abbildung 2.3: Massenspektrum (ESI-negativ) der Hauptkomponente von Gelb D Handelsware ($t_R = 16,5$ min)

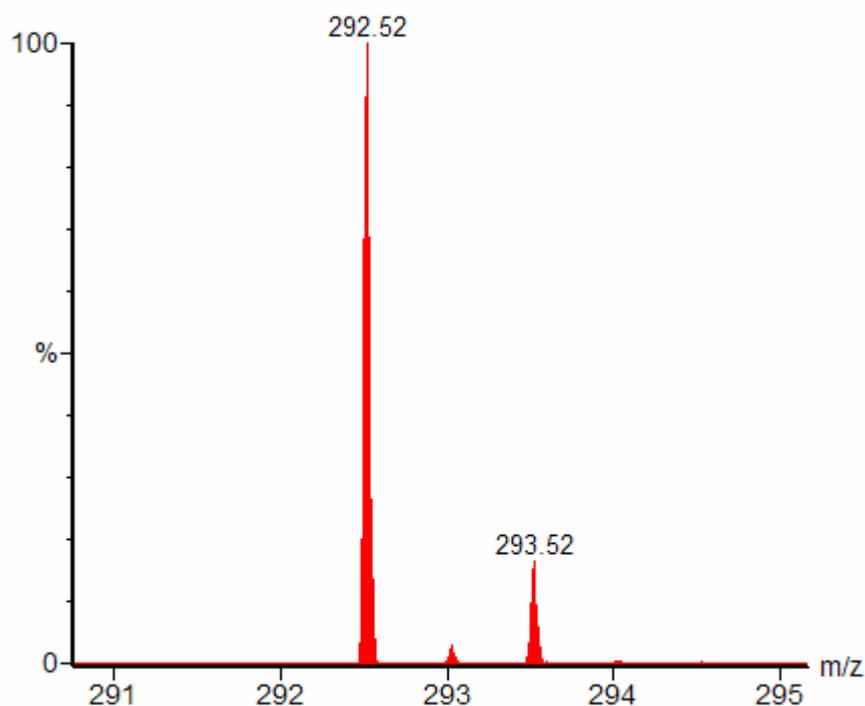


Abbildung 2.4: Isotopenmuster der Masse 292,5 Da

Bei den Retentionszeiten $t_R = 22,1$ min und $t_R = 27,8$ min werden die Massen 488 Da und 568 Da gefunden. Es handelt sich bei beiden Verbindungen um reaktive Vinylsulfone, die sich von der Struktur der Hauptkomponente ableiten (siehe Tabelle 2.4). Offensichtlich zeigt sich schon bei relativ kleinen pH-Werten (ca. 4-5) die hohe Reaktivität der Vinylsulfonanker. Die bei der Retentionszeit $t_R = 28,4$ min vorliegende Masse 506 Da ergibt sich durch Abspaltung einer SO_3 -Gruppe aus dem Hydrolysat (586 Da).

Die in Tabelle 2.4 vorgeschlagenen Strukturen beruhen auf Präzisionsmassenbestimmungen (siehe Kapitel 1.5.4.2).

In den TIC-Chromatogrammen des Hydrolyсата sind hauptsächlich zwei Peaks ($t_R = 19,9$ min und $t_R = 26,9$ min) zu sehen. Der größere Peak bei $t_R = 19,9$ min entspricht der Komponente, die durch Hydrolyse des Vinylsulfonankers entsteht (586 Da). Durch Addition von Wasser an das reaktive Vinylsulfon (488 Da) bildet sich die Verbindung mit der Masse 506 Da bei $t_R = 26,9$ min (siehe Tabelle 2.4).

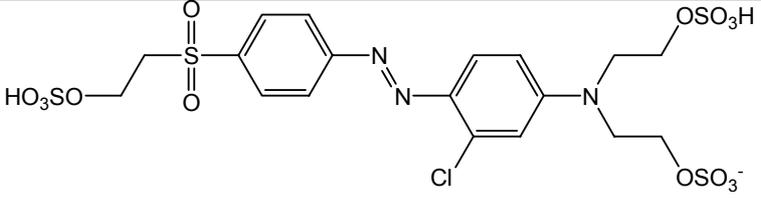
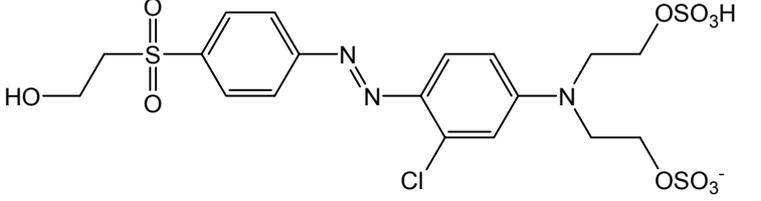
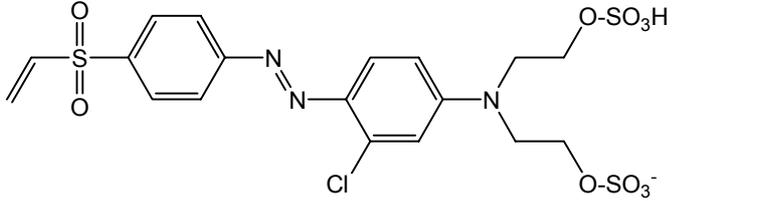
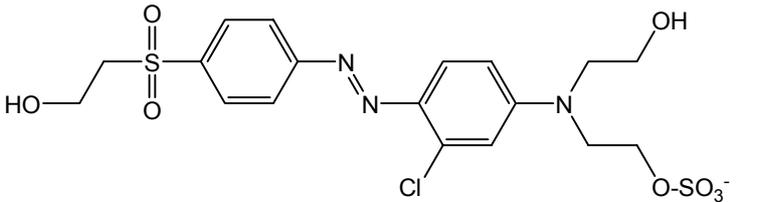
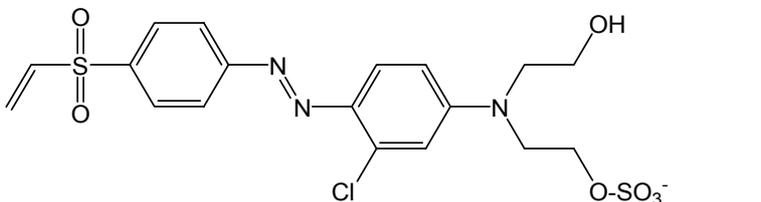
Masse (ESI-) [Da]	Strukturvorschlag
666 [M-H] ⁻	
586 [M-H] ⁻	
568 [M-H] ⁻	
506 [M-H] ⁻	
488 [M-H] ⁻	

Tabelle 2.4: Strukturvorschläge zu den gefundenen Komponenten von Gelb D (Handelsware und Hydrolysat)

2.3 Auswahl der chromatographischen Methode

Wie bereits in Kapitel 1.4 dargelegt, entsteht bei der oxidativen Entfärbung der Farbstoffhydrolysate ein komplexes Produktgemisch, das sich über einen breiten Polaritätsbereich erstreckt. Die chromatographische Trennung aller in diesem Gemisch enthaltenen Komponenten ist mit einer einzelnen LC-Methode nicht möglich. Für eine umfassende Untersuchung sind deshalb mehrere Verfahren notwendig (siehe Abbildung 2.5).

Der mittelpolare bis polare Bereich kann unter Verwendung von schwachen Ionenpaarreagenzien mit der LC(RPC)-QTOF-Technik analysiert werden (siehe Kapitel 1.4.1.3). Als Ionenpaarreagenz wurde Ammoniumacetat verwendet, das im Vergleich zu anderen Ionenpaarreagenzien zwar weniger lipophil ist, aber dennoch dafür ausreicht, dass die Analyten an der stationären Phase retardiert werden. Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit und der geringen Oberflächenaktivität des Ammoniumacetats stellt sich kein unerwünschter Memoryeffekt ein (dieser Effekt tritt bei Verwendung der klassischen Ionenpaarreagenzien wie z. B. Tetrabutylammoniumhydrogensulfat auf). Ein weiterer Vorteil des Ammoniumacetats ist, dass es bei der Ionisierung die Funktion eines Hilfsreagenzes übernimmt.

Sehr polare Verbindungen wie z. B. kleinere Alkyl- und Arylsulfonsäuren oder anorganische Salze entziehen sich jedoch unter den zuvor genannten Bedingungen einer chromatographischen Trennung. Diese Komponenten können mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) separiert werden. Daher wurden bei der Firma *BIS (Bayer Industry Services)* IC-MS Messungen in Auftrag gegeben (siehe Kapitel 2.5.3). Zudem wurde BIS mit präparativen HPLC-Trennungen/Anreicherungen und hochauflösenden NMR-Messungen (700 MHz) betraut (siehe Kapitel 2.3.1, 4.1).

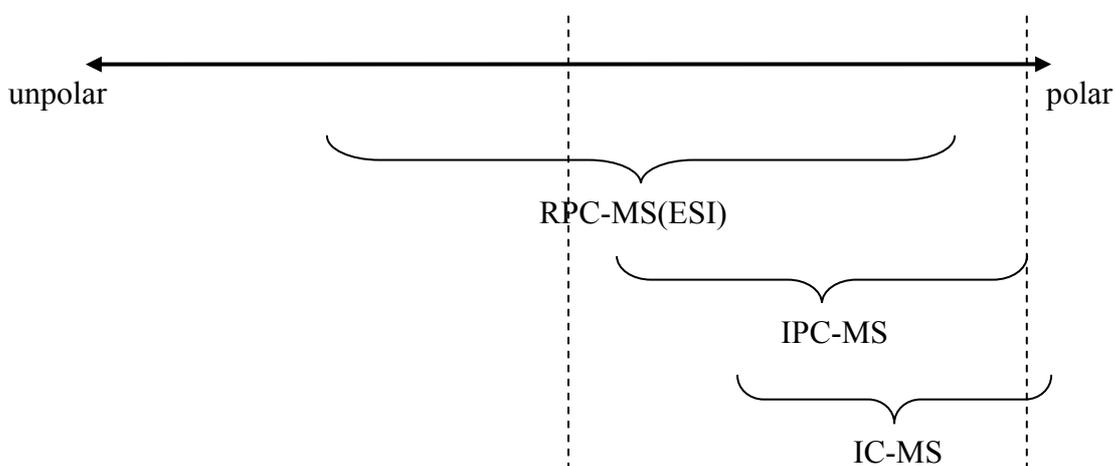


Abbildung 2.5: LC-Analyselösungen in Abhängigkeit der Polarität

2.3.1 Isolierung von Produkten durch präparative HPLC

Mit Hilfe der präparativen HPLC können gezielt Verbindungen isoliert und angereichert werden. Dies kann z. B. dann erforderlich sein, wenn von Verbindungen, die nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen, NMR-Spektren aufgenommen werden sollen.

Bei der präparativen HPLC werden größere Säulen als bei der normalen HPLC eingesetzt. In dieser Arbeit diente eine 30 cm lange RP-18-Säule mit einem Innendurchmesser von 10 mm zur präparativen Trennung. Als Eluenten wurden 25 mmolare Lösungen von Ammoniumacetat in Wasser bzw. in Wasser/Acetonitril (7/3) eingesetzt. Die Eluentenzusammensetzung hat den Vorteil, dass nur flüchtige Bestandteile enthalten sind. So können Fraktionen von mehreren HPLC-Läufen vereinigt werden und durch leichtes Erhitzen und Anlegen eines Vakuums vom Lösungsmittel befreit werden. Damit auch das Ammoniumacetat vollständig aus der Probe entfernt wird, müssen die eingeengten Proben wiederholt mit Wasser aufgenommen und im Vakuum getrocknet werden.

Insgesamt ist das Verfahren jedoch mit einem sehr hohen Zeit-, Arbeits- und Kostenaufwand verbunden. Bei der Anreicherung von sehr kleinen Substanzmengen kommt hinzu, dass extrem sauber gearbeitet werden muss, da die Gefahr von Kontaminationen hoch ist.

Die präparative Anreicherung von Fragmenten der Farbstoffe Gelb D und Rot F erfolgte in Zusammenarbeit mit Bayer Industry Services. Für die Farbstoffe Marine C und Blau E wurden eigene Methoden verwendet.

2.4 Festphasenextraktion (SPE-Anreicherung)

Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde in Verbindung mit der LC-MS-Analytik ein SPE-Probenanreicherungsverfahren (Solid Phase Extraktion) eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden SPE-Kartuschen verwendet, die poröse Kieselgel-Partikel mit spezieller Oberflächenmodifikation enthalten. An diesen Partikeln werden die Analytmoleküle abhängig von ihrer Polarität bzw. Struktur mehr oder weniger stark adsorbiert. Durch geeignete Auswahl der mit verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten erhältlichen SPE-Kartuschen können die Analyten gezielt zurückgehalten werden.

In der Praxis leitet man ein bestimmtes Volumen der Probelösung durch die zuvor konditionierte SPE-Kartusche. Während das Lösungsmittel durch die Kartusche hindurch läuft,

werden die Analyten an der Kartuschenfüllung festgehalten. Danach spült man die Analyten mit einer geringeren Menge eines Lösungsmittels, das eine deutlich höhere Elutionskraft hat, wieder aus der Kartusche heraus.

Für die Anreicherung der Reaktivfarbstoffhydrolysate und deren oxidative Abbauprodukte hat sich in Vorversuchen die Verwendung von Phenylphasen bewährt. Analytmoleküle mit aromatischer Grundstruktur können an der Phenylphase durch π - π -Wechselwirkungen adsorbiert werden. Es adsorbieren vorwiegend die mittelpolaren bis polaren Verbindungen, wohingegen die sehr polaren bis salzartigen Komponenten nicht zurückgehalten werden. Mit diesem Verfahren lassen sich abhängig vom eingesetzten Farbstoff Anreicherungen um den Faktor fünf bis fünfzig erreichen. In Abbildung 2.6 sind beispielhaft eine um den Faktor 17 angereicherte und eine nicht angereicherte Probe gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die Signalfächen im Chromatogramm der angereicherten Probe deutlich größer sind (Peak bei $t_R = 28,7$ min: Faktor 34; Peak bei $t_R = 30,0$ min: Faktor 23). Die Unterschiede bei einzelnen Komponenten der Probe beruhen vermutlich auf Diskriminierungseffekten bei der Ionisierung.

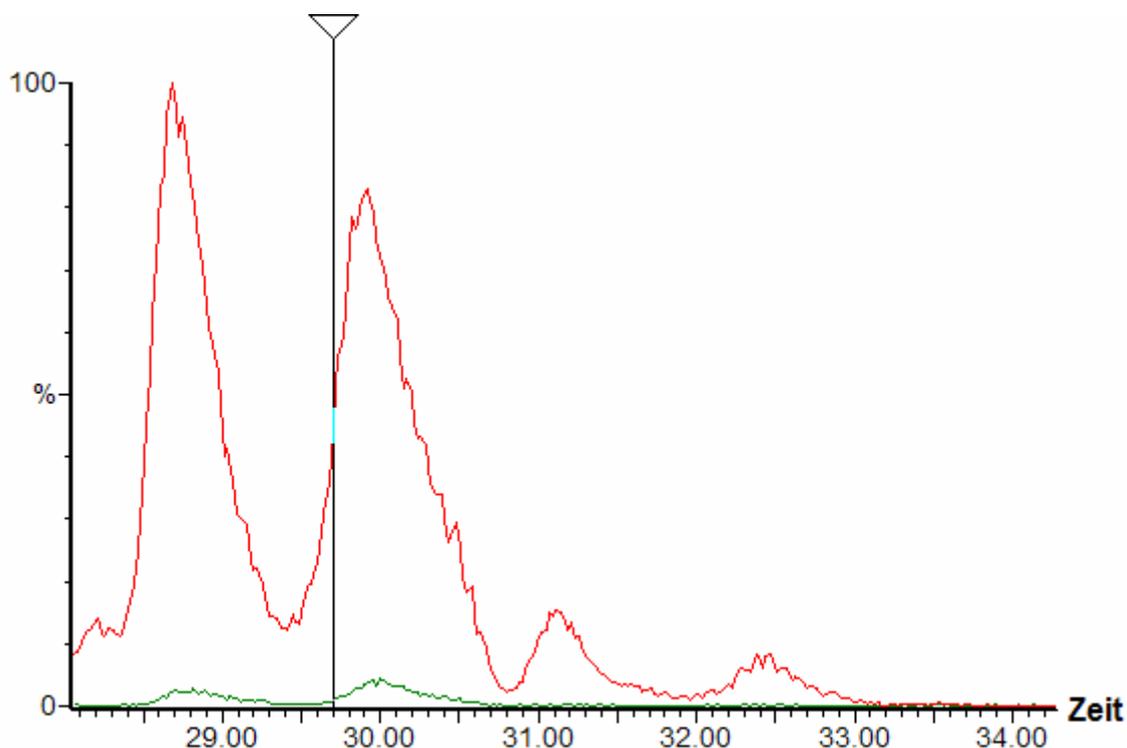


Abbildung 2.6: Vergleich zwischen angereicherter (rote Linie) und nicht angereicherter Probe (grüne Linie); Anreicherungsfaktor: 17; TIC: ESI-negativ, Farbstoff: Gelb D Hydrolysat

2.5 Ozonisierung der Hydrolysate

Die Ozonisierung der Hydrolysatlösung erfolgt in einem Blasensäulenreaktor (siehe Abbildung 2.7), in den durch eine Glasfritte (Porosität 3) ein Sauerstoff-/Ozongemisch eingeleitet wird. Dabei bilden sich sehr kleine Gasbläschen, die mit einer relativ langen Verweilzeit durch die Lösung nach oben steigen. Das im Vergleich zu größeren Bläschen günstigere Volumen-/Oberflächenverhältnis fördert den Austausch des Ozons an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit. Damit eine möglichst homogene Lösung vorliegt, wird die Reaktionslösung mit Hilfe einer Bypassleitung und einer Schlauchpumpe umgewälzt. Probeentnahmen während der Reaktion sind über eine Stichleitung am Bypass möglich.

Bei der Entfärbung wurden der pH-Wert und die Farbstoffkonzentration der Hydrolyse beibehalten (Ausnahme: der pH-Wert des Farbstoffes Blau E wurde von 13,0 auf 12,0 abgesenkt). Nachfolgend sind die Bedingungen der Entfärbungsexperimente im Labor aufgelistet:

- pH-Wert: 11,5-12,0
- Farbstoffkonzentration: 1 [g*l⁻¹] bzw. 2 [ml*l⁻¹] für flüssige Handelswaren
- Temperatur: RT
- c_{Ozon}: 8,8 [mg*min⁻¹]
- Volumenstrom O₂: 4,0 [l*min⁻¹]

Mit fortschreitender Entfärbung wurden in bestimmten Zeitabständen über die Bypassleitung Proben entnommen. Zum Stoppen der Reaktion wurden die Proben sofort nach der Entnahme mit einem 1 molaren Phosphatpuffer (pH 7,0) versetzt (Absenken des pH-Wertes der Proben auf 7,0 - 7,5) und mindestens 5 Minuten mit Helium begast, um noch gelöstes Ozon aus der Lösung zu treiben. Danach wurden die Proben umgehend auf Temperaturen unter 4°C gekühlt.



Abbildung 2.7: Entfärbung eines blauen Farbstoffes mit Ozon in einem Blasensäulenreaktor

2.5.1 Zeitlicher Verlauf der Entfärbung

Der zeitliche Verlauf der Entfärbung ist im Hinblick auf ökonomische und ökologische Fragestellungen wichtig. Den im freien Wettbewerb stehenden Unternehmer interessieren auch wirtschaftliche Gesichtspunkte. Deshalb sollte der Entfärbungsprozess mit möglichst wenig Oxidationsmittel und einer kurzen Behandlungszeit auskommen. Andererseits soll durch die Oxidation ein möglichst vollständiger Abbau der farbigen Verbindungen erfolgen, was einer Mindestbehandlungszeit entspricht.

Das UV/VIS-Spektrum des hydrolysierten gelben Farbstoffes ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Man sieht deutlich das breite Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei 446 nm.

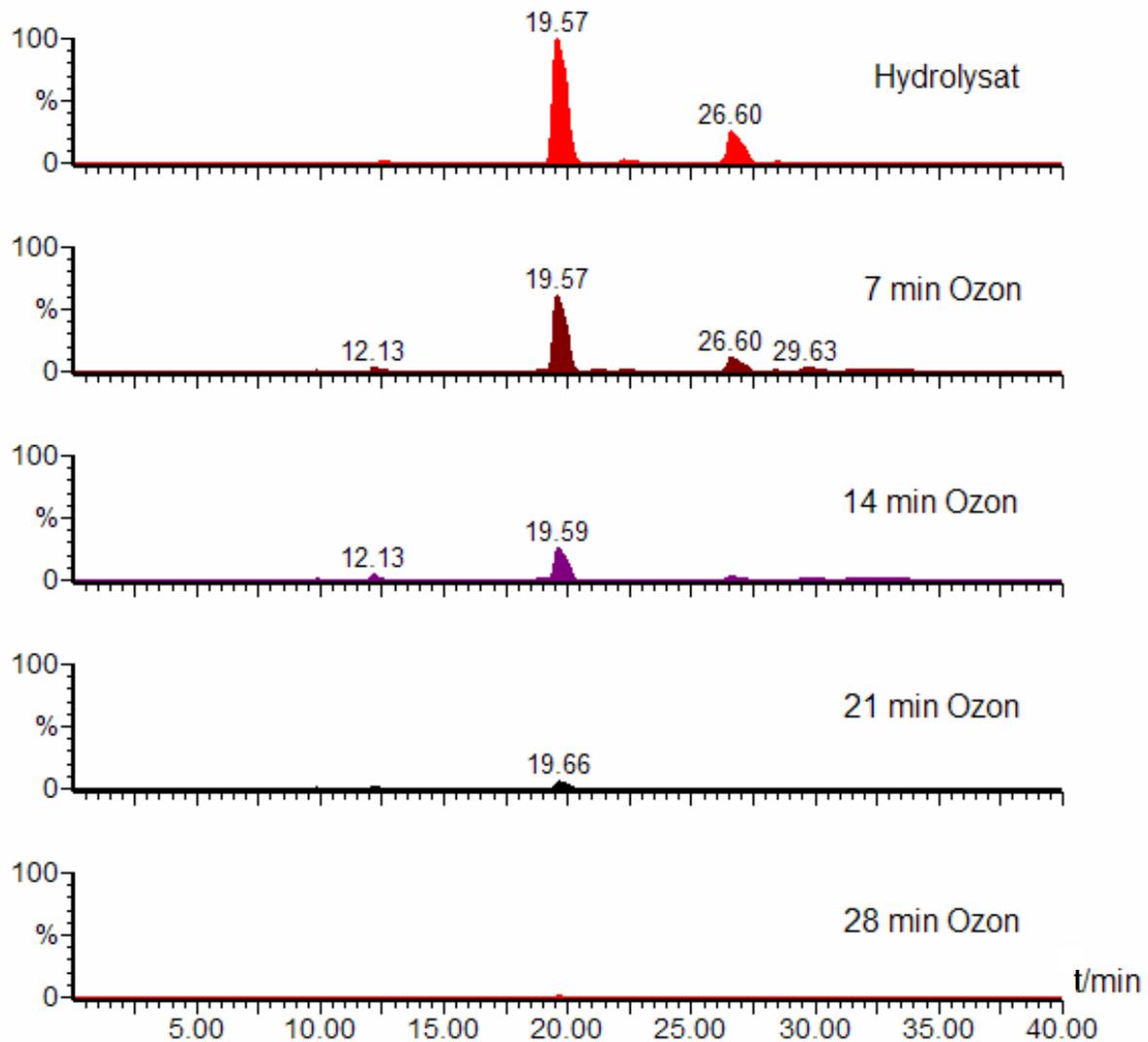


Abbildung 2.8: DAD-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer ($\lambda = 446 \text{ nm}$)

Entsprechend kann der zeitliche Verlauf der Entfärbung mit LC-DAD-Messungen bei $\lambda = 446 \text{ nm}$ verfolgt werden. In Abbildung 2.8 sind die DAD-Chromatogramme der Hydrolysatlösungen nach unterschiedlich langer Behandlungszeit mit Ozon dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bereits nach 7 Minuten die beiden Hauptpeaks bei $t_R = 19,6 \text{ min}$ und $t_R = 26,6 \text{ min}$ kleiner geworden sind. Nach 14 Minuten Ozonbehandlung sind die farbigen Verbindungen zu mehr als 75 % abgebaut und nach 28 Minuten ist der Entfärbungsgrad schon deutlich unter den vom Anhang 38 der Abwasserverordnung geforderten 95 %.

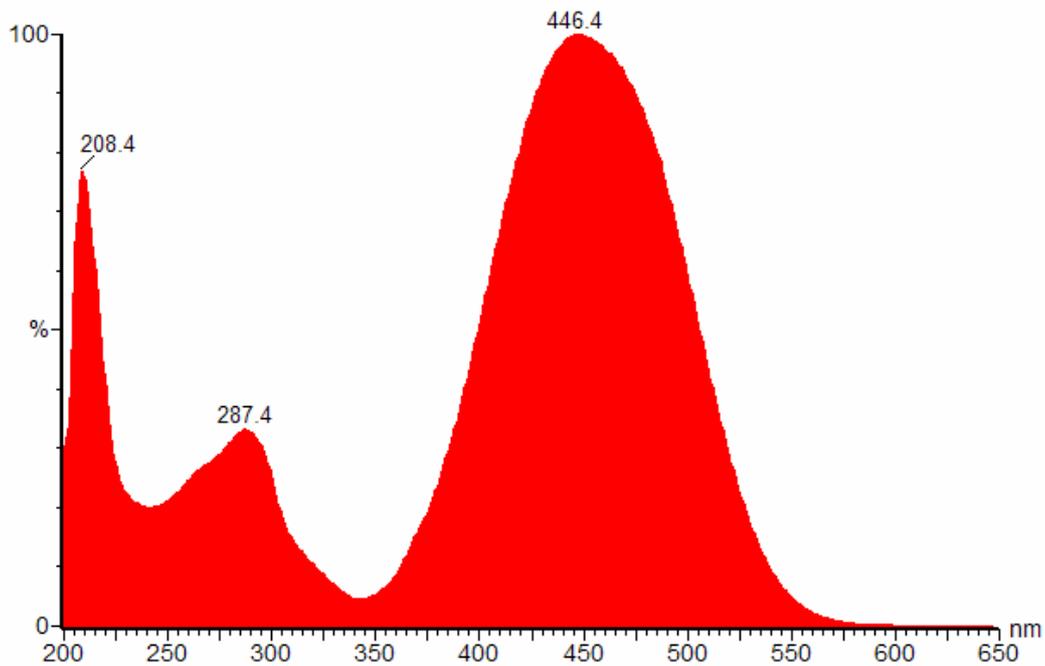


Abbildung 2.9: UV/VIS-Spektrum von Gelb D Hydrolysat

2.5.2 Charakterisierung der mittelpolaren Abbauprodukte

2.5.2.1 LC-QTOF im ESI-negativ-Modus

Wirkung der SPE-Anreicherung

In Abbildung 2.10 sind die Chromatogramme mit und ohne SPE-Anreicherung für eine 14 Minuten mit Ozon behandelte Probe von Gelb D Hydrolysat gegenübergestellt. Insbesondere im Retentionsbereich von 12 bis 15 Minuten treten durch die Anreicherung Peaks in Erscheinung, die zuvor nicht nachweisbar waren (siehe Abbildung 2.11).

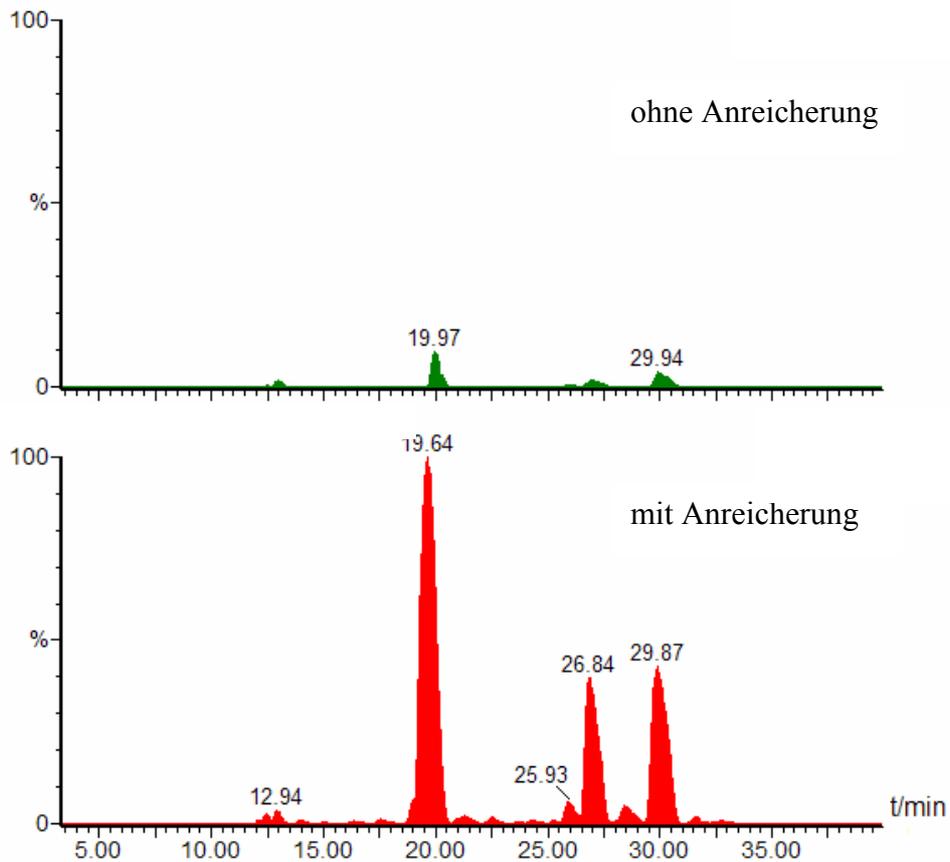


Abbildung 2.10: Wirkung der SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach 14 min Ozonbehandlung; ESI-negativ

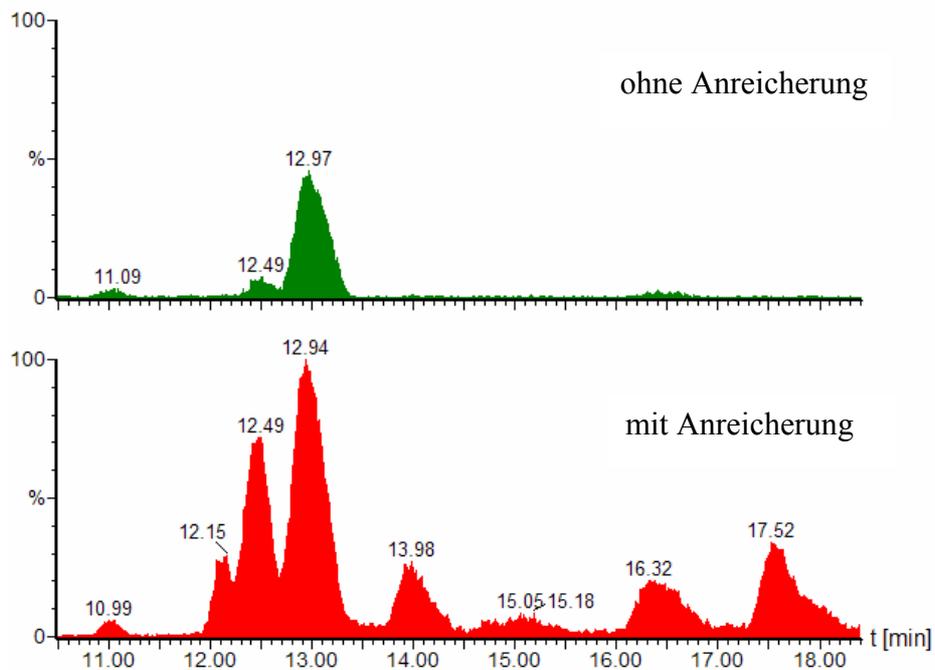


Abbildung 2.11: Wirkung der SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach 14 min Ozonbehandlung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.10

Auflistung und Quantifizierung der gefundenen Massen

Die bei der Ozonisierung der Farbstoffhydrolysate gebildeten Intermediate werden im weiteren Verlauf der Oxidation ebenfalls abgebaut. In den Abbildungen 2.12 und 2.13 ist zu sehen, dass nach 14 Minuten Abbauprodukte nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sind (Ausnahme: Substanz mit $t_R = 29,9$ min). Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 2.14 zeigt, dass nach weiteren 14 Minuten Ozonbehandlung die intermediär gebildeten Produkte wieder verschwinden (z. B. $t_R = 12,5$ min).

Bei dem verbleibenden Peak (siehe Abbildung 2.14, $t_R = 12,1$ min) handelt es sich um einen Systempeak (Masse: 293 Da), der infolge der SPE-Anreicherung in allen Chromatogrammen zu finden ist. Ein weiterer Systempeak der SPE-Anreicherung der ebenfalls eine Masse von 293 Da besitzt, tritt regelmäßig bei einer Retentionszeit von 28 bis 29 Minuten auf. Die Überprüfung dieses Befundes erfolgte mehrfach durch SPE-Blindversuche.

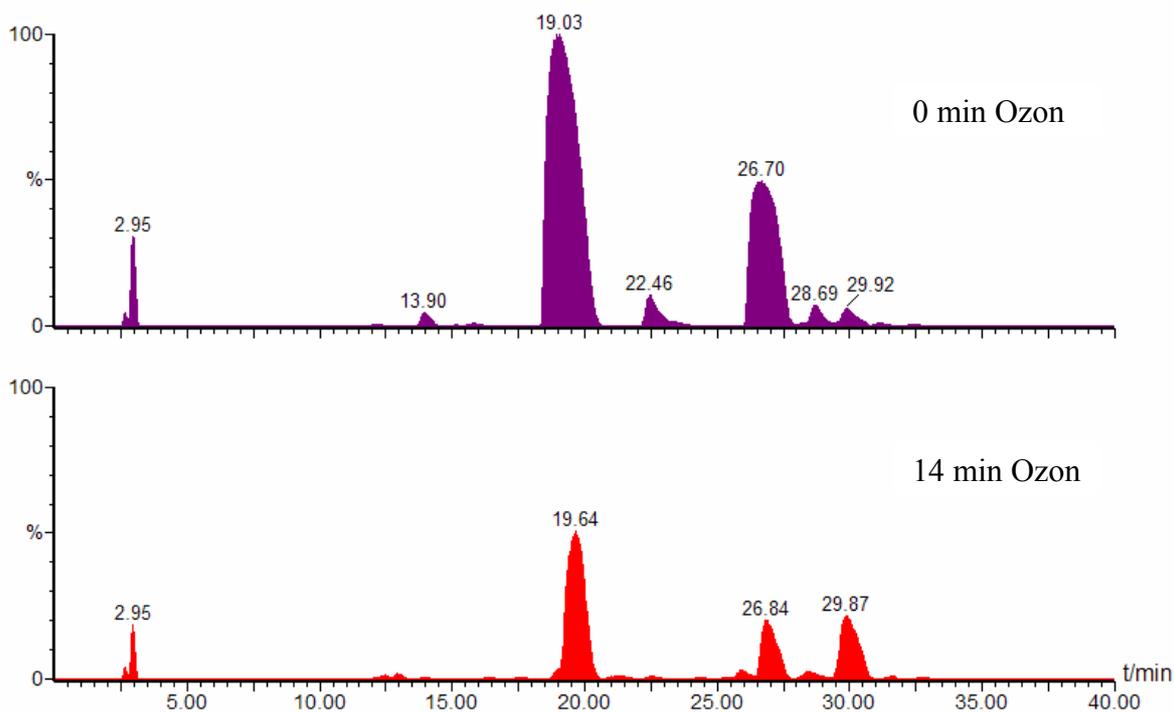


Abbildung 2.12: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

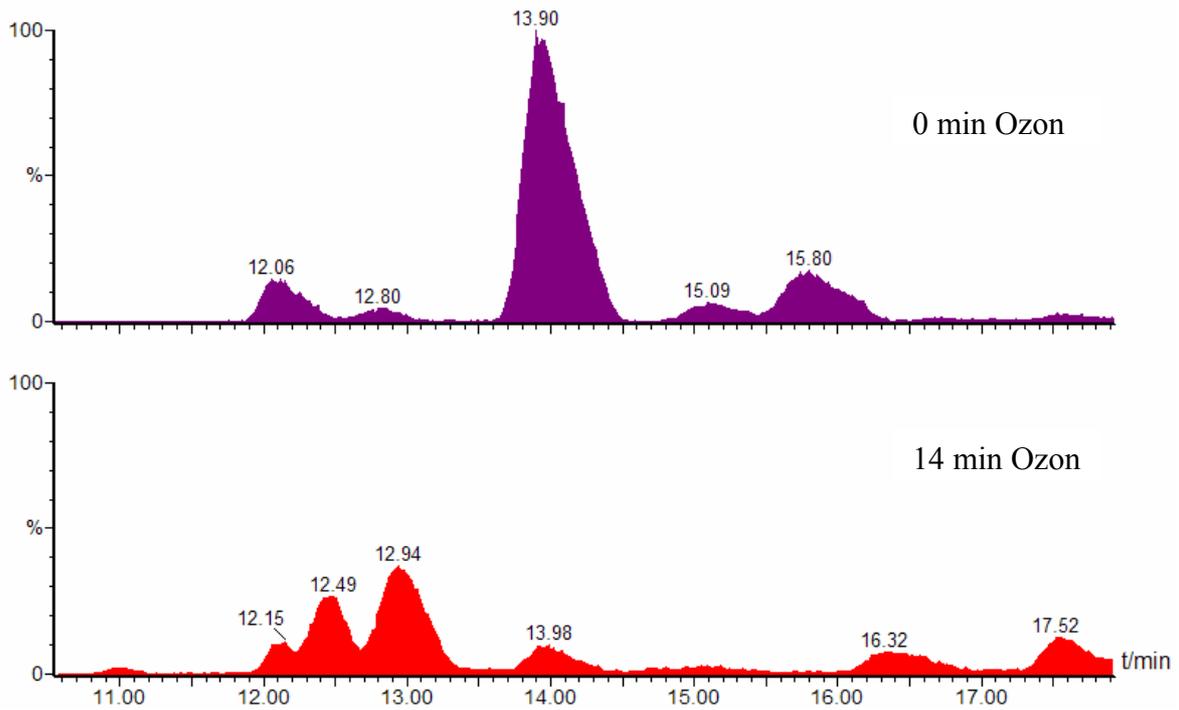


Abbildung 2.13: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.12

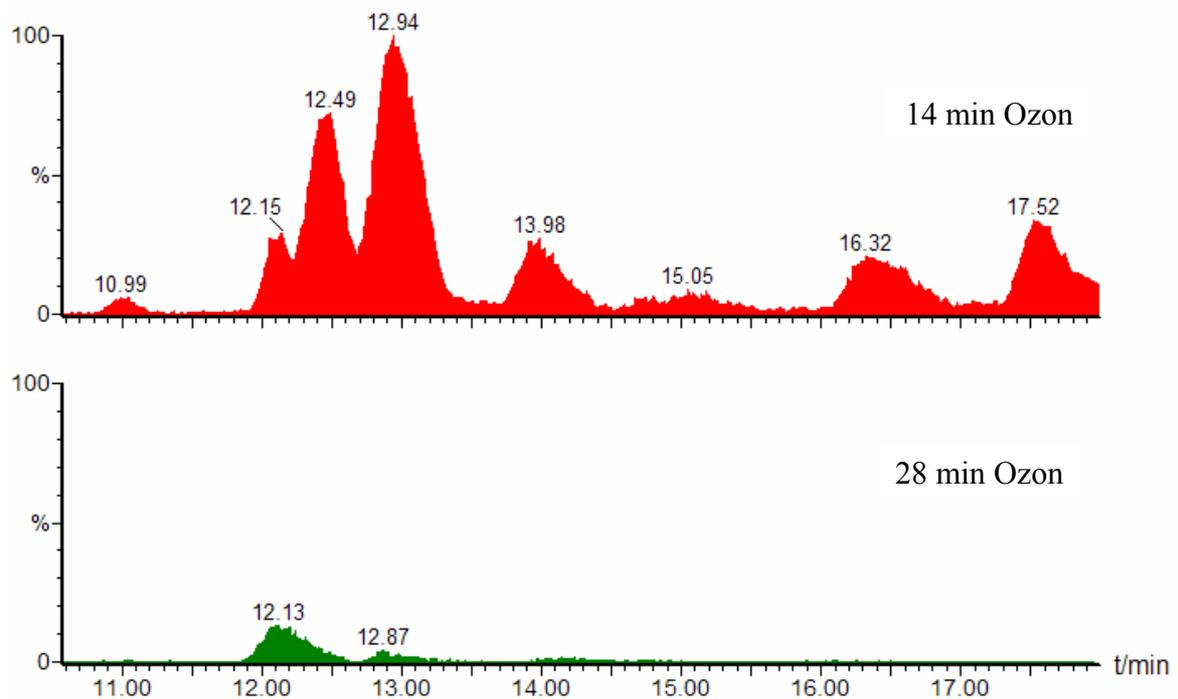


Abbildung 2.14: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat, 14 bzw. 28 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind alle der nachgewiesenen Abbauprodukte aufgelistet. Die erste Spalte der beiden Tabellen gibt die Retentionszeiten an, bei der die in der zweiten Spalte aufgelisteten Massen (Substanzen) gefunden wurden. In den nachfolgenden Spalten sind die durch Integration der Einzelionenspuren erhaltenen Flächenwerte in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer angegeben. Die grau unterlegten Zeilen zeigen an, dass es sich um neu gebildete Oxidationsprodukte handelt bzw. um Verbindungen, die zwar im Hydrolysat schon vorhanden sind, mit fortschreitender Reaktion aber weiter aufgebaut werden und später wieder verschwinden.

Die in Tabelle 2.5 und allen nachfolgenden Tabellen aufgeführten Retentionszeiten beziehen sich auf eine bestimmte Probe und einen bestimmten Chromatographielauf. Geringfügige Änderungen dieser Zeiten können im Rahmen der üblichen Schwankungsbreite chromatographischer Systeme auftreten. Da das Massenspektrometer dem DAD-Detektor nachgeschaltet ist, sind die Retentionszeiten der TIC-Chromatogramme etwa 0,4 min größer als die der DAD-Chromatogramme.

Die in Tabelle 2.5 aufgeführten elf Substanzen besitzen die größten Flächenwerte. Diese werden in Kapitel 2.6 näher betrachtet.

Substanz		Flächenwert				
t_R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	7 min	14 min	21 min	28 min
12,8	201	0	1052	1142	356	12
13,9	242	6211	1188	159	18	1
18,7	602	0	759	1634	151	0
19,0	586	53515*	42455*	30774*	13187*	0
22,5	630	6328	1640	149	1	0
23,1	294	2332	326	179	0	0
26,0	490	0	2743	2330	949	54
26,7	506	45483*	36950*	24022*	116	2
28,5	478	0	1035	1540	278	28
28,7	550	10972*	1945	106	1	0
30,0	462	9666*	30969*	27560*	4296	14

Tabelle 2.5: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat (die elf größten Flächenwerte) in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

Substanz		Flächenwert				
t_R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	7 min	14 min	21 min	28 min
10,2	245	0	0	4	12	14
11,0	279	2	15	20	14	3
12,4	478	6	99	128	38	0
12,5	289	2,1	2,3	0	0	0
12,9	542	13	5,2	0,2	0	0
13,5	490	0	13	7	4	0
14,8	462	0	5	5	8	3
15,2	478	55	27	1	0	0
15,8	462	667	56	1	0	0
16,3	434	0	23	15	7	0
16,7	552	6,3	0,5	0	0	0
17,2	418	4	29	12	0	0
17,5	602	2	51	50	15	0
20,9	490	9	17	176	97	6
21,4	602	20	178	46	0	0
22,3	506	0	9	24	37	12
24,4	506	0	27	62	75	24
24,5	352	9,0	0	0	0	0
24,5	522	1,2	5,4	0,7	0	0
25,4	478	0	84	49	24	3
25,9	338	42	0	0	0	0
28,6	338	4,6	0	0	0	0
31,2	497	56	7,2	0	0	0
31,6	478	3	84	77	2	0
32,0	504	201	223	56	6	0

Tabelle 2.6: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat (nur kleine Flächenwerte) in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit

2.5.2.2 LC-QTOF im ESI-positiv-Modus

Im ESI-positiv-Aufnahmemodus sind trotz vorheriger Optimierung des Massenspektrometers nur wenige Signale mit geringer Intensität zu beobachten. In Abbildung 2.15 ist als Beispiel eine 14 Minuten mit Ozon behandelte Probe von Gelb D Hydrolysat zu sehen. Es sind nur vier Peaks im TIC-Chromatogramm vorhanden, die ebenfalls im ESI-negativ-Modus, allerdings mit deutlich höherer Intensität gefunden wurden (ca. Faktor 100 größer). Offensichtlich lässt sich der in Lösung als Anion vorliegende gelbe Farbstoff beim Ionisierungsprozess nur schwer ins Kation überführen. Da der Informationsgehalt dieser Messungen keine zusätzlichen Erkenntnisse bringt, wurde für Gelb D auf ESI-positiv verzichtet.

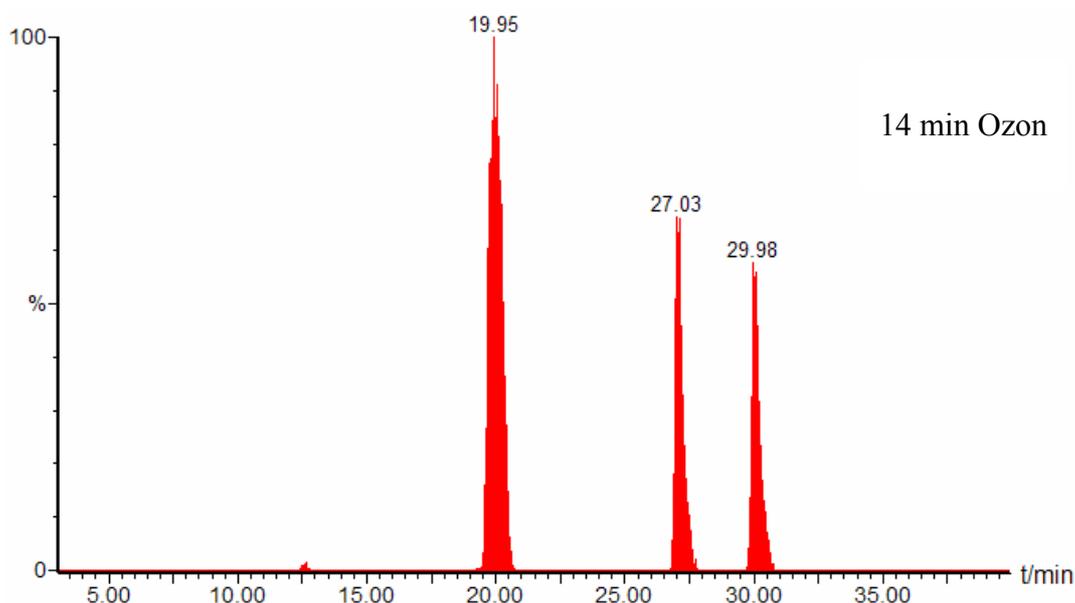


Abbildung 2.15: Gelb D Hydrolysat nach 14 Minuten Ozonbehandlung;
SPE-Anreicherung; ESI-positiv

2.5.2.3 LC-QTOF im APCI-negativ-Modus

Die Ionisierung von Gelb D Hydrolysat zeigt im APCI-negativ-Modus eine vergleichbar gute Empfindlichkeit wie im ESI-negativ-Modus (siehe Abbildung 2.16).

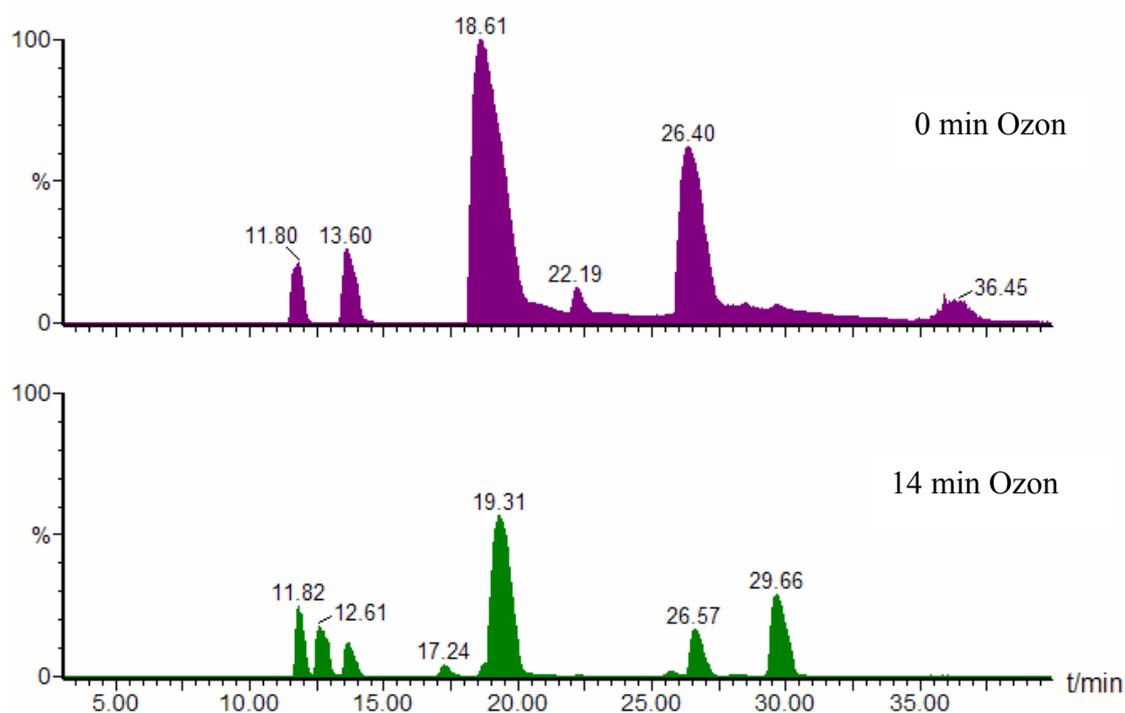


Abbildung 2.16: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

Beim Vergleich der Tabellen 2.5, 2.6 und 2.7 fällt auf, dass Gelb D Hydrolysat und die meisten Abbauprodukte sowohl mit APCI-negativ als auch mit ESI-negativ detektiert werden. Die bei annähernd gleichen Retentionszeiten erhaltenen Massenspektren sind jedoch in den meisten Fällen unterschiedlich. In Abbildung 2.17 sind die APCI- und ESI-Massenspektren (negativer Modus) von Gelb D Hydrolysat gegenübergestellt. Die Spektren zeigen, dass die Ionisierung im APCI-negativ-Modus mit einer Fragmentierung einhergeht, wohingegen bei ESI-negativ das Moleküllion (586 Da) neben wenigen Fragmentionen vorhanden ist. Bei Substanzen mit kleinerer Masse ist die Fragmentierung im APCI-Modus häufig geringer (siehe Abbildung 2.18). In dem gezeigten Beispiel ist neben dem Molekülpeak zusätzlich nur die Abspaltung von Wasser zu sehen, die zur Masse 224 Da führt.

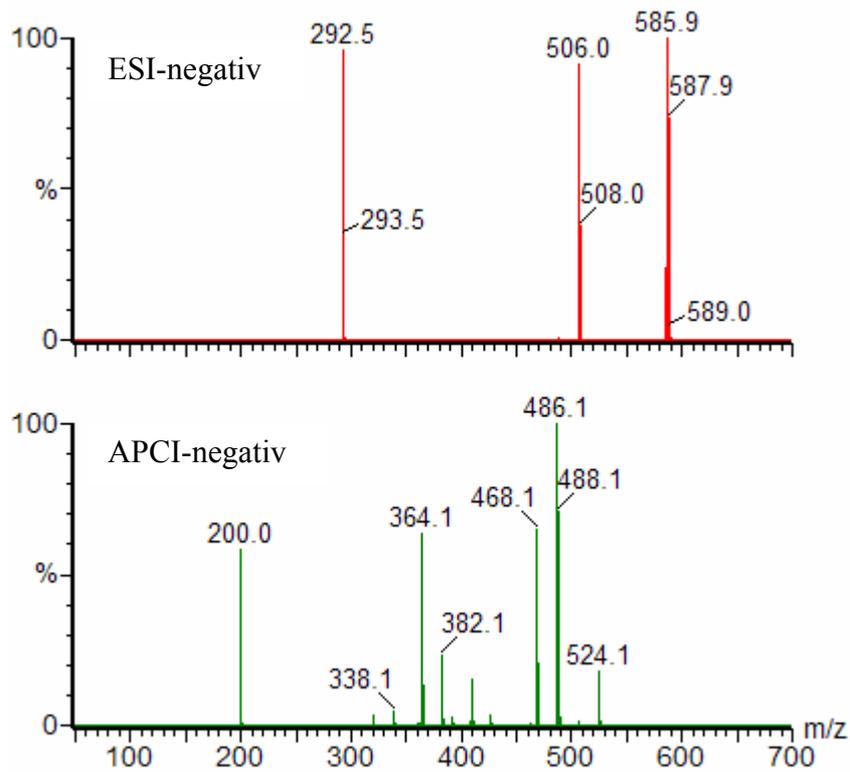


Abbildung 2.17: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 18,6$ min (vgl. Abbildung 2.16)

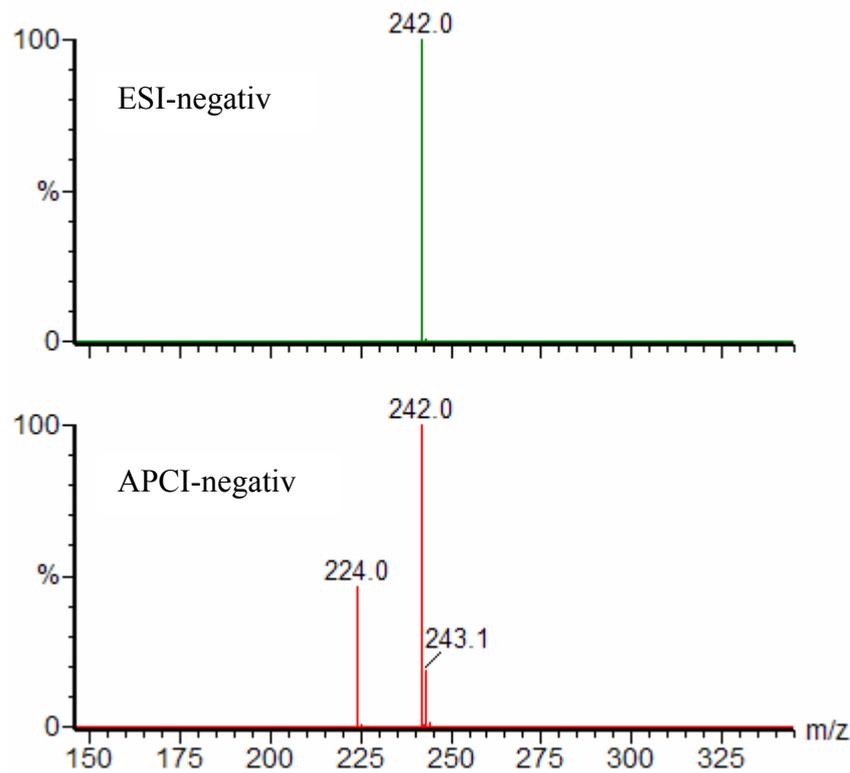


Abbildung 2.18: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 13,6$ min (vgl. Abbildung 2.16)

2 Ergebnisse und Diskussion

Substanz		Flächenwert				
t _R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	7 min	14 min	21 min	28 min
4,3	229	0	0	0,5	4	1
10,0	245	0	0	0,9	4	3
10,8	243	0	15	34	45	13
10,7	279	0	4	26	11	0,2
11,9	200	4296	1857	940	291	36
11,7	353	135	586	323	265	140
11,7	413	113	470	189	206	166
11,7	473	7	45	40	24	9
12,1	398	1	78	321	65	0
12,8	244	52	37	8	1	0
12,6	201	8	15866*	16775*	11724*	198
12,6	228	0	1731	2892	3284	626
13,6	242	20481*	18430*	11142*	1809	60
16,1	354	0	25	29	0,2	0
17,2	227	0	1035	3618	2246	73
17,2	502	0	63	83	6	0
19,2	486	54494*	43738*	32665*	20474*	0
18,9	502	0,4	997	2177	89	0
20,4	290	0	33	162	555	962
21,1	442	3	513	137	0	0
22,2	530	7192	2219	140	0	0
25,6	410	0	1181	813	96	0,2
26,4	486	40749*	31511*	16018*	0	0
28,1	398	0	66	67	0,3	0
28,4	530	773	177	9	0	0
29,6	382	1564	26454*	22153*	120	0
33,6	287	0	9,9	21	27	46
36,0	486	4817	2035	171	17	0

Tabelle 2.7: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

In Tabelle 2.7 sind die mit APCI-negativ gefundenen Abbauprodukte von Gelb D Hydrolysat aufgelistet. Die Anzahl der detektierten Substanzen ist im Vergleich zu ESI-negativ etwas geringer (APCI: 28 Substanzen; ESI: 36 Substanzen). Zudem sind vorwiegend Substanzen mit kleineren Massen zu sehen, was im Einklang steht mit der verhältnismäßig höheren Anzahl an Abbauprodukten (siehe grau unterlegte Zeilen), die mit APCI gefunden wurden (APCI: 20 Substanzen; ESI: 21 Substanzen).

2.5.2.4 LC-QTOF im APCI-positiv-Modus

Im positiven Modus liefert die APCI bessere Messergebnisse als die ESI, das heißt, der TIC enthält eine größere Anzahl von Peaks mit höherer Intensität. Dennoch lassen sich im Vergleich zu den negativen Ionisierungsmodi (siehe Kapitel 2.5.2.1 und 2.5.2.3) deutlich weniger Peaks detektieren (siehe Abbildung 2.19).

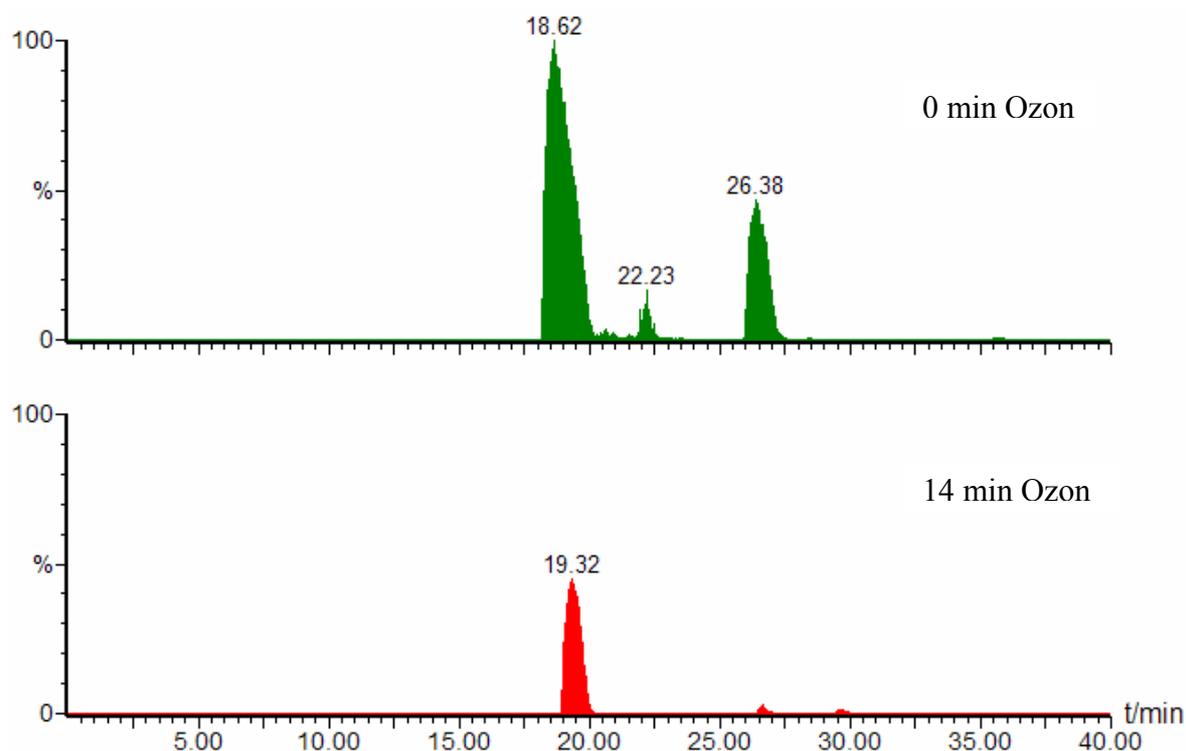


Abbildung 2.19: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-positiv

Der Ionisierungsprozess mit APCI-positiv führt ebenso wie mit APCI-negativ zu einer relativ starken Fragmentierung. In Abbildung 2.20 sind die Massenspektren von Gelb D Hydrolysat im ESI-positiv- und APCI-positiv-Modus gegenübergestellt. Mit ESI-positiv sieht man das Quasi-Molekülion ($[M+H]^+$) bei 588 Da, wohingegen mit APCI-positiv hauptsächlich drei Massen beobachtet werden. Das intensivste Signal bei 428 Da ist durch die Abspaltung von zwei SO_3 -Gruppen aus $[M+H]^+$ zu erklären. Dadurch kann das Molekül wesentlich leichter ins Kation überführt werden. Die weiteren Massen bei 410 Da und 392 Da ergeben sich durch den Verlust von je einem Molekül H_2O . Die in dieser Arbeit häufig mit APCI beobachtete Abspaltung von Wasser, lässt sich auf die hohen Temperaturen (350-400 °C) in der APCI-Quelle zurückführen.

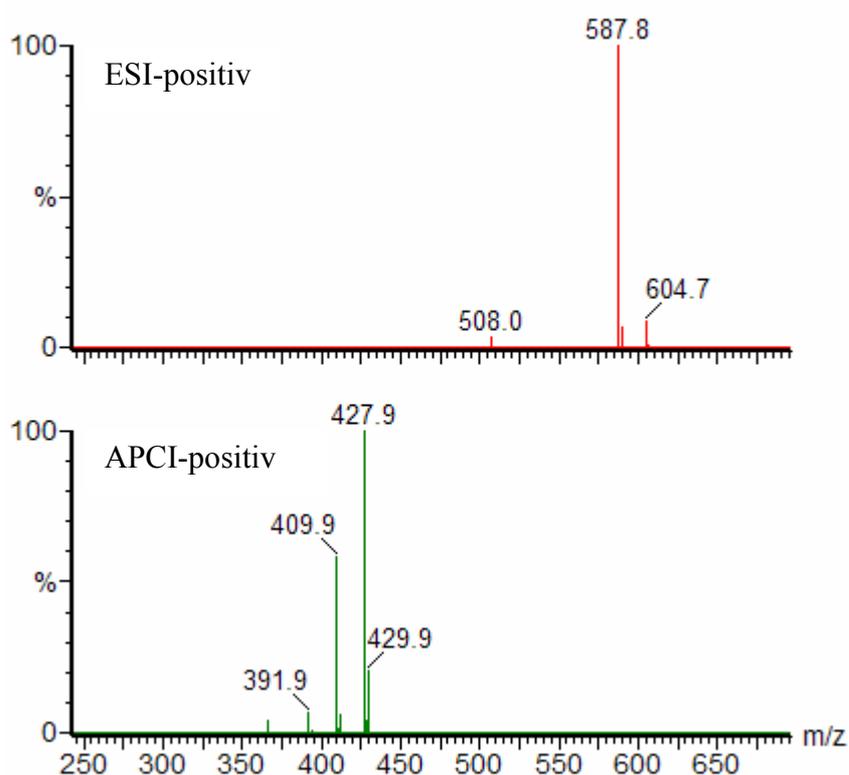


Abbildung 2.20: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat im ESI-positiv- und APCI-positiv-Modus; $t_R = 18,7$ min (vgl. Tabelle 2.8)

In Tabelle 2.8 sind die gefundenen Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer aufgelistet. Für die beiden in der hydrolysierten Lösung von Gelb D vorliegenden Hauptverbindungen ($t_R = 18,7$ Minuten bzw. 26,4 Minuten) wurden sehr intensive Massensignale beobachtet, die außerhalb des linearen Bereiches liegen.

Substanz		Flächenwert				
t_R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	7 min	14 min	21 min	28 min
11,9	258	0	1,4	0,1	0	0
12,2	400	0	13	61	8,5	0
17,3	444	0	1,1	1,1	0	0
17,8	426	0	1,4	0	0	0
18,7	428	47339 *	36166 *	24402 *	5849	0
21,1	444	0	51	11	0	0
22,1	231	4799	0	0	0	0
22,2	472	42	370	15	0	0
25,7	394	0	1,1	0,7	0	0
26,4	428	27740 *	18917 *	1177	0	0
28,5	472	99	15	0,2	0	0
29,6	384	0	1067	409	0	0
31,4	426	0	2,4	0	0	0
36,1	428	450	172	2,2	0	0

Tabelle 2.8: Mit LC-QTOF/APCI-positiv gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

2.5.2.5 Vergleich der Ionisationstechniken

Beim Vergleich der eingesetzten Ionisationstechniken wird ersichtlich, welches Verfahren am besten für die Untersuchung von Gelb D Hydrolysat bzw. der entsprechenden Abbauprodukte sowie anderer strukturverwandter Reaktivfarbstoffe geeignet ist. In Abbildung 2.21 sind die TIC-Chromatogramme einer 14 Minuten mit Ozon behandelten Probe gegenübergestellt. Die y-Achsen der Chromatogramme sind der besseren Vergleichbarkeit wegen festgehalten, d. h. die Empfindlichkeit der einzelnen Messtechniken kann relativ zueinander abgeschätzt werden.

ESI-negativ und APCI-negativ zeigen zum Teil ähnliche Signalintensitäten, wobei APCI besonders bei Substanzen mit kleineren Retentionszeiten empfindlicher ist. Die Anzahl der

gefundenen Peaks ist jedoch bei ESI-negativ am größten. Ein weiterer wichtiger Vorteil von ESI-negativ ist, dass die Massenspektren leichter auswertbar sind, da praktisch immer das Moleküllion $[M-H]^-$ zu sehen ist. Der höhere Informationsgehalt der im negativen Modus erhaltenen Ergebnisse lässt sich auf die bessere Ionisierung der Analyten im Vergleich zum positiven Modus zurückführen.

Ein Vergleich der Tabellen 2.5, 2.6 (ESI-negativ) und 2.7 (APCI-negativ) ergibt für einige Massen Übereinstimmungen, andere können nur entweder mit ESI oder mit APCI detektiert werden.

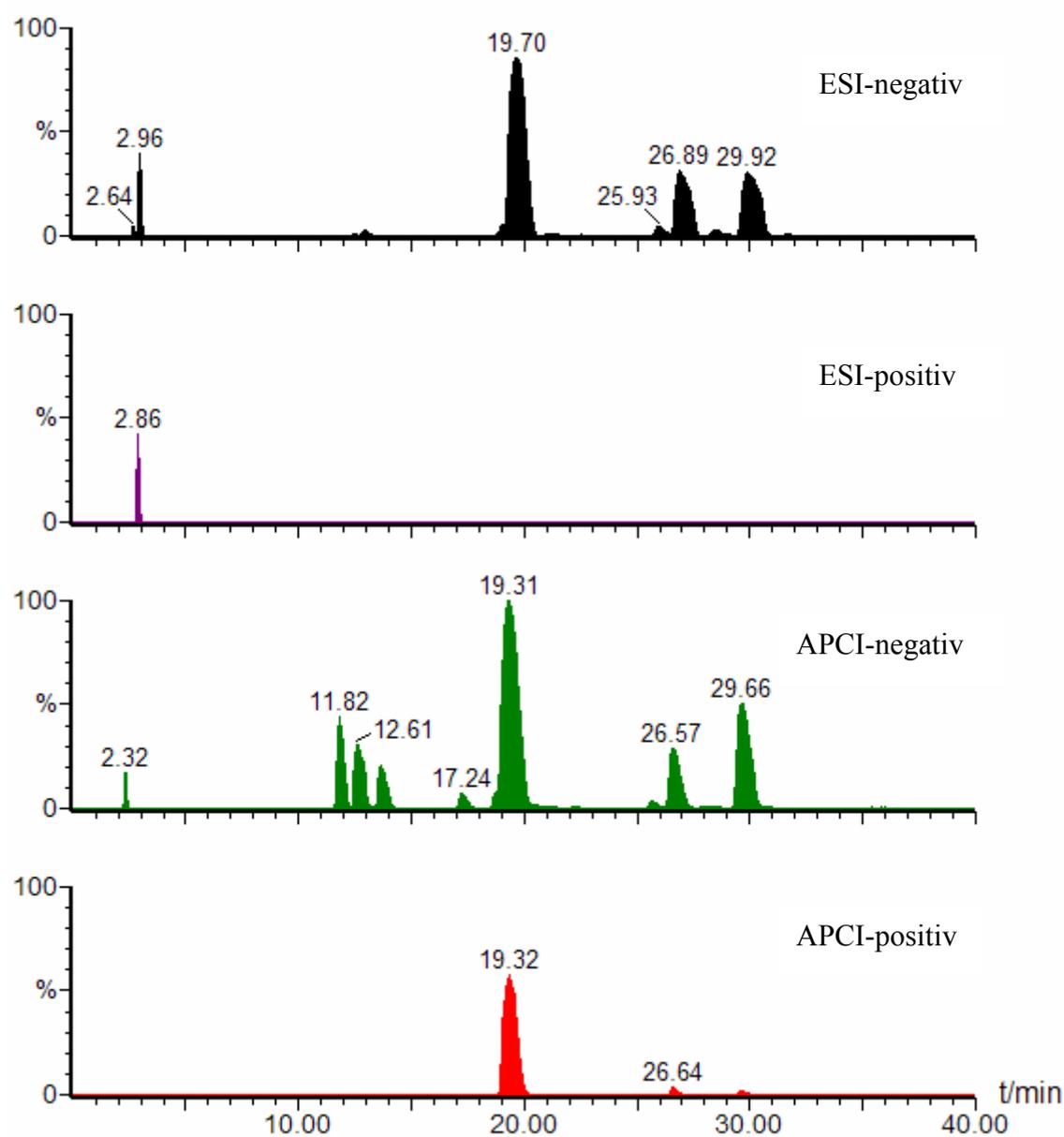


Abbildung 2.21: Vergleich verschiedener Ionisationstechniken: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach Ozonbehandlung (14 min); SPE-Anreicherung;

2.5.2.6 Strukturbestimmung auf der Grundlage von Präzisionsmassen

Die Strukturvorschläge in dieser Arbeit beruhen zu einem wesentlichen Teil auf der Messung von Präzisionsmassen (siehe Kapitel 1.5.4.2). Mit Hilfe der Präzisionsmassen kann auf die Summenformel der Verbindung geschlossen werden. In Tabelle 2.9 sind beispielhaft die möglichen Summenformeln für die gemessene Präzisionsmasse 585,9998 Da dargestellt. Durch Einschränkung der zulässigen Zusammensetzung (z. B. soll ein Chlor in der untersuchten Verbindung enthalten sein) minimiert sich die Anzahl der Summenformeln, die im Rahmen der vorgegebenen Abweichung liegen, erheblich. Von den verbleibenden Summenformeln können unplausible Vorschläge u. a. durch Kenntnis der Zusammensetzung und Struktur der Ausgangsverbindung ausgeschlossen werden. Beispielsweise gehört die in Tabelle 2.9 an erster Stelle aufgeführte Summenformel $C_{21}H_{17}N_3O_{11}S_2Cl$ nicht zum gesuchten Gelb D Hydrolysat, da zu viele Kohlenstoffatome enthalten sind.

Masse _{gem} [Da]	Masse _{theo} [Da]	Abweichung [mDa]	Abweichung [ppm]	Doppelbindungs- äquivalent	Summenformel
585,9998	585,9993	0,5	0,8	14,5	$C_{21}H_{17}N_3O_{11}S_2Cl$
	586,0006	-0,8	-1,4	14,0	$C_{23}H_{19}O_{12}S_2Cl$
	586,0027	-2,9	-4,9	9,5	$C_{18}H_{21}N_3O_{11}S_3Cl$
	585,9968	3,0	5,1	18,5	$C_{25}H_{17}N_3O_6S_3Cl$
	585,9959	3,9	6,6	19,5	$C_{24}H_{13}N_3O_{11}S_1Cl$
	586,0040	-4,2	-7,2	9,0	$C_{20}H_{23}O_{12}S_3Cl$
	585,9941	5,7	9,7	14,0	$C_{22}H_{19}N_2O_9S_3Cl$

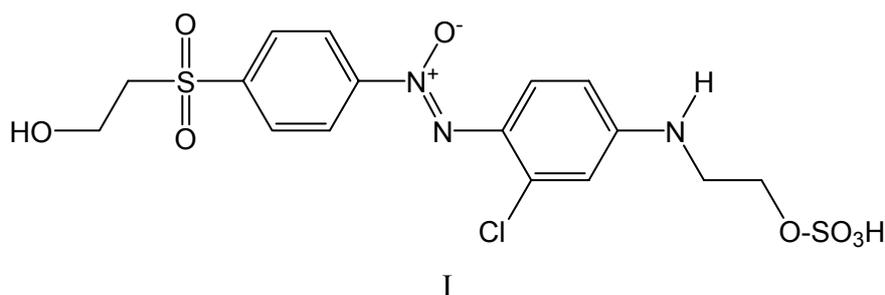
Tabelle 2.9: Zulässige Summenformel für die Präzisionsmassen 585,9998 Da
(Einschränkung: 10-25 C-Atome, 10-25 H-Atome, 2-3 N-Atome,
5-15 O-Atome, 1-3 S-Atome, 1 Cl-Atom)

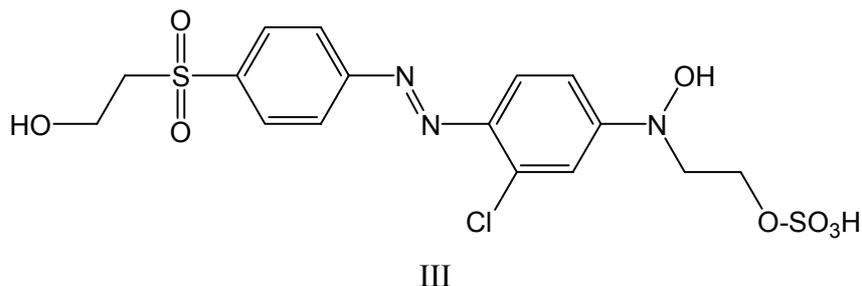
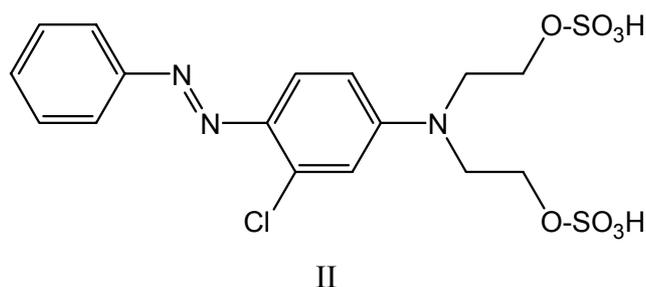
Die Präzisionsmassen der elf in ESI-negativ-Modus mit größter Intensität auftretenden Verbindungen (siehe Tabelle 2.5) sind in Tabelle 2.10 aufgelistet. Bei neun Verbindungen konnten Summeformeln mit einer Abweichung unter 5 ppm zugeordnet werden. Nur in zwei Fällen liegt die Abweichung etwas höher (6,9 ppm und 7,5 ppm).

gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
201,0214	C ₈ H ₁₀ O ₄ S	201,0222 [M-H] ⁻	-4,0
242,0480	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄ S	242,0487 [M-H] ⁻	-2,9
601,9991	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₁₂ S ₃ Cl	601,9976 [M-H] ⁻	2,5
585,9998	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₁₁ S ₃ Cl	586,0027 [M-H] ⁻	-4,9
630,0242	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O ₁₂ S ₃ Cl	630,0289 [M-H] ⁻	-7,5
294,0190	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ SCl	294,0203 [M-H] ⁻	-4,4
490,0141	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₈ S ₂ Cl	490,0146 [M-H] ⁻	-1,0
506,0454	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₈ S ₂ Cl	506,0459 [M-H] ⁻	-1,0
478,0179	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₈ S ₂ Cl	478,0146 [M-H] ⁻	6,9
550,0708	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O ₉ S ₂ Cl	550,0721 [M-H] ⁻	-2,4
462,0182	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₇ S ₂ Cl	462,0197 [M-H] ⁻	-3,2

Tabelle 2.10: Typische Abweichungen gemessener Präzisionsmassen vom theoretischen Wert

Auf Grundlage der Summenformeln können sinnvolle Strukturen vorgeschlagen werden. Beispielsweise fehlen bei der für die Masse 506 Da ermittelten Summenformel C₁₈H₂₂N₃O₈S₂Cl im Vergleich zum Hydrolysat C₁₈H₂₂N₃O₁₁S₃Cl drei Sauerstoffatome und ein Schwefelatom. Bei der Betrachtung der Leitstruktur des Hydrolysats erscheint es deshalb folgerichtig, dass von einer der Schwefelsäureesterfunktionen eine SO₃-Gruppe abgespalten wurde, wodurch an gleicher Stelle eine Hydroxylgruppe vorliegt. Bei anderen Summenformeln ist die Strukturbestimmung nicht so eindeutig möglich. Für die Masse 478 Da ist die Summenformel C₁₆H₁₈N₃O₈S₂Cl ermittelt worden. Daraus können verschiedene Strukturen abgeleitet werden (Verbindungen I – III):





In Tabelle 2.11 und Abbildung 2.22 sieht man, dass die Masse 478 Da mehrmals bei verschiedenen Retentionszeiten vorhanden ist. Bei kleineren Retentionszeiten (12,4 min und 15,2 min) ist das zweifach negativ geladene Ion mit der Masse 238,5 Da dominant, was darauf hindeutet, dass zwei Schwefelsäureesterfunktionen im Molekül enthalten sind (Struktur II). Es ist sonst nicht zu erklären, dass das zweifach negativ geladene Ion gegenüber dem einfach negativ geladenen bevorzugt ist. Zudem lassen die relativ großen Unterschiede in der Retentionszeit auf verschiedene Polaritäten bzw. Strukturen der Verbindungen mit der Masse 478 Da schließen. Da die Verbindung II in neutraler wässriger Lösung zweifach negativ geladen ist und somit polarer ist als die Verbindungen I und III, ist davon auszugehen, dass bei $t_R = 12,4$ min und $t_R = 15,2$ min Isomere von II vorliegen (aufgrund des verwendeten Gradientenprogrammes werden polare Verbindungen früher eluiert).

Die bei $t_R = 28,5$ min nachgewiesene Verbindung mit der Nominalmasse 478 Da entsteht auch beim Abbau von Gelb D Hydrolysat mit Peroxodisulfat. Auf der Grundlage von NMR-Messungen der isolierten Substanz gibt es deutliche Hinweise auf die Struktur der Azoxyverbindung I.^[23] Die erstaunlich hohe Stabilität der Azoxybenzole ist aus der Literatur bekannt (Azoxybenzol kristallisiert in blassgelben, bei 36 °C schmelzenden Nadeln, die gegen Oxidationsmittel beständig sind).^[107]

Im Anhang sind die Präzisionsmassen für die Farbstoffe Marine C (Kapitel 4.1.1), Blau E (Kapitel 4.1.3) und Rot F (Kapitel 4.1.4) bzw. deren Abbauprodukte aufgelistet.

Substanz		Flächenwert bei Ozonisierungsdauer				
t_R [min]	Masse [Da]	0 min	7 min	14 min	21 min	28 min
12,4	478	6	99	128	38	0
15,2	478	55	27	1	0	0
25,4	478	0	84	49	24	3
28,5	478	0	1035	1540	278	28
31,6	478	3	84	77	2	0

Tabelle 2.11: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Abbauprodukte der Masse 478 Da in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit

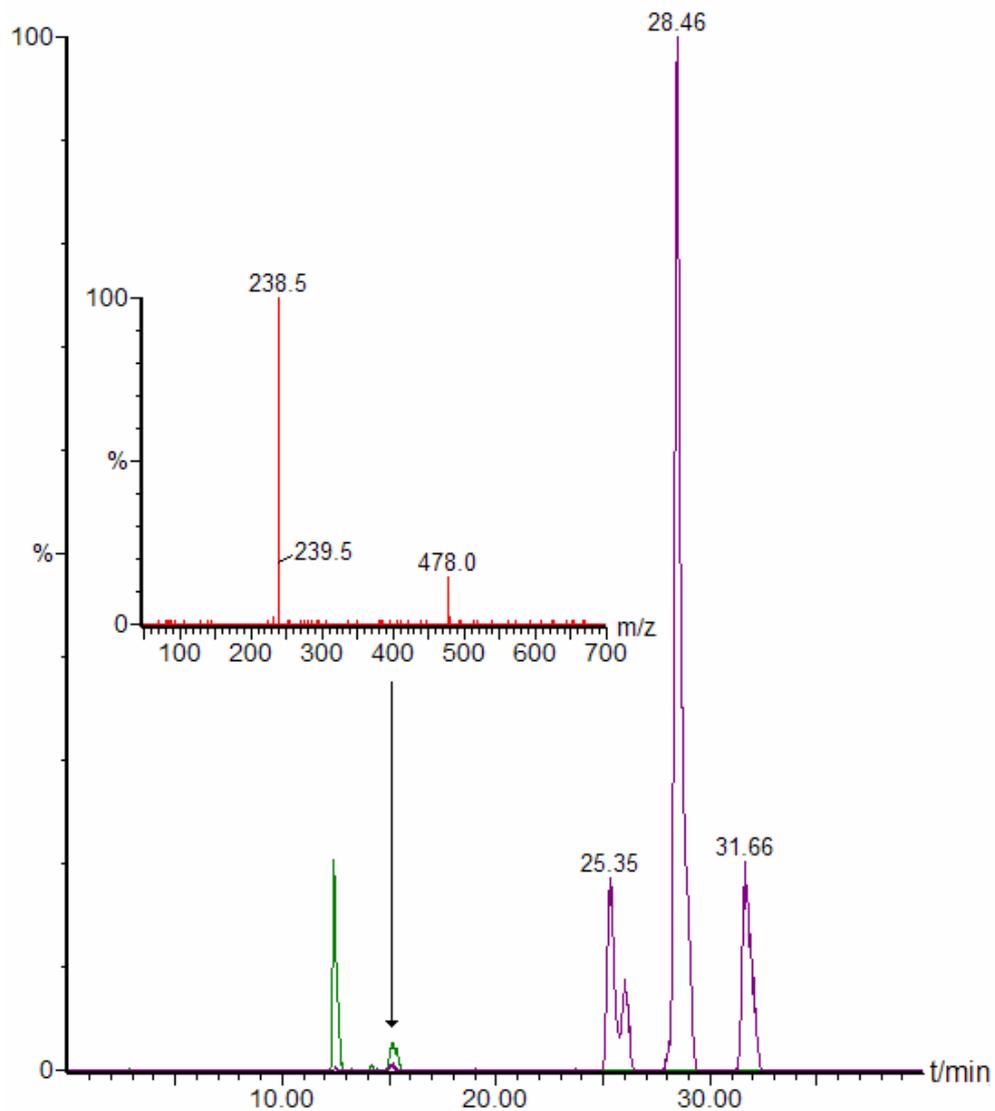


Abbildung 2.22: TIC-Chromatogramm von Gelb D Hydrolysat, 7 min Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Massenspur $m/z = 478$ (violette Linie) und $m/z = 238.5$ (grüne Linie); Zusätzlich Massenspektrum bei $t_R = 15,2$ min

2.5.2.7 Strukturbestimmung auf der Grundlage von NMR-Daten

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Abbauprodukte erfolgten in der Regel an Fraktionen, die durch präparative RP-HPLC erhalten wurden (siehe Kapitel 2.3.1). Diese Fraktionen wurden zunächst über die HPLC-MS (LC-QTOF Kopplung) massenspektrometrisch charakterisiert, bevor sie NMR spektroskopisch untersucht wurden.

Alle NMR Messungen wurden an einem 700 MHz NMR-Spektrometer, einem Bruker DRX 700, ausgestattet mit einem 5 mm Cryo-TXI-Probenkopf (^1H , $\{^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}\}$), bei 300 K durchgeführt. Das gesamte Probenmaterial einer Fraktion wurde in ca. 550 μl deuteriertem Lösungsmittel wie z.B. DMSO- d_6 oder CD_3CN gelöst, in ein 5 mm Probenröhrchen überführt und vermessen.

Es wurden von allen Proben ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Wenn genügend Probenmaterial vorhanden war, wurden auch verschiedene homo- und heteronukleare NMR-Experimente wie ^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^1H -TOCSY, ^1H - ^{13}C -HSQC und ^1H - ^{13}C -HMBC durchgeführt und ausgewertet.

Als Beispiel sollen hier NMR-Spektren der Hauptabbauverbindung von Gelb D Hydrolysat mit der Masse 463 Da gezeigt werden (siehe Abbildungen 2.23 und 2.24).

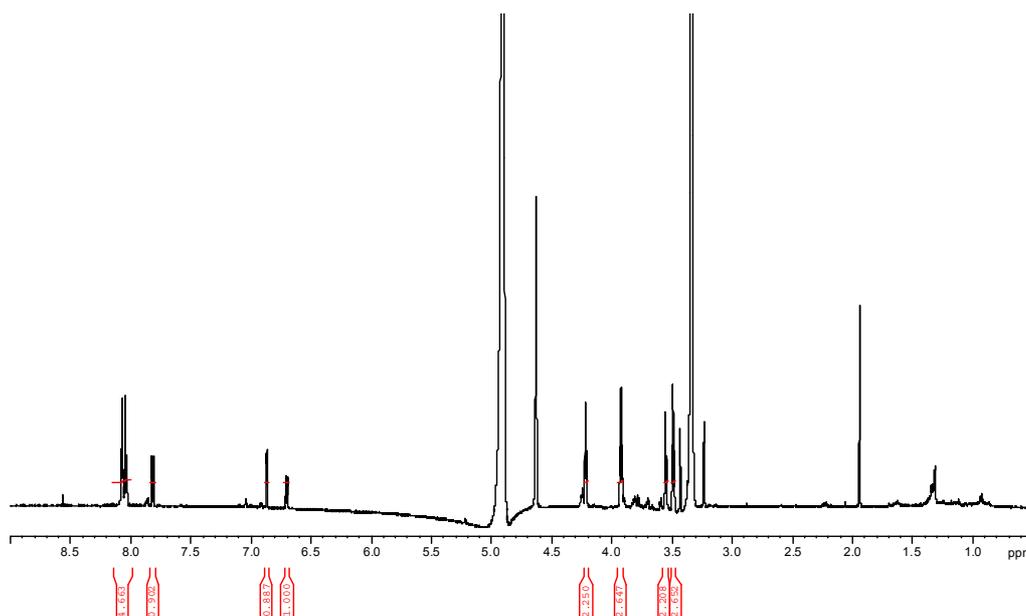


Abbildung 2.23: ^1H -NMR-Übersichtsspektrum eines Abbauproduktes von Gelb D Hydrolysat mit der Masse 463 Da

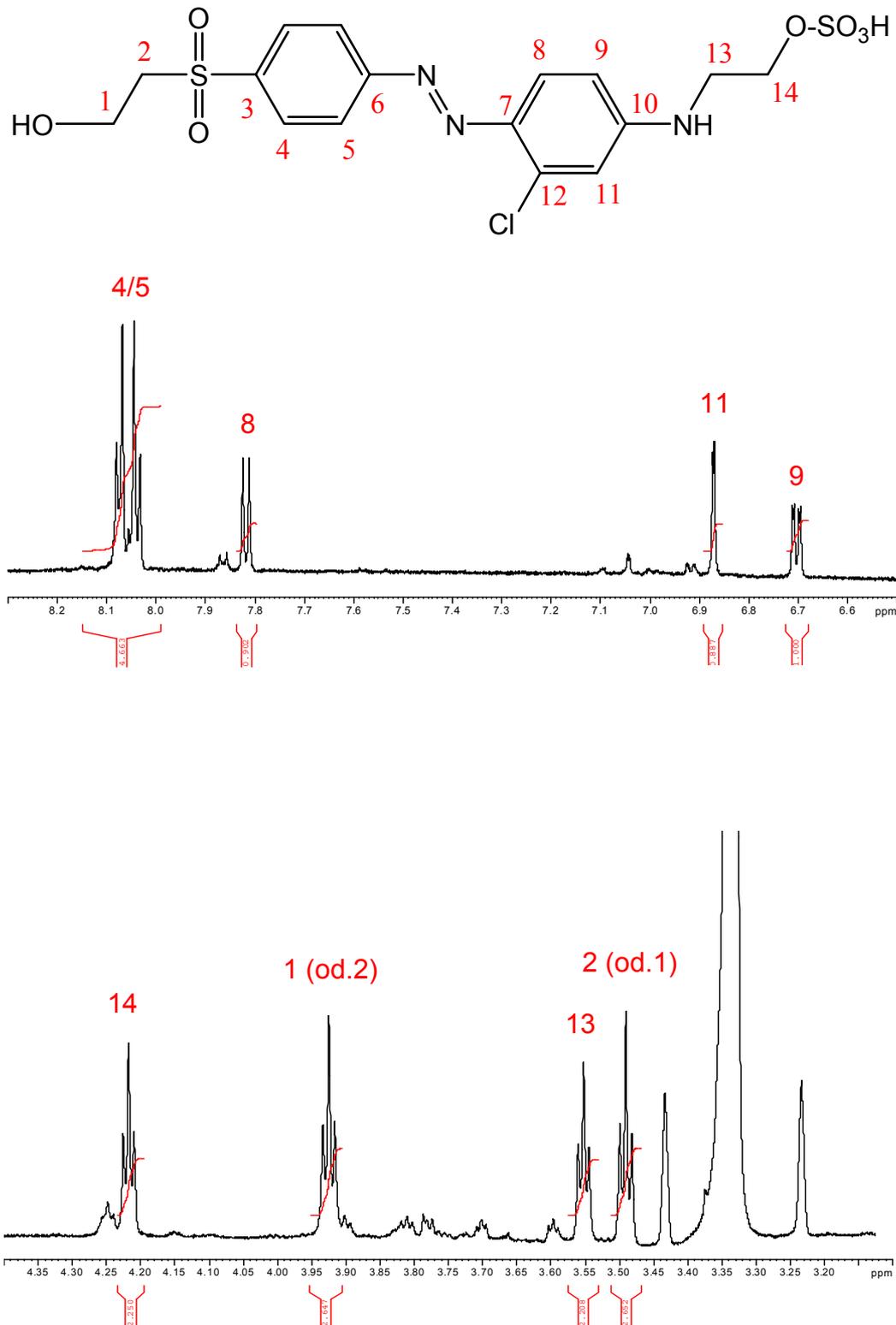


Abbildung 2.24. Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Übersichtsspektrum eines Abbauproduktes von Gelb D Hydrolysat mit der Masse 463 Da mit Zuordnung der einzelnen NMR-Signale

Abschließend als Beispiel für ein zweidimensionales NMR-Spektrum, wird hier ein ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum gezeigt, welches die Konnektivitäten zwischen Protonen über zwei oder drei Bindungen ohne Heteroatom anzeigt.

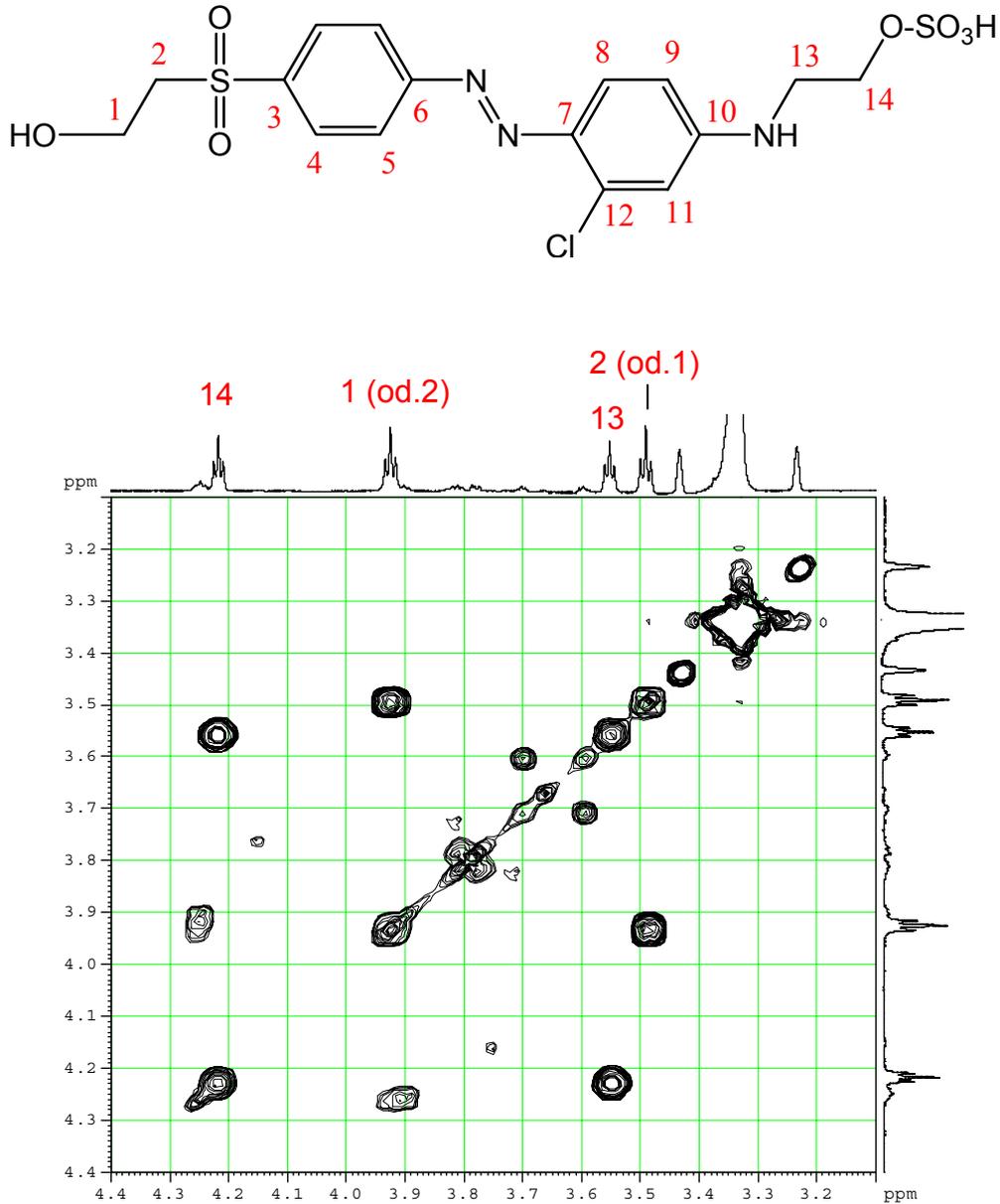


Abbildung 2.25: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum eines Abbauproduktes von Gelb D Hydrolysat mit der Masse 463 Da

Die Ergebnisse für die untersuchten Farbstoffhydrolysate und Abbauprodukte sind in Tabellenform mit den chemischen Verschiebungen und den Zuordnungen zu den Strukturelementen im Anhang aufgeführt.

2.5.3 Charakterisierung der polaren Abbauprodukte mit IC-MS

Die polaren Abbauprodukte, die in der RP-Chromatographie mit der Totzeit eluieren, wurden mit der IC-MS-Technik untersucht (siehe Kapitel 1.4.1.1). Als Ionensuppressor im Negativ-Modus diente ein *Anionen Self-Regenerating Suppressor ASRS2* (Fa. Dionex). Im *Auto Suppression External Water Mode* werden Protonen durch Elektrolyse von Wasser gewonnen, die an einer Membran gegen Kationen der Probe ausgetauscht werden. Durch geringe Modifikationen lässt sich diese Technik auch für die massenspektrometrische Kopplung einsetzen. Als Ionenchromatograph wurde ein DX-500 der Firma Dionex verwendet. Das Massenspektrometer (Quattro Micro) stammt von der Firma Waters.

In Tabelle 2.12 sind alle identifizierten Verbindungen aufgelistet (siehe auch Abbildung 4.6). Die Identifizierung erfolgte anhand der gefundenen Massen sowie durch Vergleich mit Testsubstanzen (siehe Abbildung 4.5). Mit Hilfe der Testsubstanzen konnte auch eine Quantifizierung vorgenommen werden (angegeben sind ppm in Bezug auf Masse pro Volumen der Probe).

Von den 17 in Tabelle 2.12 angegebenen Komponenten, können 15 als Abbauprodukte angesehen werden. Diese werden zum Teil im weiteren Reaktionsverlauf wieder abgebaut (siehe grau unterlegte Zeilen). In Abbildung 2.26 ist der Konzentrationsverlauf einiger polarer Abbauprodukte gegen die Ozonisierungsdauer aufgetragen. Zu Anfang liegen hauptsächlich Sulfat (aus der Hydrolyse und als Stellmittel) und Acetat (Stellmittel) vor. Die Konzentration von Sulfat nimmt mit der Zeit zu (Abbau der Sulfatestergruppen), wohingegen Acetat von Beginn an kontinuierlich abgebaut wird.

Der Chloridgehalt steigt erwartungsgemäß mit fortschreitender Behandlungszeit bis auf 58 ppm an, was ein weiterer Beleg für den Abbau des Hydrolysat von Gelb D ist. Offensichtlich wird der in der Struktur des Hydrolysat enthaltene Chlorsubstituent, mit zunehmender Ozonbehandlungszeit zu Chlorid oxidiert. Dabei ist der größte Anstieg zwischen 0 bis 7 Minuten zu verzeichnen, was im Einklang steht mit der Reaktion pseudo erster Ordnung, die für den Abbau des Hydrolysat gefunden wurde (siehe nächstes Kapitel).

Insgesamt ist mit zunehmender Ozonbehandlungszeit, ein Anstieg der anorganischen Anionen (Sulfat, Chlorid, Nitrat) zu beobachten, die als Endprodukte der Oxidation angesehen werden können.^[76] Anders verhält es sich bei polaren organischen Produkten wie Maleat, Malat, Aconitat, Formiat und Glykolat, die bei längeren Behandlungszeiten wieder verschwinden. Vermutlich findet eine weitere Umsetzung bis zu Kohlendioxid und Wasser statt. Die Abbauprodukte Oxalat und Tartrat scheinen gegenüber einer weiteren Oxidation

beständig zu sein. Vor einer abschließenden Beurteilung, sollten die Experimente jedoch mit längeren Ozonisierungszeiten wiederholt werden, was aber nicht zu den Zielstellungen dieser Arbeit gehörte. In diesem Zusammenhang könnte auch geklärt werden, wie sich die beiden organischen Sulfonsäuren (2-Hydroxyethansulfonsäure und Sulfoessigsäure) bei fortschreitender Oxidation verhalten.

In Abbildung 2.27 sind die Summen aller in Tabelle 2.12 aufgelisteten Verbindungen in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit aufgetragen. Man sieht deutlich, dass die Entfärbung mit einer Aufsatzung der Lösung einhergeht. Im Vergleich zum unbehandelten Hydrolysat steigt der Massenanteil der polaren Substanzen um den Faktor 2,7 (21 min Ozon). Bei weiterer Ozonisierung verringert sich der Faktor jedoch wieder, vermutlich infolge einer Mineralisierung der kurzkettigen organischen Salze.

Substanz			[ppm]				
t_R [min]	Masse [Da]	Zuordnung	bei Ozonisierungsdauer [min]				
			0	7	14	21	28
4,6	89	Lactat	2,5	1	0,8	0,8	1
4,9	59	Acetat	62	17,7	4	4,6	3,6
4,9	75	Glykolat	3,1	24,2	28	42,4	34,4
5,7	45	Formiat	1,7	66,5	74	78	44,7
6,2	125	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	0,2	33,5	49	75	70
9,5	35	Chlorid	4,4	40,5	45,5	58	57,8
16,0	62	Nitrat	2,7	3,7	5,5	18,5	37
18,5	117	Succinat	0,2	2,5	2,6	2,9	0,9
18,7	133	Malat	0,06	3,3	3,3	4,3	2,3
19,9	103	Malonat	0,2	2,7	2,9	4,3	3,8
19,9	149	Tartrat	0,06	4,3	8,3	21,3	26,3
21,4	115	Maleat	0,03	4,4	5,5	5,6	2,2
22,4	97	Sulfat	158	184	175	198	200
24,0	89	Oxalat	3,4	53	66,6	105	121
24,8	139	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{SO}_3^-$	0,04	1	1,8	3,3	3,5
32,2	97	Phosphat	4,7	24,5	2,6	2,2	2,1
38,6	173	Aconitat	0,5	44,3	41,5	33	10,2

Tabelle 2.12: Mit IC-MS-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Mengenangaben in ppm

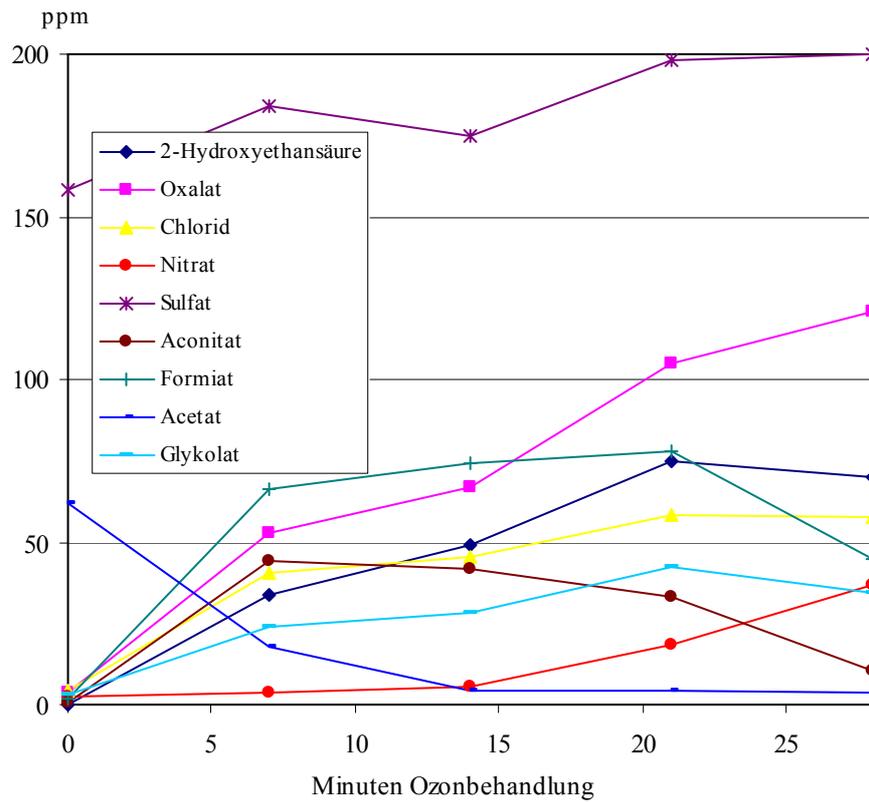


Abbildung 2.26: Auftragung der Konzentrationen (in ppm) polarer Abbauprodukte gegen die Ozonisierungsdauer

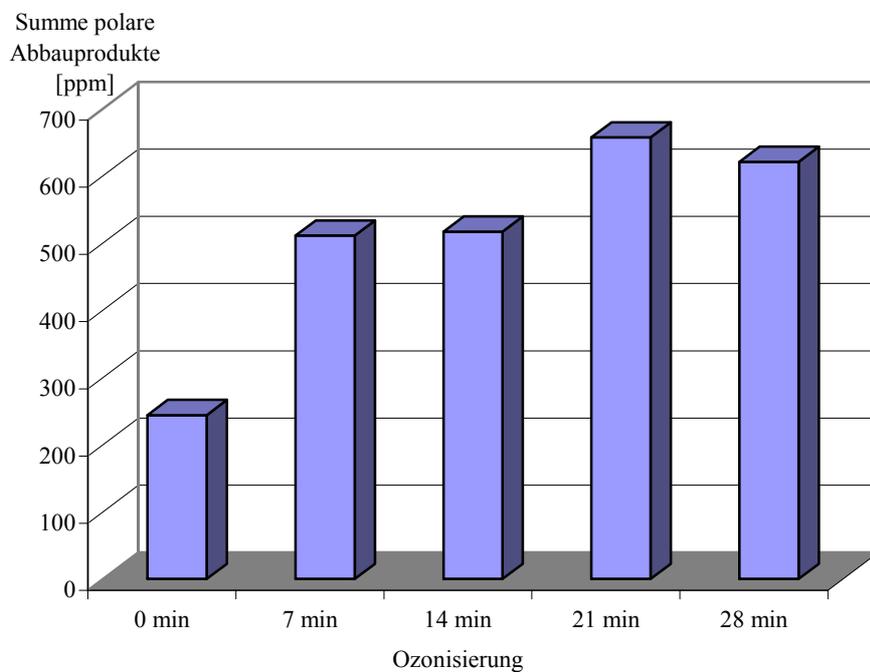


Abbildung 2.27: Summe der identifizierten polaren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit

2.6 Kinetik des Abbaus

Bei der Kinetik des oxidativen Abbaus von Gelb D Hydrolysat stellt sich in erster Linie die Frage, wie schnell die farbigen Hauptkomponenten verschwinden. Zur Quantifizierung der beiden wichtigsten Verbindungen wurden die DAD-Chromatogramme ausgewertet ($t_R = 19,6$ min (586 Da) und $t_R = 26,6$ min (506 Da), siehe Kapitel 2.5.1). Abbildung 2.28 zeigt die Abnahme der DAD-Flächen mit zunehmender Ozonisierungsdauer.

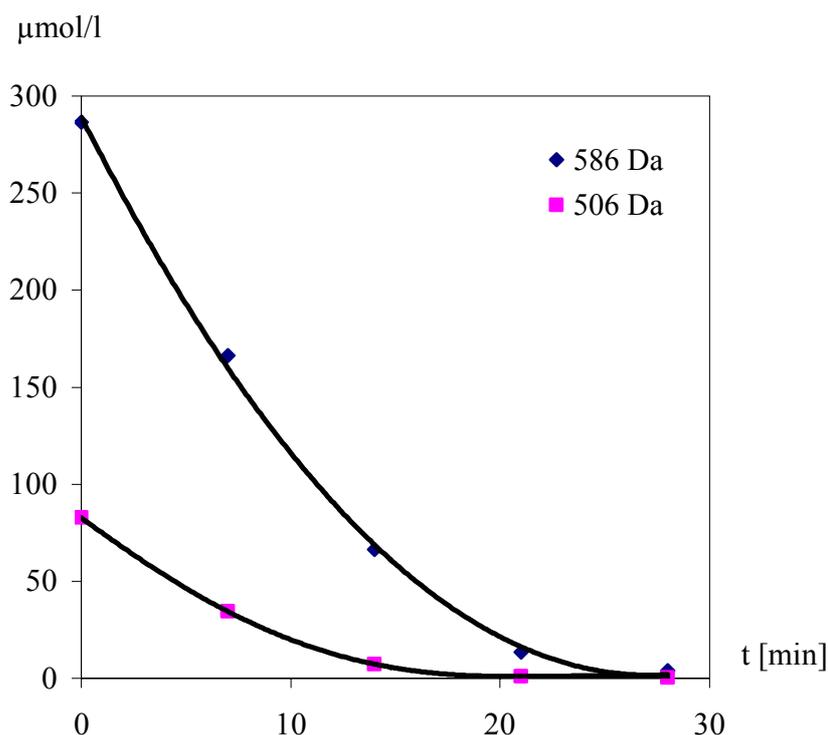


Abbildung 2.28: Abbau von Gelb D Hydrolysat (Masse 586 Da und 506 Da) in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer

Betrachtet man nur die Messpunkte bei 7, 14, 21 und 28 Minuten, so lässt sich ein exponentieller Abfall der Hydrolysatkonzentration mit zunehmender Behandlungszeit erkennen. Messpunkte zwischen $t = 0$ und $t = 5$ Minuten, wurden nicht berücksichtigt, da in diesem Zeitintervall die Ozonkonzentration im Blasensäulenreaktor noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Zur Bestimmung der experimentellen Reaktionsordnung soll von folgender vereinfachter Reaktionsgleichung ausgegangen werden (Reaktionen von Hydroxylradikalen werden bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt, siehe Kapitel 1.3.3.3):



Unter der Annahme einer bimolekularen Reaktion ergibt sich ein Zeitgesetz 2. Ordnung:

$$d[\text{H}]/dt = -k[\text{H}][\text{O}_3] \quad \text{Gl. 2}$$

Da während der Reaktion in den Reaktor ein gleichbleibender Volumenstrom mit einer konstanten Ozonkonzentration eingeleitet wird und nach einer Äquilibrierungsphase eine konstante Ozonkonzentration in der Lösung angenommen werden kann, lässt sich Gleichung 2 vereinfachen zu:

$$d[\text{H}]/dt = -k'[\text{H}] \quad \text{Gl. 3}$$

Nach Separation der Variablen und Integration erhält man:

$$\ln([\text{H}_t]/[\text{H}_0]) = -k't \quad \text{Gl. 4}$$

Wenn das oben gewählte Zeitgesetz richtig ist, sollte eine Auftragung von $\ln([\text{H}_t]/[\text{H}_0])$ gegen t eine Gerade mit negativer Steigung ergeben.

In Abbildung 2.29 ist zu sehen, dass für die Komponenten von Gelb D Hydrolysat mit den Massen 586 Da und 506 Da entsprechende Geraden mit einem guten Bestimmtheitsmaß erhalten werden (in der Abbildung wurde der Messpunkt $t = 7$ min Ozon gleich Null gesetzt, um Fehler durch die Äquilibrierungsphase auszuschließen). Demzufolge sollte es sich unter den zuvor genannten Reaktionsbedingungen um eine Reaktion pseudo erster Ordnung handeln.

Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes (die Ozonkonzentration in Lösung ist gleich dem Produkt aus Henrykonstante ($K_H = 1,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)^[108] und Partialdruck des in die Lösung eingeleitenden Ozongases) lässt sich die Ozonkonzentration in der Reaktionslösung berechnen. Damit kann k mit der folgenden Gleichung ermittelt werden:

$$k = k'/[\text{O}_3] \quad \text{Gl. 5}$$

In Tabelle 2.13 sind die k -Werte für den oxidativen Abbau der untersuchten Farbstoffe aufgelistet. In der Literatur sind nur wenige Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau

von organischen Substanzen mit Ozon in Wasser angegeben. Der von *Hoigne* und *Bader* für Methylbenzoat veröffentlichte k -Wert von $1,1 \text{ [l*s}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ liegt im Bereich der untersuchten Farbstoffhydrolysate.^[72]

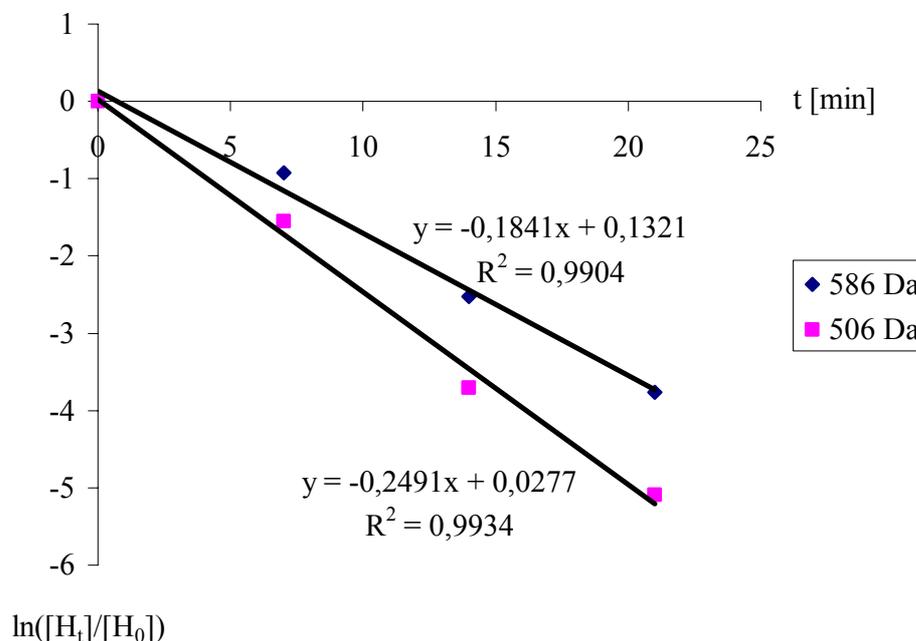


Abbildung 2.29: Auftragung von $\ln([H_t]/[H_0])$ gegen t (Hauptkomponenten von Gelb D Hydrolysat)

Farbstoff- hydrolysat	Masse [M-H] ⁻ [Da]	Bestimmtheitsmaß der Geradengleichung	k' [min ⁻¹]	k [l*s ⁻¹ *mol ⁻¹]
Gelb D	586	0,990	0,18	2,6
Gelb D	506	0,993	0,25	3,5
Marine C	742	0,978	0,15	2,1
Blau E	796	0,964	0,15	2,1
Rot F	602	0,976	0,22	3,1
Rot F	560	0,974	0,24	3,3

Tabelle 2.13: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Hydrolysate

Für die anderen detektierten Substanzen ist eine Auswertung über die DAD-Flächen meistens ungeeignet, da entweder die Substanzmengen zu gering sind, oder die Trennung nicht ausreichend ist, so dass sowohl eine Quantifizierung als auch eine sichere Identifizierung der Substanzen nicht erfolgen kann. Um dennoch eine Vorstellung über den Reaktionsver-

lauf zu erhalten, wurden zur Quantifizierung die jeweiligen Massenspuren ausgelesen und integriert. Dadurch können die ermittelten Flächenwerte eindeutig einer bestimmten Masse zugeordnet werden (siehe Kapitel 2.5). Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass der Response des eingesetzten QTOF nicht über den gesamten Konzentrationsbereich linear ist. Trotzdem sind sowohl qualitative als auch mit Einschränkung quantitative Aussagen über die Zu- bzw. Abnahme von Produkten möglich. Mit Hilfe dieser Informationen können generell die Reaktionsverläufe der oxidativen Entfärbungen besser eingeschätzt werden.

In Abbildung 2.30 sind die Flächenwerte von elf Substanzen (siehe Tabelle 2.5) nach Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer aufgetragen. Die rot umrandeten Messpunkte liegen weit außerhalb des linearen Bereiches. Wie bereits zuvor gezeigt, ist ein exponentieller Abfall der Hydrolysatkonzentration zu erwarten. Dementsprechend sollten die tatsächlichen Flächenwerte für die Massen 586 Da, 506 Da und 462 Da bei 0, 7 und 14 min Ozonisierungsdauer deutlich größer sein. Vor diesem Hintergrund fällt besonders auf, dass die stationären Konzentrationen der Produkte sehr klein sind.

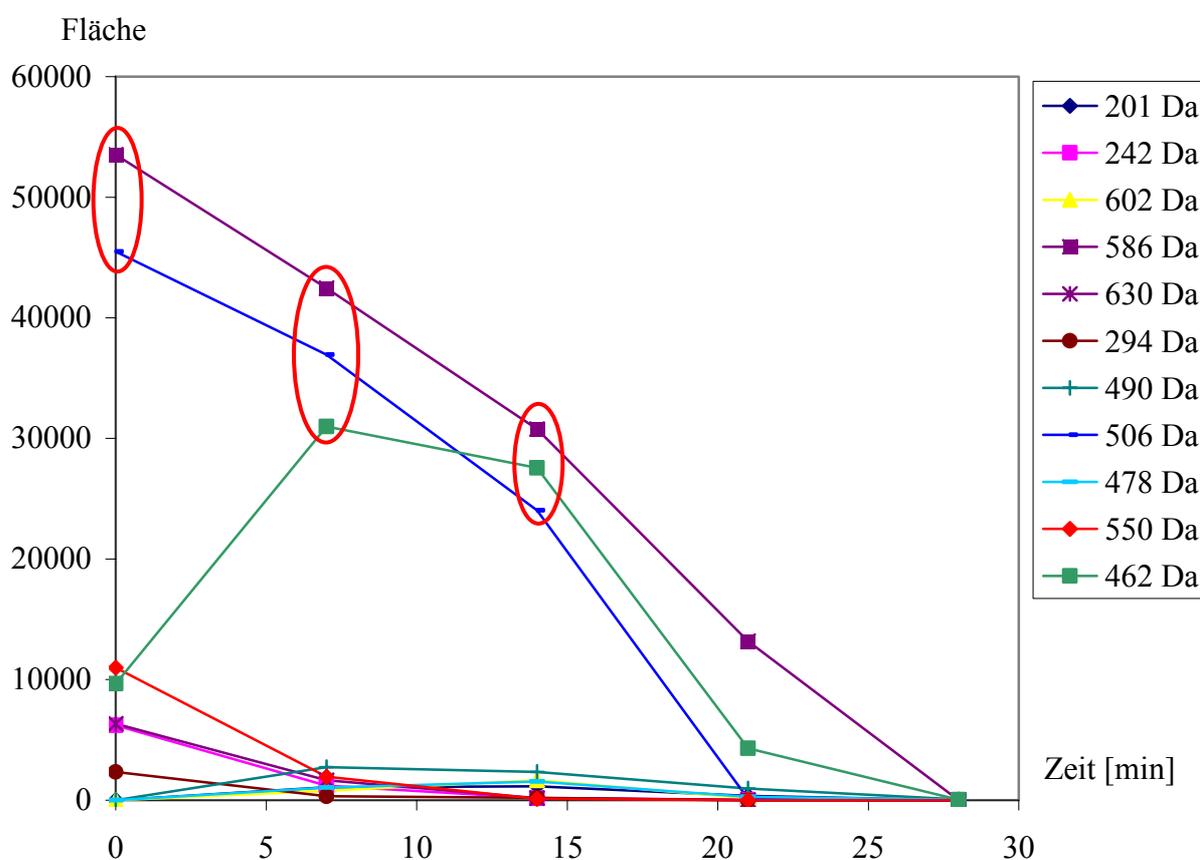


Abbildung 2.30: Auftragung der Flächenwerte von elf Substanzen (erhalten durch Integration der angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer

Von den elf in Abbildung 2.30 dargestellten Verbindungen werden sechs mit zunehmender Reaktionszeit kontinuierlich abgebaut (Massen: 586 Da, 506 Da, 550 Da, 242 Da, 630 Da und 294 Da). Das Hauptabbauprodukt der Masse 462 Da ist bereits in größeren Mengen in dem Hydrolysat enthalten. Diese Verbindung baut sich schon nach relativ kurzer Reaktionszeit (7 Minuten) so stark auf, dass die Kapazität des Detektors nicht mehr ausreicht, um alle Ionen zu registrieren. Nach 14 bzw. 21 Minuten Ozonisierung verringert sich die Menge wieder, bis schließlich nach 28 Minuten fast alles abgebaut ist.

Bei den vier Massen 490 Da, 602 Da, 201 Da und 478 Da handelt es sich um Abbauprodukte, die im Hydrolysat nicht vorkommen (siehe Abbildung 2.32). Die maximale Konzentration dieser Verbindungen stellt sich nach ca. 7 bis 14 Minuten Ozonbehandlung ein. Wie bei den anderen Verbindungen ist nach 28 Minuten ein nahezu vollständiger Abbau erreicht.

Die Tatsache, dass sich farbige Abbauprodukte nur in kleinen Mengen bilden, legt die Vermutung nahe, dass diese Verbindungen reaktiver sind als die Ausgangssubstanzen

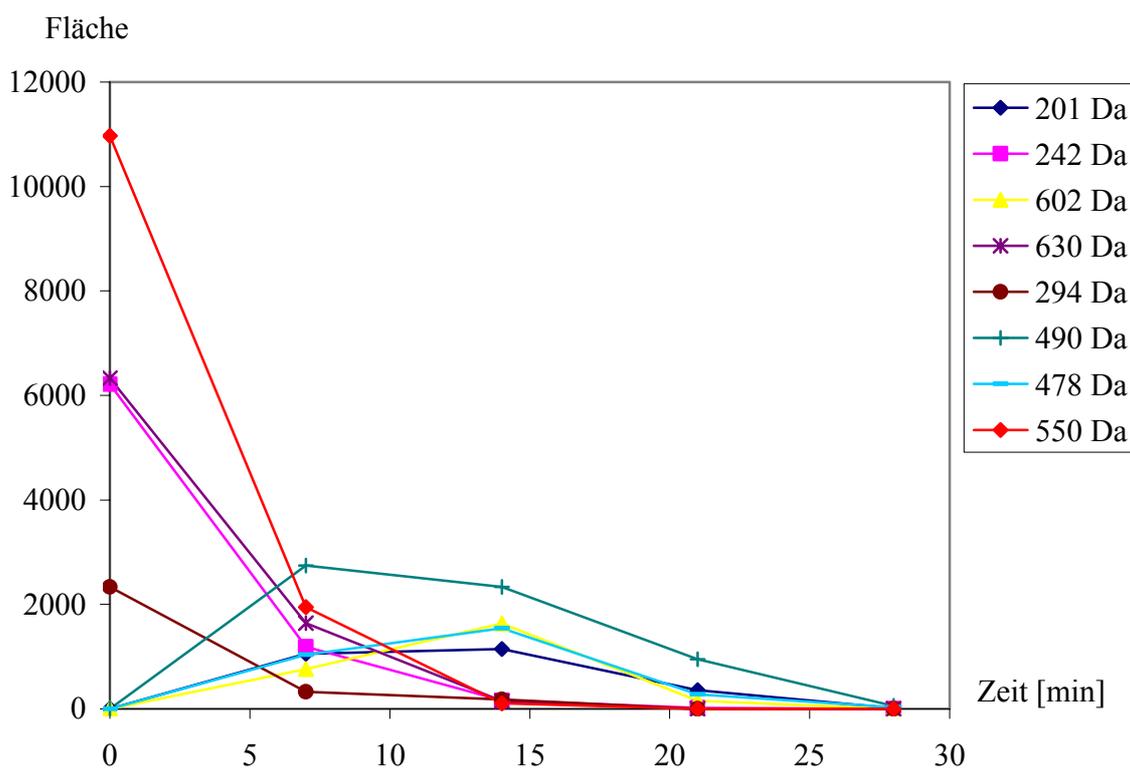


Abbildung 2.31: Auftragung der Flächenwerte von acht Substanzen (erhalten durch Integration der angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer

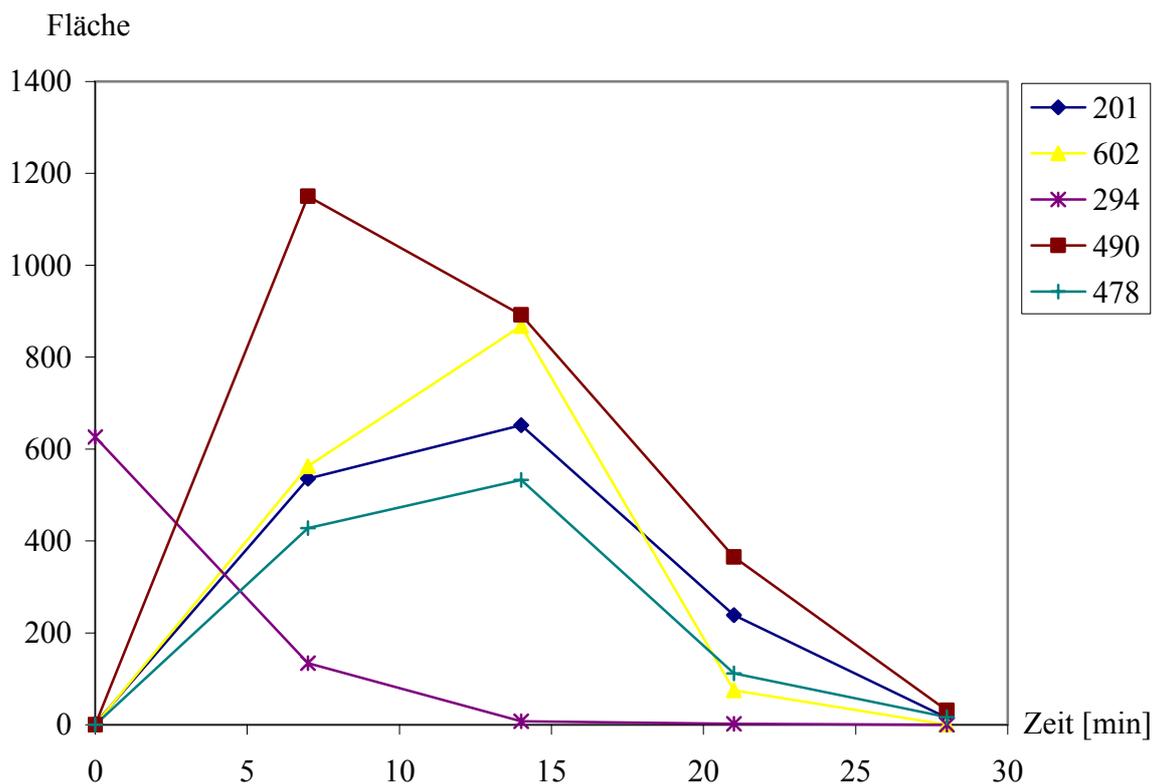


Abbildung 2.32: Auftragung der Flächenwerte von fünf Substanzen (erhalten durch Integration der angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer

2.7 Typische Abbaureaktionen

In diesem Kapitel sollen Reaktionen, die häufiger beobachtet werden bzw. typisch für den Abbau von Reaktivfarbstoffen sind, näher betrachtet werden. Mit Hilfe dieser Informationen sind Vorhersagen über den oxidativen Abbau von strukturell ähnlichen Reaktivfarbstoffen möglich.

Bei Azofarbstoffen stellt die Azobrücke eine zentrale Position dar. Durch die Spaltung der Azobrücke wird das ausgedehnte chromophore System des Farbstoffes unterbrochen und infolgedessen die Farbigkeit stark reduziert. Für jeden der drei untersuchten Azofarbstoffe (Marine C, Gelb D und Rot F) ist eine Spaltung beobachtet worden. Bei dem Hydrolysat von Marine C entsteht durch die Spaltung 4-(2-Hydroxyethylsulfonyl)-phenol ($[M-H]^- = 201$ Da). Offensichtlich wird an der Stelle, an der zuvor die Azogruppe war, eine Hydroxylgruppe eingeführt (siehe Abbildung 2.33). In Abbildung 2.34 ist zu sehen, dass bei dem Hydrolysat von Rot F ebenfalls an die Stelle der Azobrücke Hydroxylgruppen treten. Hier lassen sich jedoch beide Spaltprodukte ($[M-H]^- = 231$ Da bzw. 270 Da) nachweisen. Die

Verbindung 4-Amino-5,6,7-trihydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure konnte sowohl mit ESI-negativ als auch mit APCI-negativ detektiert werden (siehe Tabelle 4.10 und 4.11).

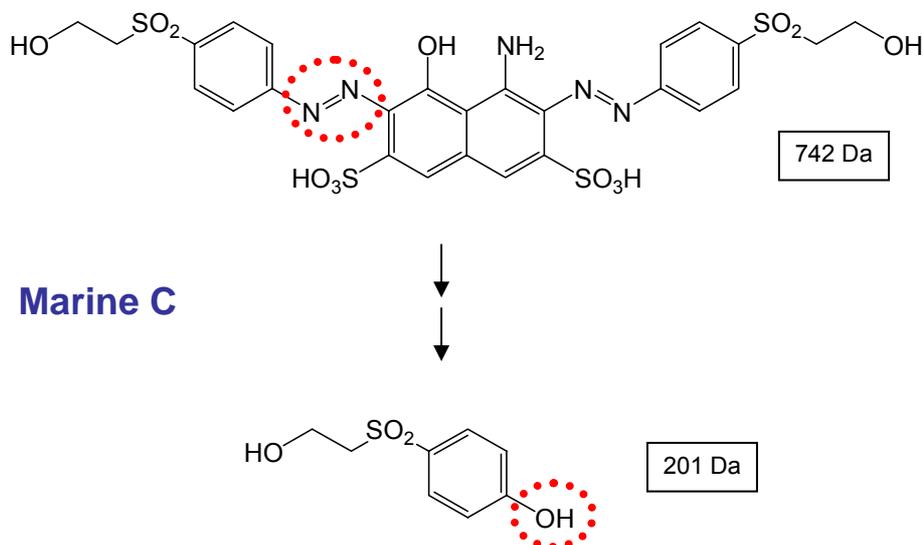


Abbildung 2.33: Spaltung der Azobrücke des Hydrolysats von Marine C durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.1)

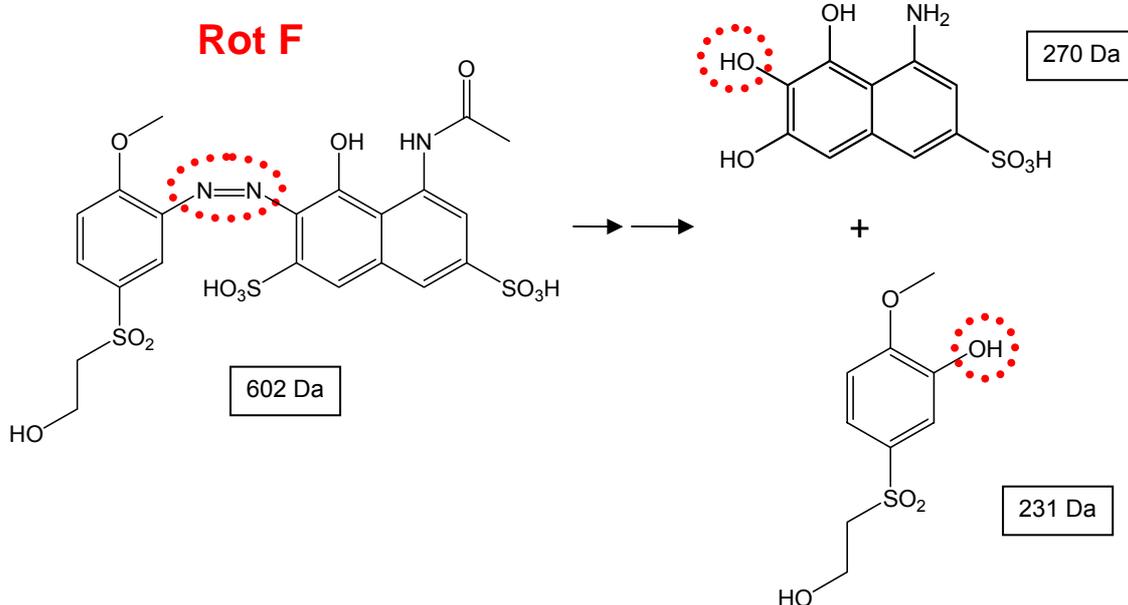


Abbildung 2.34: Spaltung der Azobrücke des Hydrolysats von Rot F durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.4)

Für die Reaktion des Farbstoffes 4-Phenylazo-1-naphthol mit Ozon wurde von *M. Matsui et al.* ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.^[109] Danach greift Ozon elektrophil an die Hydrazonform des Azofarbstoffes an (siehe Abbildung 2.35). In mehreren Reaktionsschrit-

ten wird schließlich Phenol und 1,4-Naphthochinon gebildet. Am Beispiel des Reaktivfarbstoffes *Reactive Red 2* (siehe Abbildung 2.36) konnte *F. Gähr* den von *M. Matsui et al.* postulierten Reaktionsmechanismus durch den Nachweis von Phenol bestätigen.^[79]

Das Gleichgewicht der Azo-Hydrason-Tautomerie der Farbstoffe Marine C und Rot F liegt überwiegend auf Seite der Hydrasonform, so dass auch hier ein entsprechender Reaktionsmechanismus denkbar ist.^[106] Dennoch kann der in Abbildung 2.35 gezeigte Mechanismus nicht als einzige Möglichkeit zum Abbau der Azogruppe angesehen werden. Zum einen entstehen durch die Ozonisierung im Fall von Rot F an beiden Seiten der Azogruppe Hydroxylgruppen, obwohl durch die Tautomerie nur eine Stelle für den Ozonangriff in Frage kommt. Zum anderen zeigte sich in parallel durchgeführten Untersuchungen, dass bei der Oxidation der Hydrolysate von Marine C, Gelb D und Rot F mit Peroxodisulfat (siehe Kapitel 1.3.3.2) zum größten Teil gleiche Produkte wie bei der Ozonisierung gefunden wurden, was auf die Existenz einer gemeinsamen reaktiven Spezies hindeutet.^[23] Dementsprechend leitet vermutlich nicht nur der elektrophile Angriff von Ozon, sondern auch die Anlagerung eines Hydroxylradikals die Reaktion ein. Ein weiterer Grund für einen alternativen Reaktionsweg ist darin zu sehen, dass für Gelb D Hydrolysat, das keine Tautomerie aufweist, vergleichbare Abbauprodukte nachgewiesen werden konnten.

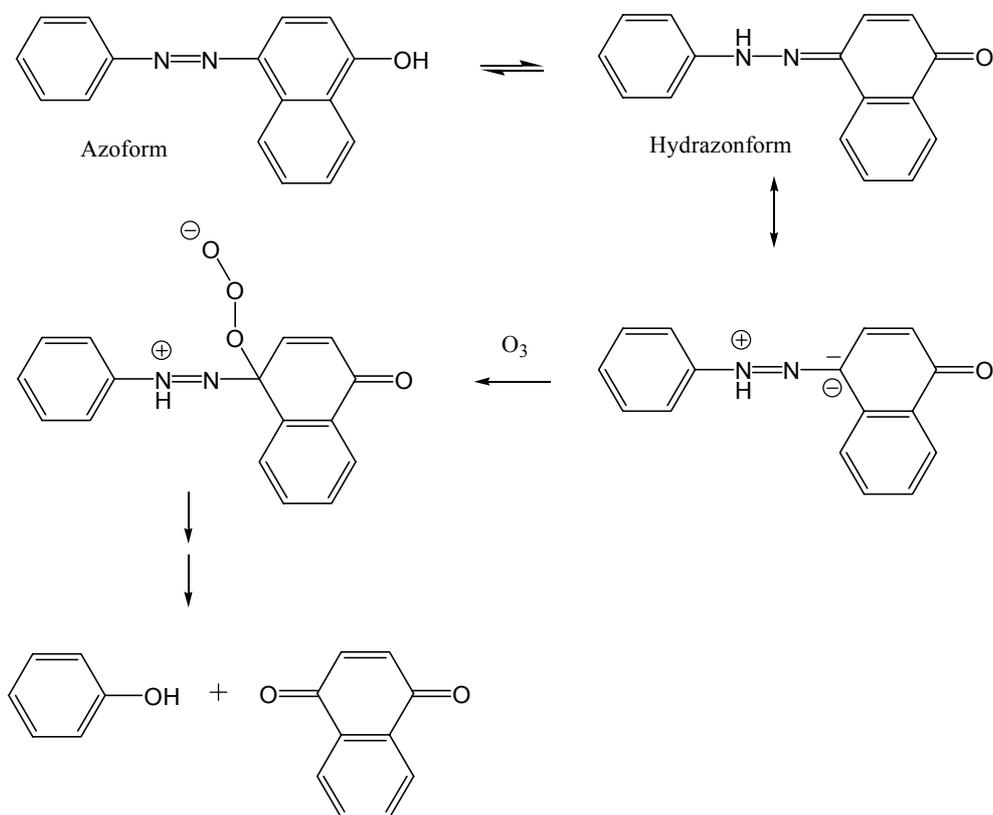


Abbildung 2.35: Spaltung der Azogruppe von 4-Phenylazo-1-naphthol durch den Angriff von Ozon nach *M. Matsui*^[109]

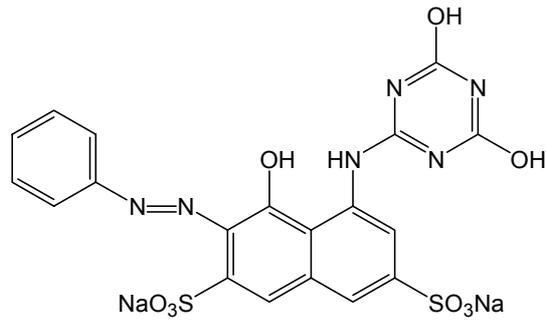


Abbildung 2.36: Hydrolysat von Reactive Red 2

Die Spaltung von Sulfonsäure- und Sulfatester-Gruppen wurde ebenfalls bei den untersuchten Farbstoffen beobachtet. Auch hier werden an den Stellen, an denen die Säurefunktionen vorlagen, Hydroxylgruppen eingeführt (siehe Abbildungen 2.37 und 2.38). In Abbildung 2.37 kann die Position, an der formal die Abspaltung von SO_2 erfolgt, nicht zugeordnet werden. An den drei markierten Stellen ist der Austausch der SO_3H -Gruppe gegen OH möglich.

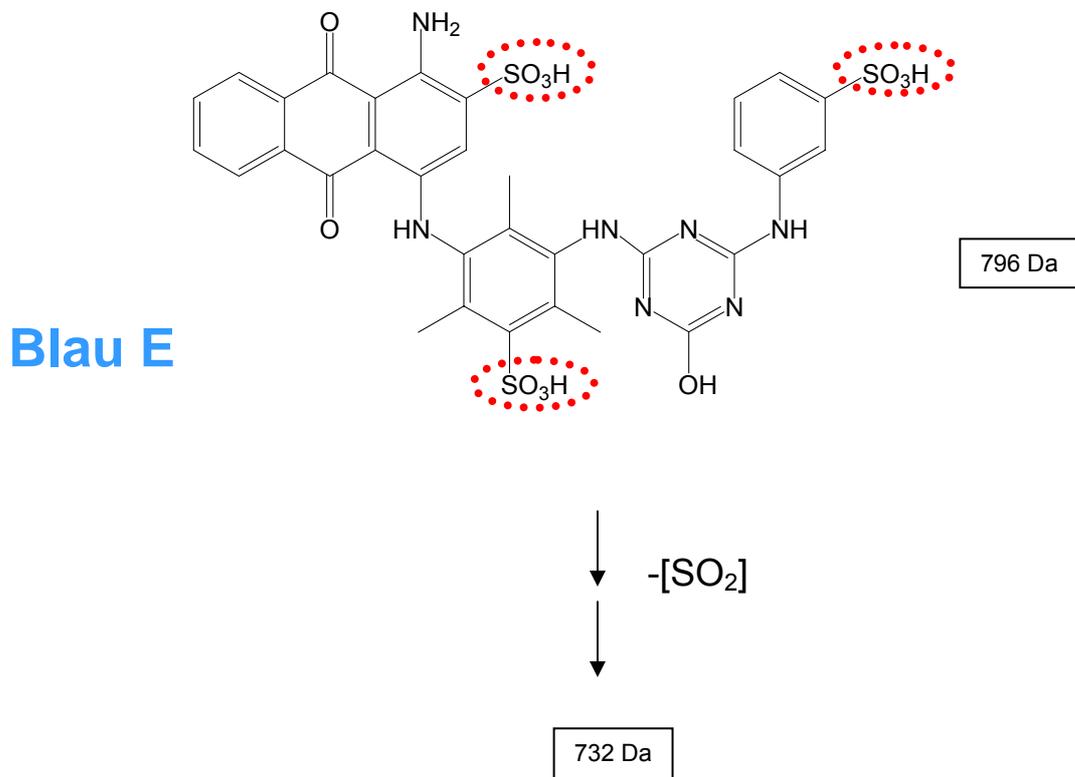


Abbildung 2.37: Spaltung der Sulfonsäure-Gruppe des Hydrolysats von Blau E durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.3)

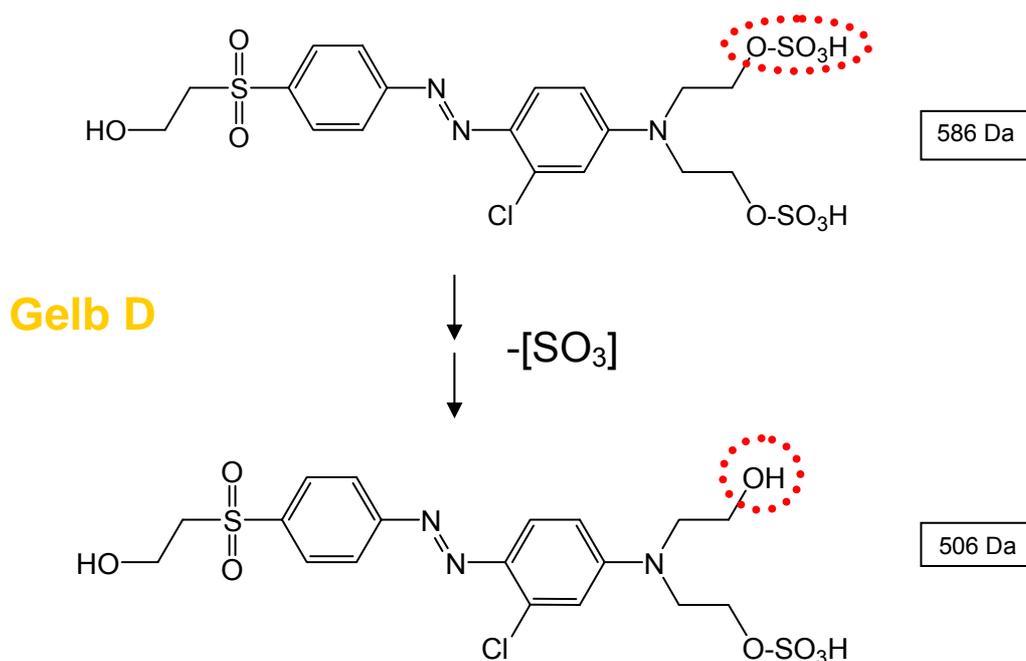


Abbildung 2.38: Spaltung der Sulfatester-Gruppe des Hydrolysats von Gelb D durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung

Die Spaltung von Sulfonsäuren mit Ozon wird durch die Arbeit von *F. Gähr* unterstützt.^[79] Er konnte bei der Ozonisierung des Farbstoffes *Reactive Red 120* in der Reaktionslösung Muconsäure nachweisen. Da zu keinem Zeitpunkt der Reaktion ein nennenswerter Phenolindex messbar war, ist es naheliegend, dass die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe zum Brenzcatechin der Bildung von Muconsäure vorausgeht (siehe Abbildung 2.39).

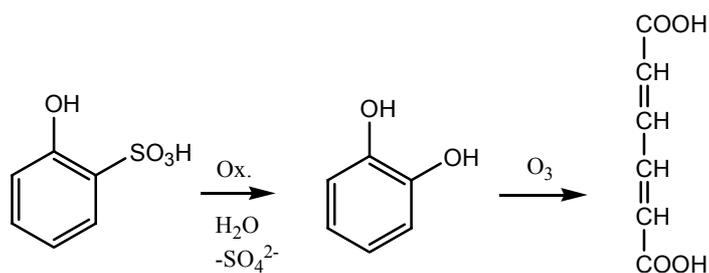


Abbildung 2.39: Abbau von Phenolsulfonsäure über Brenzcatechin zur Muconsäure mit Ozon^[79]

Weiterhin wird in mehreren Fällen die Molekülmasse um 44 Da reduziert (siehe Abbildung 2.40). Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier formal um die Abspaltung von C_2H_4O , also einer Ethoxygruppe. Dieses Strukturelement ist in allen Reaktivfarbstoffen mit einem oder mehreren Vinylsulfonankern enthalten.

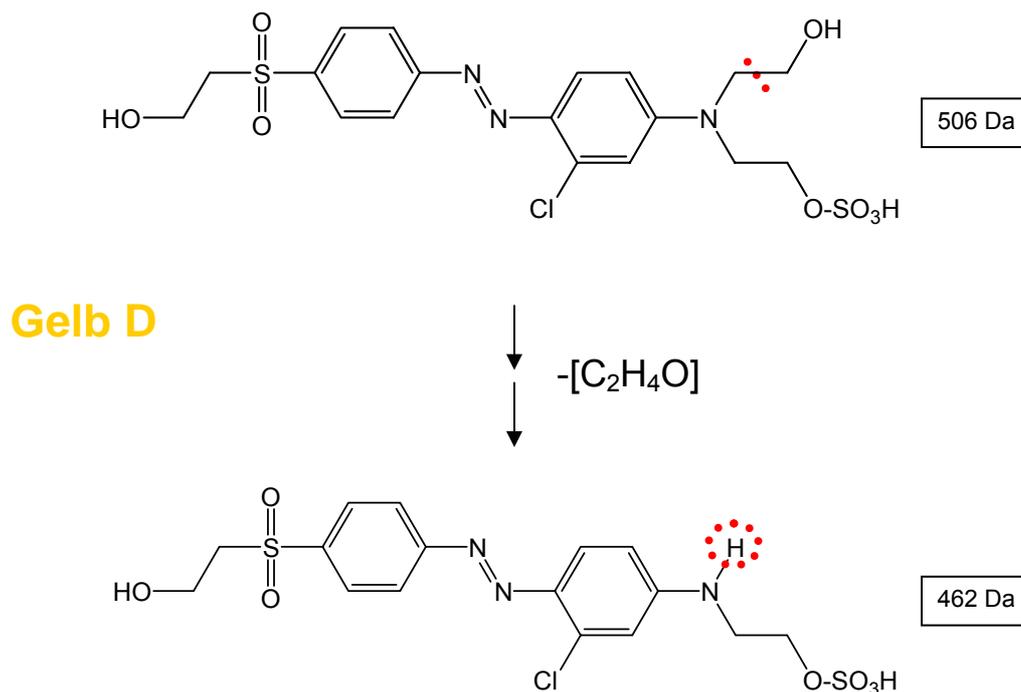


Abbildung 2.40: Spaltung der Hydroxyethylgruppe eines Intermediates von Gelb D durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung

2.8 Abbauschema

In Abbildung 2.42 ist ein Abbauschema für den Farbstoff Gelb D gezeigt. Das Schema kann selbstverständlich nur einen von mehreren möglichen Abbauwegen darstellen. Man sieht, dass die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten typischen Abbaureaktionen eine wichtige Rolle spielen, beispielsweise wenn aus der Verbindung mit der Masse 506 formal $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ abgespalten wird und sich daraus das Hauptabbauprodukt mit der Masse 462 bildet.

Der Abbau des Hydrolysats (Masse 586 Da) verläuft über verschiedene Zwischenprodukte. Ein erster Abbauschritt ist z. B. der Verlust der Sulfatesterfunktion zu dem Produkt mit der Masse 506 Da. Es ist aber auch die direkte Abspaltung einer $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3)$ -Gruppe denkbar, wodurch sich wiederum die Verbindung mit der Masse 462 Da bildet. Vermutlich kann auch die Spaltung der Azobrücke als Primärschritt auftreten, so dass auf direktem Weg die Verbindung mit der Masse 201 Da entstehen kann. In Kapitel 2.6 (siehe Abbildung 2.32) ist gezeigt, dass bereits nach 7 Minuten Ozonisierung ein Abbauprodukt mit der Masse 201 Da vorliegt.

Es fällt auf, dass keine Strukturen gefunden wurden, die als direktes Ergebnis einer Ringöffnung des aromatischen Systems angesehen werden können. Dies gilt für alle untersuchten Farbstoffe (siehe Kapitel 4.1). Aufgrund der Resultate der IC-MS-Messungen ist jedoch davon auszugehen, dass ein Abbau der Aromaten stattfindet (siehe Kapitel 2.5.3). Vermutlich konnten die primären Ringöffnungsprodukte aus zwei Gründen nicht detektiert werden. Zum einen führt der über viele Zwischenprodukte verlaufende Abbau und die hohe Reaktivität dieser Intermediate gegenüber einer weiteren Oxidation zu nur sehr geringen Konzentrationen. Zum anderen handelt es sich bei den gesuchten Produkten wahrscheinlich um verhältnismäßig kleine Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden nur mit mäßiger Empfindlichkeit nachgewiesen werden können.

Beispiele von primären Ringöffnungsprodukten werden in der Dissertation von *F. Gähr* gezeigt.^[79] Es konnten u. a. Muconsäure und Phthalsäure nachgewiesen werden (siehe Abbildung 2.41). Als Vorläufer der Muconsäure kommt z. B. Brenzcatechin in Betracht (siehe Abbildung 2.39), wohingegen Phthalsäure aus Anthrachinon gebildet werden kann (vgl. Hydrolysat Blau E). Muconsäure ist aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Carboxylgruppen relativ oxidationsbeständig. Die weitere Ozonolyse der Muconsäure liefert Malein- und Glyoxylsäure bzw. Maleinaldehyd und Oxalsäure.

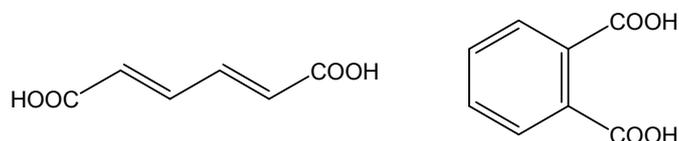


Abbildung 2.41: Abbauprodukte von Reaktivfarbstoffen mit Ozon^[79]

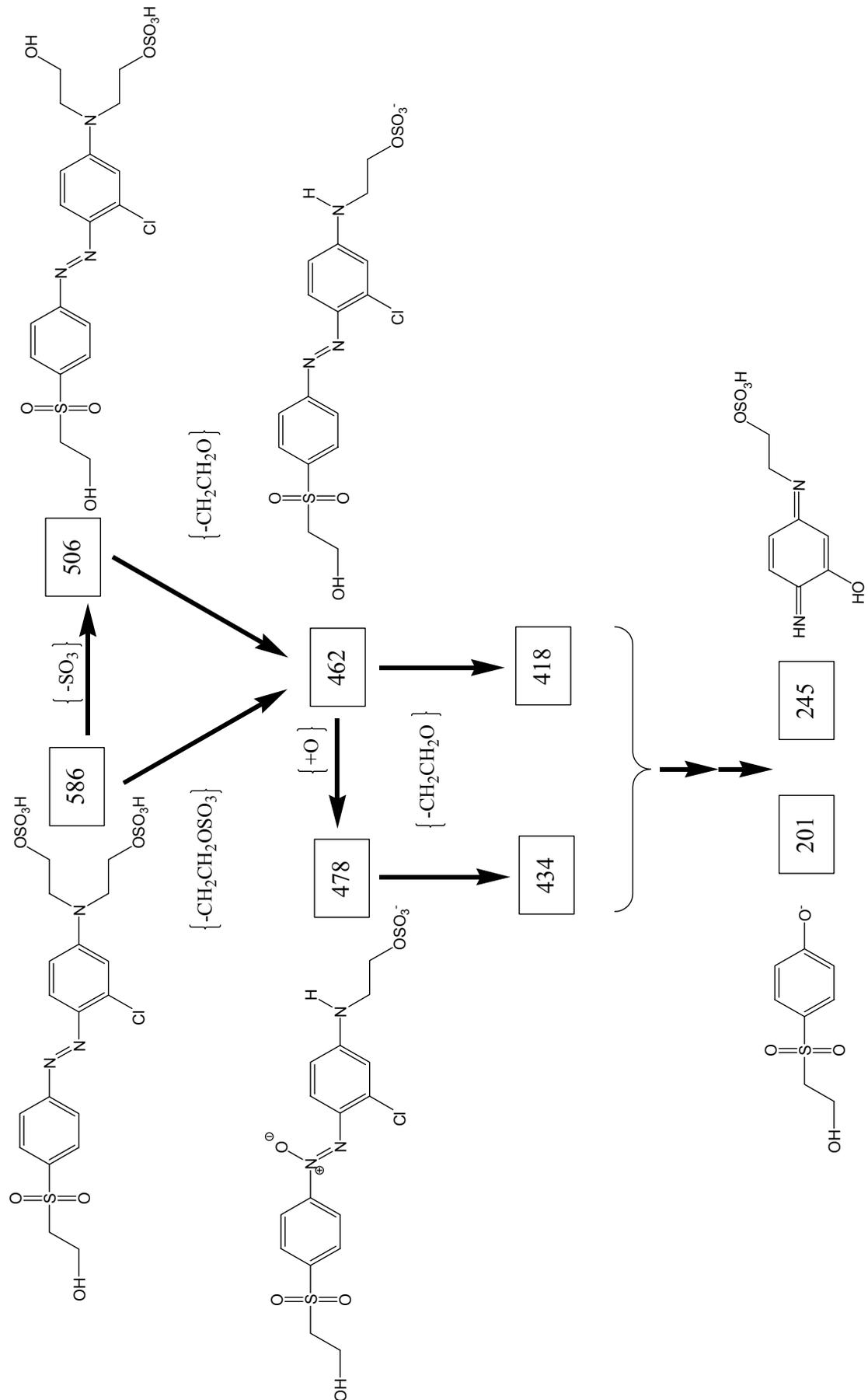


Abbildung 2.42: Schema für den Abbau von Gelb D Hydrolysat mit Ozon, die Massen beziehen sich auf $[\text{M}-\text{H}]^-$

2.9 Untersuchung eines Modellabwassers nach Ozonbehandlung

In der Textilveredlung wird häufig mit sogenannten Trichromien gefärbt. Eine Trichromie ist eine Mischung aus drei verschiedenen Farbstoffen.

Nach der Untersuchung der Einzelfarbstoffe, sollte mit einer hydrolysierten Trichromielösung auch ein komplexeres System (Modellabwasser) betrachtet werden. Dazu wurde eine Mischung der Farbstoffe Gelb D ($1 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$), Blau E ($0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) und Rot F ($0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) bei pH 12 und 80°C für 2 h hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde analog den Einzelfarbstoffen (siehe Kapitel 2.5) entfärbt.

Die SPE-Anreicherung erfolgte mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. In die SPE-Kartusche wurden 25 ml Lösung gegeben. Das entspricht einem Anreicherungsfaktor von 17.

In Abbildung 2.43 ist der zeitliche Verlauf der Entfärbung dargestellt. Man sieht deutlich, wie mit zunehmender Ozonisierungsdauer alle farbigen Komponenten abgebaut werden. Bereits nach 60 Minuten Ozonisierung sind in den TIC-Chromatogrammen keine Peaks mehr zu sehen. Tabelle 2.14 zeigt alle mit ESI-negativ gefundenen Substanzen (Massen) in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit. In der Spalte Zuordnung sind diese Substanzen (Massen) den eingesetzten Farbstoffen bzw. deren Abbauprodukte zugeordnet (vgl. Kapitel 2.5 und 4.1). Überraschenderweise konnten die für den Farbstoff Rot F bekannten Abbauprodukte (Ausnahme: Masse 201 Da) nicht nachgewiesen werden, was auf eine Änderung des Reaktionsverlaufes hindeutet. Da jedoch keine neuen Produkte detektiert wurden, sind weitere Untersuchungen notwendig, um den Sachverhalt zu klären. Damit ist gezeigt, dass sich die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen der Farbstoffe nur zum Teil auf komplexe Mischungen übertragen lassen.

Insgesamt ist das verwendete chromatographische System in Verbindung mit der Messmethode des QTOF-Spektrometers gut geeignet, um auch ein komplexes Modellabwasser zu untersuchen. Die Zuordnung der Hydrolysate und der Abbauprodukte kann sicher erfolgen durch Vergleich der Retentionszeiten, (Präzisions-)Massen und UV-VIS-Spektren mit den Einzelstoffuntersuchungen. Trotz unterschiedlicher optimaler Einstellungen am Massenspektrometer für die einzelnen Farbstoffe, können auch Gemische unter Verwendung einer angepassten Methode in nur einem Lauf mit guter Empfindlichkeit untersucht werden.

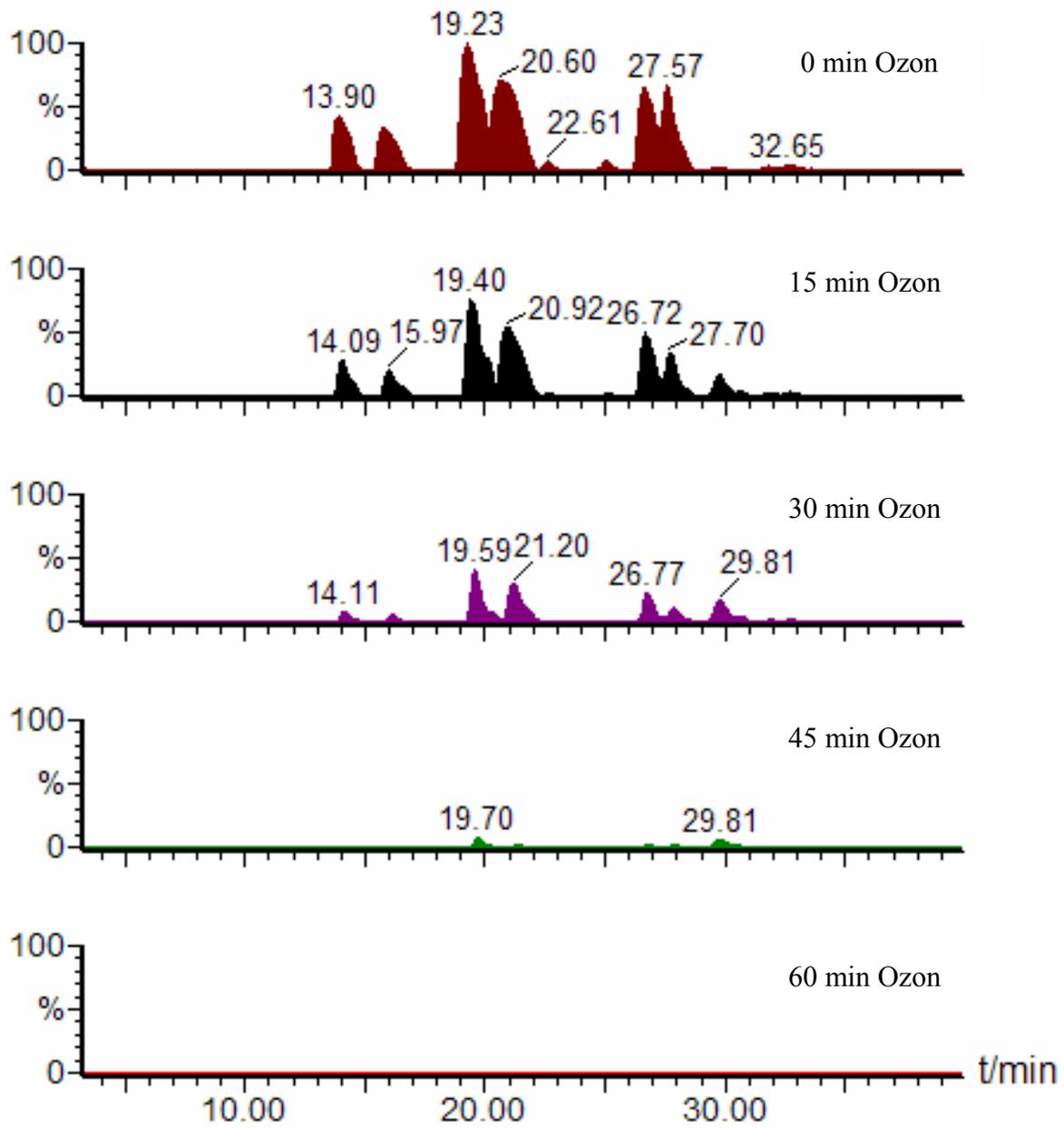


Abbildung 2.43: TIC-Chromatogramme der hydrolysierten Trichromie mit zunehmender Ozonisierungsdauer; ESI-negativ; SPE-Anreicherung

Substanz			Flächenwert				
t _R [min]	Masse [Da]	Zuordnung	bei Ozonisierungsdauer				
			0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
12,0	293	Rot F	37	16	12	3,3	0
12,2	202	Gelb D	0	0	0,9	3,1	12
12,5	238,5	Gelb D	0	3,0	4,1	0,1	0
12,8	201	Gelb D/Rot F	0	18	40	24	0
14,1	560	Rot F	20372 *	13960 *	3135	13	0
16,1	602	Rot F	21570 *	11471 *	1609	3,6	0
17,1	207	Blau E	34	7,4	0,1	0	0
19,0	602	Gelb D	0	6,1	16	0,9	0
19,5	586	Gelb D	27716 *	23101 *	14138 *	2392	0
20,3	276	Blau E	0	0	0	0,6	3,1
21,1	796	Blau E	25283 *	25283 *	12781 *	125	0
22,3	405,5	Blau E	0	8,4	6,9	0	0
22,6	475	Blau E	506	53	0,8	0	0
24,2	506	Gelb D	0	0	0,2	4,8	0,3
25,1	597	Blau E	1955	262	9,5	0	0
25,8	490	Gelb D	0	17	81	90	0,6
26,8	506	Gelb D	27162 *	21057 *	10076 *	211	0
27,4	302	Blau E	3413	2213	1323	557	0
27,8	814	Blau E	14657 *	6451	695	0,1	0
28,6	478	Gelb D	0	0,1	6,1	4,2	0
28,9	550	Blau E	77	7,4	0,6	0	0
29,8	462	Gelb D	454	7414	9224	2598	0
31,4	478	Gelb D	0	0,1	2,4	0,1	0
31,8	318	Blau E	1390	639	252	11	0
32,7	336	Blau E	2185	915	324	34	0

Tabelle 2.14: Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Größere Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches und sind mit * gekennzeichnet

2.10 Untersuchung eines Färbereiabwasser nach Ozonbehandlung

Das von der Firma Drews erhaltene Färbereiabwasser stammte aus einer Druckfärbung. Die anschließende Entfärbung erfolgte mit einer Ozonungsanlage der Firma Wedeco AG. In Abständen von je 30 Minuten wurden Proben entnommen und im Anschluss sofort tiefgefroren. Die analytischen Untersuchungen erfolgten mittels LC-QTOF im ESI-negativ-Modus.

Die SPE-Anreicherung erfolgte mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. In die SPE-Kartusche wurden 25 ml Lösung gegeben. Das entspricht einem Anreicherungsfaktor von 17.

In Abbildung 2.44 sind drei DAD-Chromatogramme dargestellt. Diese zeigen den Abbau nach verschiedenen Behandlungszeiten. Man sieht deutlich, dass mit zunehmender Behandlungsdauer der größte Teil der vorliegenden Verbindungen abgebaut wird. Die Substanzen bei $t_R = 11,7$ min und $t_R = 12,1$ min sind vermutlich Textilhilfsmittel (bei den Versuchen der Firma Drews wurden nicht dieselben Textilhilfsmittel eingesetzt wie die im Rahmen des Projektes), die Licht mit Wellenlängen größer 400 nm nur noch sehr schwach absorbieren und deshalb im Sinne des Anhang 38 (siehe Kapitel 1.1.2) für die Farbigkeit nicht relevant sind (siehe Abbildung 2.45).

In Tabelle 2.15 sind die mit LC-QTOF im ESI-negativ-Modus gefundenen Massen aufgelistet. Die farbigen Verbindungen konnten alle aufgrund ihrer Massen, Retentionszeiten sowie UV/VIS-Spektren zugeordnet werden. Auffällig ist, dass nur ein bekanntes Abbauprodukt gefunden wurde ($t_R = 15,5$ min, Masse: 279 Da). Der Grund dafür könnte in der kleineren Farbstoffkonzentration des Realabwassers im Vergleich zu den im Labor hergestellten Hydrolysatlösungen liegen, so dass trotz vorangestellter SPE-Anreicherung nur ein Produkt gefunden wurde.

Der relativ langsame Abbau von Komponenten des Farbstoffes Blau E mit den Massen 302 Da und 336 Da (siehe Tabelle 2.15) mit Ozon ist nicht überraschend, da beide Verbindungen aus einem Anthrachinongrundkörper bestehen (siehe Kapitel 4.1.3), der gegenüber einer Oxidation relativ beständig ist (bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid ist Anthrachinon ein wichtiger Katalysator und muss dementsprechend verhältnismäßig oxidationsstabil sein).^[59]

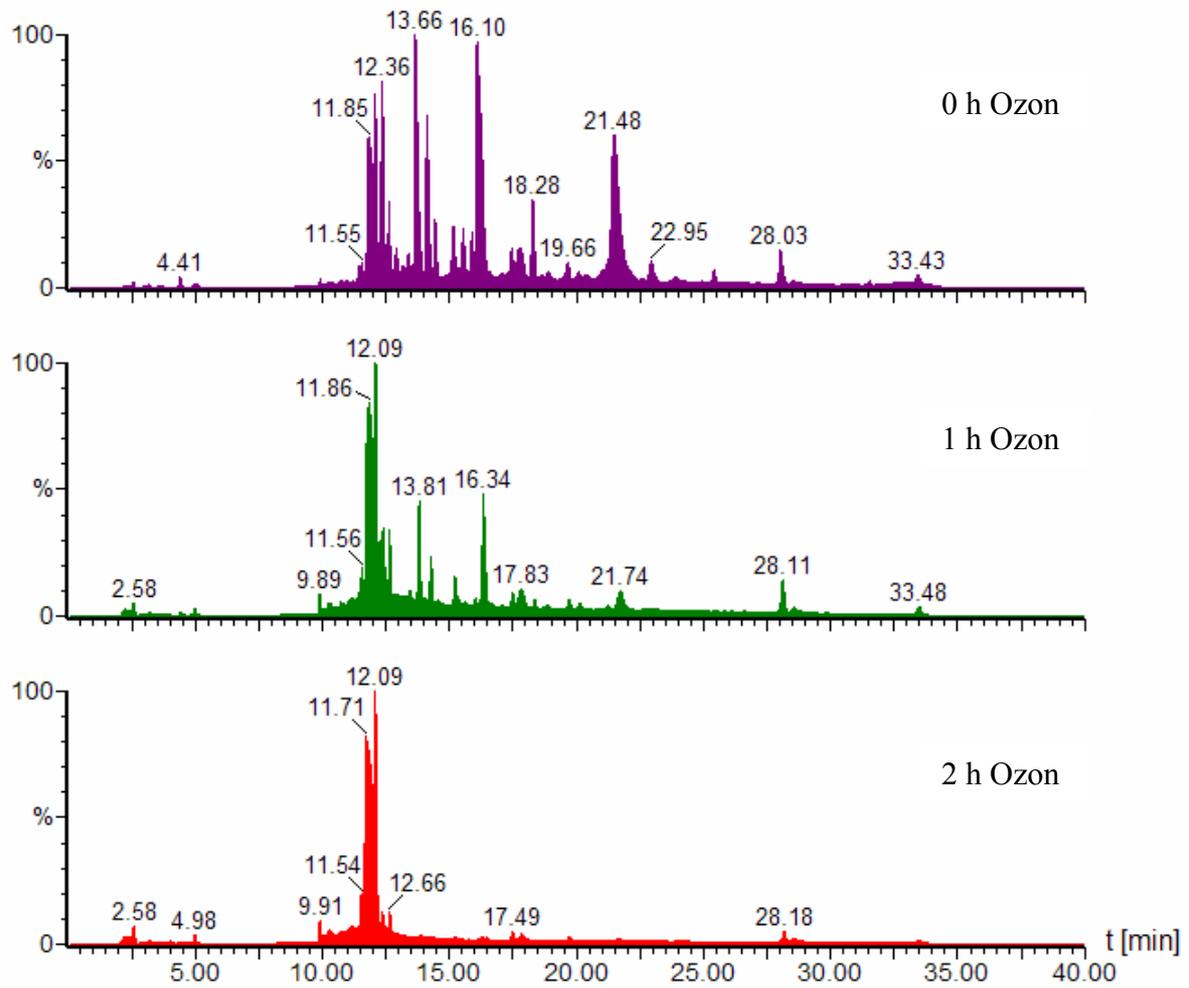


Abbildung 2.44: DAD-Chromatogramme des Färbereiabwassers der Firma Drews; mit SPE-Anreicherung

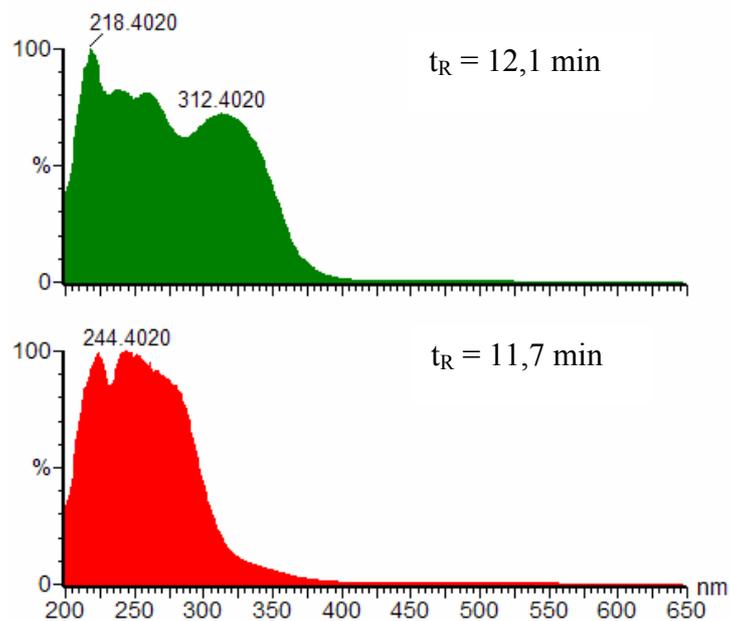


Abbildung 2.45: UV/VIS-Spektren des Färbereiabwassers, 2h Ozon

Substanz			Flächenwert				
t _R [min]	Masse [Da]	Zuordnung	bei Ozonisierungsdauer				
			0 h	0,5 h	1,0 h	1,5 h	2,0 h
12,2	202	kein Farbstoff	3286	3627	3582	3876	4180
12,4	357	kein Farbstoff	102	144	85	111	179
13,3	294	Blau E	72	4,5	0	0	0
14,0	666	Rot F	205	13	0,2	0	0
14,2	242	Marine C	1,8	0,2	1,0	4,6	0,1
14,5	560	Rot F	127	6,9	0	0	0
15,5	279	Rot F	0,1	3,7	3,1	1,1	0,6
16,5	602	Rot F	749	115	6,2	0	0
17,8	207	Blau E	9,2	3,1	1,1	0,2	0
18,1	402	Blau E	2,8	0,5	0,3	0	0
18,6	370,5	Marine C	1,1	0	0	0	0
21,9	397,5	Blau E	540	44	0,3	0	0
23,3	475	Blau E	7,3	0	0	0	0
25,8	530	Blau E	4,4	0	0	0	0
28,4	302	Blau E	5931	4230	3844	1712	788
28,9	413	Rot F	40	35	15	12	9,3
31,5	289	Blau E	0,2	0	0	0	0
31,9	515	Blau E	0,6	0	0	0	0
32,9	318	Blau E	2,0	1,2	0,3	0	0
33,8	336	Blau E	1079	398	352	60	27

Tabelle 2.15: Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit

3 Zusammenfassung

Reaktivfarbstoffe zählen auch heute noch zur bedeutendsten Farbstoffklasse in der Textilfärberei, da der Anteil an Baumwolltextilien in den letzten Jahren gleich hoch geblieben ist. Farbstoffhydrolysate beeinträchtigen die ansonsten guten Nassechtheiten der Reaktivfärbung. Sie müssen daher in einem aufwändigen Waschprozess ausgewaschen werden, was mit einem hohen Wasser-, Energie- und Zeitbedarf verbunden ist. Die Farbigkeit des Abwassers steht einem Recycling und auch einer ungehinderten Einleitung der Abwässer in die Kanalisation im Wege (vgl. Anhang 38 der Abwasserverordnung). Sind die Abwässer jedoch ausreichend entfärbt, kann eine prozessnahe Wiederverwendung bei den Waschprozessen in der Textilveredlung ermöglicht werden. Bei dieser Form der Wasserkreislaufschließung kann der zur Entfärbung notwendige Aufwand an Chemikalien, Energie und Zeit wenigstens zum Teil zurückgeholt werden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Abbau von ausgewählten Reaktivfarbstoffen mit Ozon. In Absprache mit der Firma DyStar wurde die Auswahl der Reaktivfarbstoffe nach typischen (repräsentativen) Chromophoren und Ankergruppen getroffen. Die Farbstoffe wurden zu Beginn der Arbeit in Form der Handelsware mit genauer Angabe der Zusatzmittel zur Verfügung gestellt. Mit vier Farbstoffen, die als Marine C, Gelb D, Blau E und Rot F bezeichnet werden, wurden umfangreiche Untersuchungen zum oxidativen Abbau und zu den dabei gebildeten Zwischen- und Endprodukten durchgeführt.

Da die Farbstoffe nach dem Färbeprozess im Abwasser als Hydrolysate vorliegen, wurden zunächst Hydrolysevorschriften ausgearbeitet. In Anlehnung an den Färbeprozess war es möglich die reaktiven Ankergruppen ohne Veränderung bzw. Zerstörung des chromophoren Systems schonend der Hydrolyse zu unterwerfen.

Die Ozonisierung der Hydrolysate erfolgte in einem Blasensäulenreaktor. Da die zahlreichen Zwischenprodukte nur in kleinen stationären Konzentrationen vorliegen, wurde zum besseren Nachweis ein SPE-Anreicherungsverfahren vorangestellt, durch das eine Fraktionierung in mittelpolare und polare Abbauprodukte vorgenommen wurde. Mit der RP-Chromatographie und der UV/VIS-Diodenarray-Detektion bzw. der Massenspektrometrie (LC-QTOF mit ESI / APCI) konnten die mittelpolaren Hauptkomponenten charakterisiert und zum Teil auch quantifiziert werden. Auf der Grundlage von Präzisionsmassen, die in den meisten Fällen mit Abweichungen ≤ 5 ppm vom theoretischen Wert bestimmt wurden (W-Modus, interner Standard), konnten in Verbindung mit Plausibilitätsbetrachtungen Strukturvorschläge gemacht werden. Diese wurden wenn möglich durch NMR-

Untersuchungen (^1H - und ^{13}C -NMR) von isolierten Abbauprodukten (präparative HPLC) abgesichert. Die Fraktion der polaren Produkte, die überwiegend aus kleinen organischen und anorganischen Anionen besteht, wurde dagegen mit der IC-MS nachgewiesen und quantifiziert.

Die Ozonisierung der Hydrolysate führt zu Zwischenprodukten mit kleinen stationären Konzentrationen. Nur in Ausnahmefällen wurde beobachtet, dass die Weiterreaktion eines Intermediates gegenüber dem Hydrolysatabbau deutlich langsamer war. Werden die im Anhang 38 geforderten Grenzwerte unterschritten [7 m^{-1} ($\lambda = 436\text{ nm}$), 5 m^{-1} ($\lambda = 525\text{ nm}$) und 3 m^{-1} ($\lambda = 620\text{ nm}$)], so lassen sich die Hydrolysate nicht mehr nachweisen, was einem vollständigen Abbau entspricht. Die gebildeten mittelpolaren Intermediate sind ebenfalls nicht mehr detektierbar. Es liegen hauptsächlich sehr polare niedermolekulare Produkte (zum Teil Mineralisierungsprodukte wie Sulfat, Nitrat oder Chlorid) vor.

Bei den kinetischen Untersuchungen wurde das Verschwinden der Farbstoffhydrolysate in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt (DAD- und TIC-Messungen). Nach einer Äquilibrierungsphase im Blasensäulenreaktor konnte eine konstante Ozonkonzentration angenommen werden. Bei der Auftragung von $\ln([\text{Hydrolysat}]_t/[\text{Hydrolysat}]_0)$ gegen die Zeit ergeben sich Geraden, deren Steigung den Geschwindigkeitskonstanten pseudo erster Ordnung k' entsprechen. Damit liegen Hinweise vor, dass die Konzentration der abbauenden Spezies Ozon während der Reaktion konstant bleibt (sind zwei oder mehrere Spezies am Abbau beteiligt, z. B. O_3 , $\text{OH}\cdot$, etc. ist die Konstanz von deren Konzentration Voraussetzung für den experimentellen Befund). Unter Verwendung der Henry-Konstanten lässt sich für Ozon die Gleichgewichtskonzentration in der Reaktionslösung berechnen, aus der in Verbindung mit k' schließlich die bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Hydrolysat}+\text{Ozon}}$ erhalten werden. Der für Gelb D Hydrolysat berechnete Wert $k_{\text{Hydrolysat Gelb D}+\text{Ozon}} = 2,6\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ stimmt gut mit Literaturdaten für strukturverwandte Verbindungen überein.

Der Verlauf der Oxidation der Farbstoffhydrolysate wurde mit den oben genannten strukturanalytischen Methoden untersucht. Da das Standardredoxpotential von Ozon (abhängig vom pH-Wert der Lösung) ausreichend groß ist, um Chlorid zu Chlor bzw. Hypochlorid zu oxidieren, war zu Beginn dieser Arbeit die Frage zu klären, ob und inwieweit die Oxidation in Anwesenheit von Chlorid (ist in praktisch allen Farbbädern bzw. Waschwässern enthalten) zu einer Sekundärbelastung mit chloraromatischen Verbindungen führt. Dazu wurde 1-Naphthol als Modellsubstanz eingesetzt. Im untersuchten pH-Bereich (pH 2 bis 11)

waren neben den Produkten der Oxidation keine chlororganischen Verbindungen nachweisbar.

Die auf MS- und NMR-Daten beruhenden Strukturen der Zwischenprodukte ermöglichen im Hinblick auf die Abbauege folgende Verallgemeinerungen:

- Verlust der Azobrücke und Einführung von OH-Gruppen an gleicher Stelle
- Verlust der Sulfatester- und Sulfonsäuregruppen
- Abspaltung von Hydroxyethylgruppen
- Bildung von Azoxybenzolen

Trennleistung und Nachweisvermögen der RP-HPLC-MS-Methode reichen aus, um die Farbstoffe als Hydrolysate in komplexen Gemischen (Abwasser einer Trichromiefärbung, Realabwasser eines Färbereibetriebes) nachzuweisen. Dies gilt zu einem großen Teil auch für die bei Ozonbehandlung der Abwässer entstehenden Produkte, sowie für deren Zuordnung zu den jeweiligen Farbstoffen.

Führt man die Restflotte und die farbigen Waschwässer aus der Reaktivfärberei zusammen einer oxidativen Entfärbung mit Ozon zu, so kann mit der oben beschriebenen Analytik der weitgehende Abbau nachgewiesen und ein wirtschaftliches Recycling ermöglicht werden.

4 Anhang

4.1 Ergänzende Tabellen und Abbildungen

4.1.1 Marine C

DAD-Chromatogramme

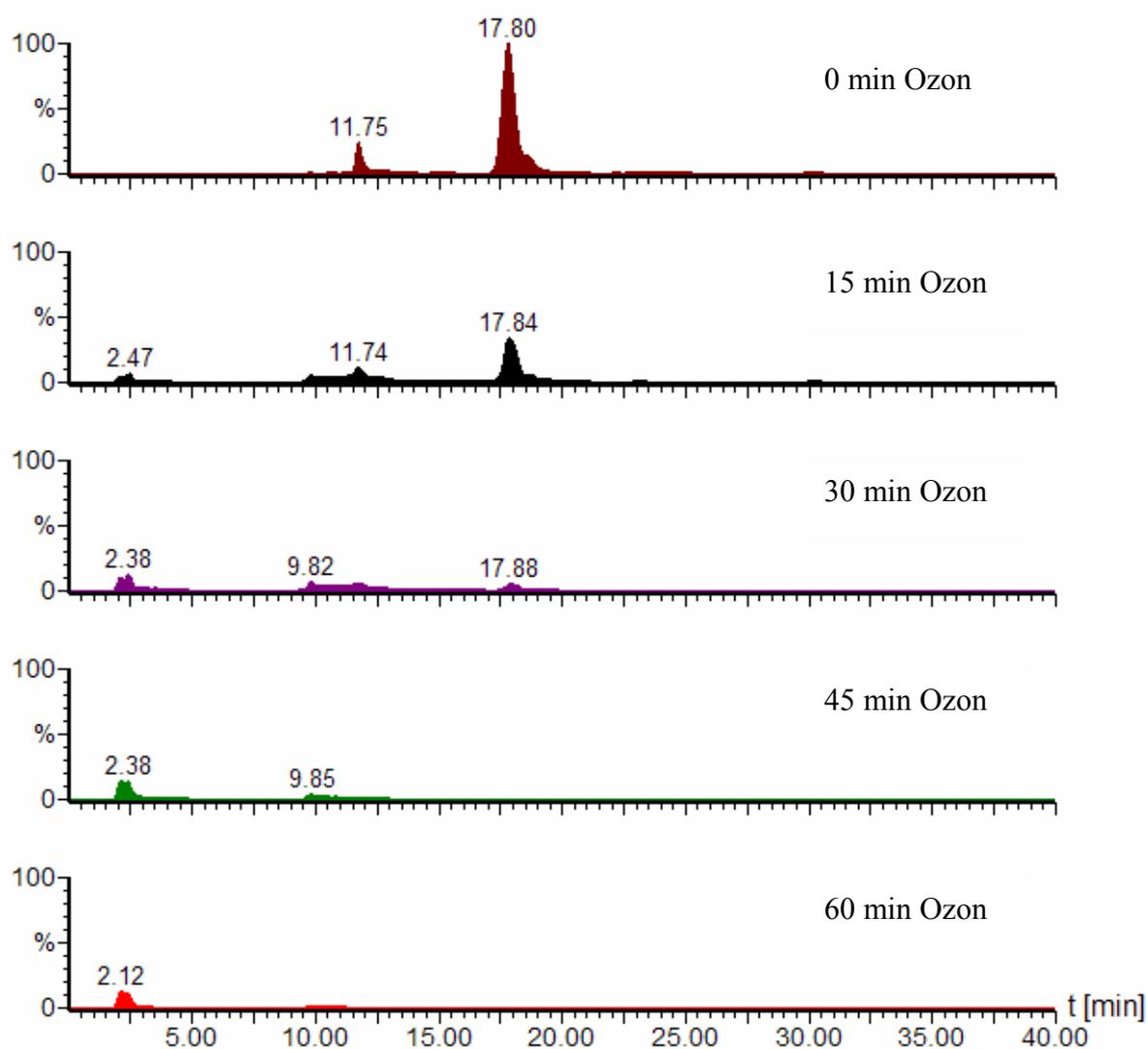


Abbildung 4.1: Chromatogramme von Marine C Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 594$ nm), ohne Anreicherung

Die SPE-Anreicherung erfolgte mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. In die SPE-Kartusche wurden 15 ml Lösung gegeben. Das entspricht einem Anreicherungsfaktor von 10.

TIC ESI-negativ

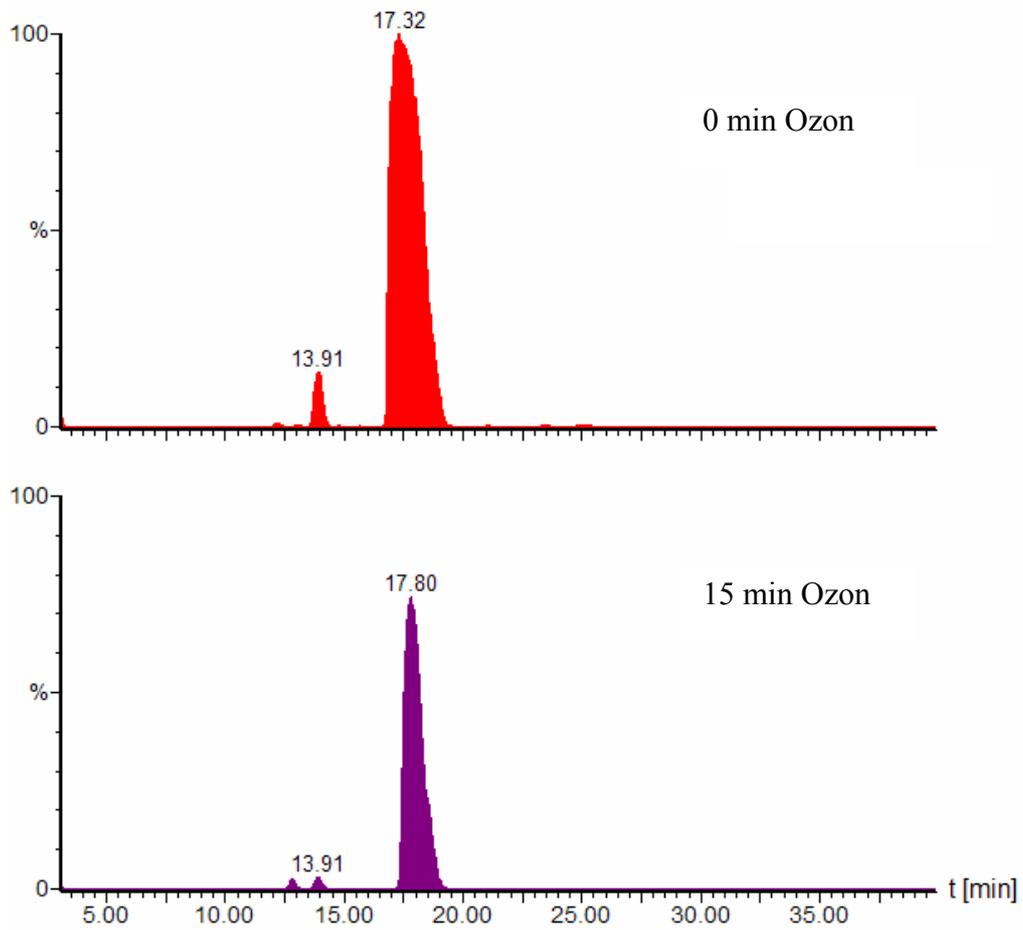


Abbildung 4.2: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

TIC-Auswertung (ESI-negativ) nach Ozonbehandlung: Hydrolysat und Produkte

Substanz		Flächenwert				
t_R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
12,0	578	0	0,9	4	0	0
12,1	530	59	3	0	0	0
12,7	531	7	0,4	0	0	0
12,8	201	0	306	441	3	0
13,1	324,5	31	0,7	0	0	0
13,1	698	24	0,7	0	0	0
13,9	242	2655	456	59	3	0
14,0	384	0	0,1	11	105	35
15,6	402,5	24	0	0	0	0
17,5	742	37223 *	17608 *	626	0	0
21,0	462,5	34	2,6	0	0	0
23,4	361,5	47	0,8	0	0	0
25,0	412	105	0,1	0	0	0
25,2	391	20	0	0	0	0
30,5	554	0,7	0	0	0	0

Tabelle 4.1: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Maine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

TIC APCI-negativ

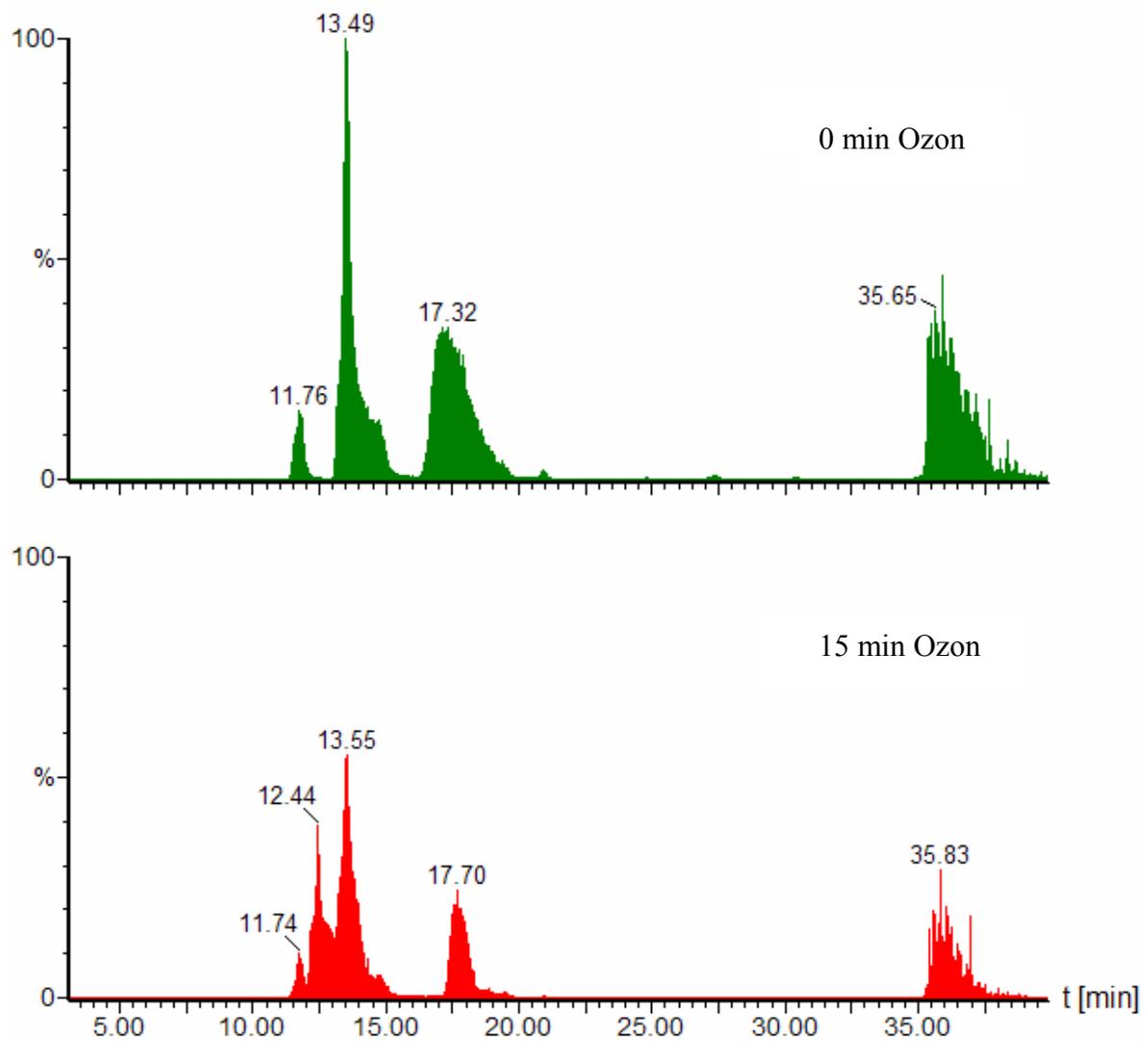


Abbildung 4.3: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

TIC-Auswertung (APCI-negativ) nach Ozonbehandlung: Hydrolysat und Produkte

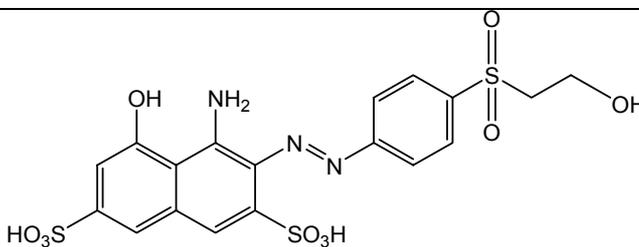
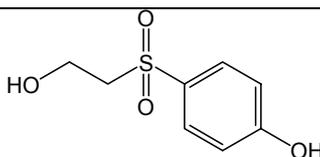
Substanz		Flächenwert				
t _R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
4,4	229	0	0	0,3	2,0	0
11,5	215	829	234	282	263	285
11,8	200	1888	1234	522	33	2,0
12,4	531	1,5	0	0	0	0
12,5	201	20	12187 *	12724 *	1753	3,0
13,5	242	14677 *	9562	7150	2100	5,9
13,5	224	3815	1562	219	20	0
	485	595	3,1	0	0	0
16,9	207	168	30	0,3	0	0
17,0	200	12777 *	6533 *	190	0	0
17,2	383	700	90	0	0	0
17,7	201	6555	1225	22	0	0
19,5	384	20	41	2,0	0	0
19,6	230	0	0	0	6,0	24
	290	0	0	0	2,0	10
20,9	348	150	14	0	0	0
	384	15	0,7	0	0	0
30,4	201	39	3,2	0,5	0	0
	383	5,0	0	0	0	0
35,8	200	15408 *	6388 *	164	0	0
35,7	384	596	63	0,1	0	0
36,3	242	1889	410	31	0	0

Tabelle 4.2: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Maine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

Präzisionsmassen und Strukturvorschläge

gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
529,9971	$C_{18}H_{17}N_3O_{10}S_3$	529,9998 [M-H] ⁻	-5,1
530,9839			
201,0214	$C_8H_{10}O_4S$	201,0222 [M-H] ⁻	-4,0
324,5105	$C_{24}H_{21}N_5O_{11}S_3$	324,5122 [M-2H] ²⁻	-5,2
697,9959	$C_{24}H_{20}N_5O_{12}S_4$	697,9992 [M-H] ⁻	-4,7
242,0493	$C_{10}H_{13}NO_4S$	242,0487 [M-H] ⁻	1,3
384,0015			
402,4945	$C_{26}H_{25}N_5O_{15}S_5$	402,4897 [M-2H] ²⁻	11,8
370,5076	$C_{26}H_{25}N_5O_{13}S_4$	370,5088 [M-2H] ²⁻	-3,2
462,5156	$C_{34}H_{33}N_6O_{14}S_5$	462,5185 [M-2H] ²⁻	-6,3
724,0202	$C_{26}H_{23}N_5O_{12}S_4$	724,0148 [M-H] ⁻	7,5
412,0624			
391,0334			

Tabelle 4.3: Gemessene Präzisionsmassen, zugeordnete Summenformeln und Abweichungen vom theoretischen Wert

Masse (ES-) [Da]	Strukturvorschlag (abgebildet sind die Moleküle M)
530 [M-H] ⁻	
201 [M-H] ⁻	

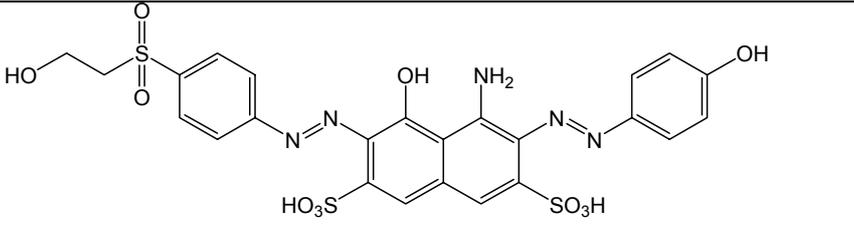
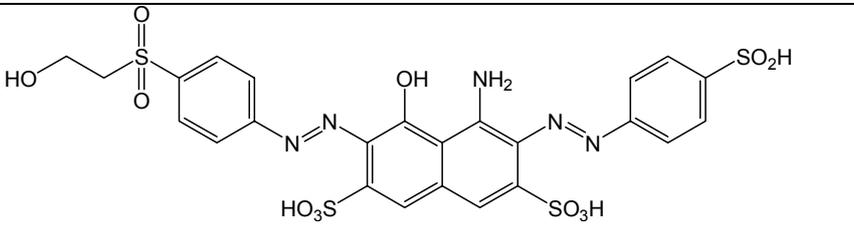
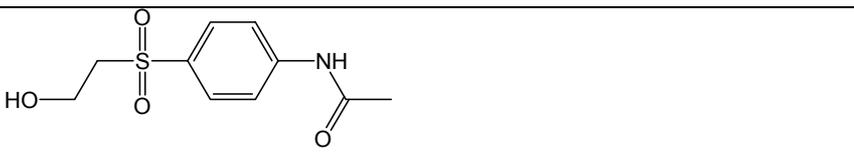
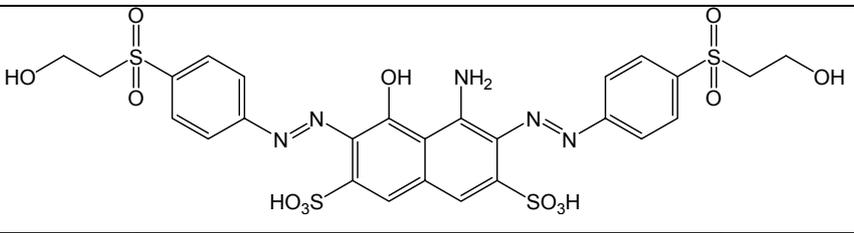
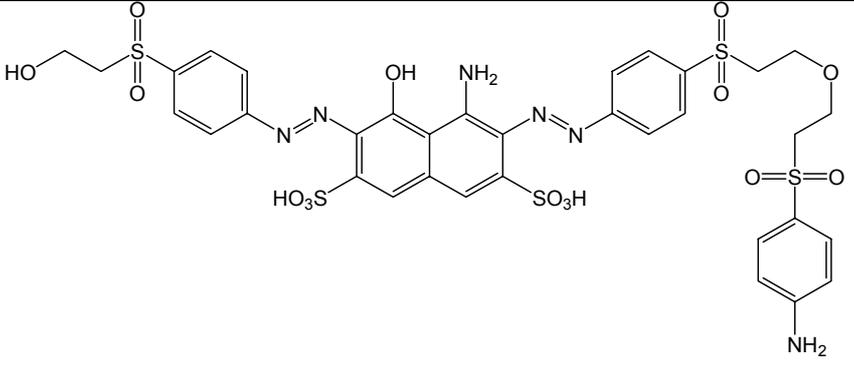
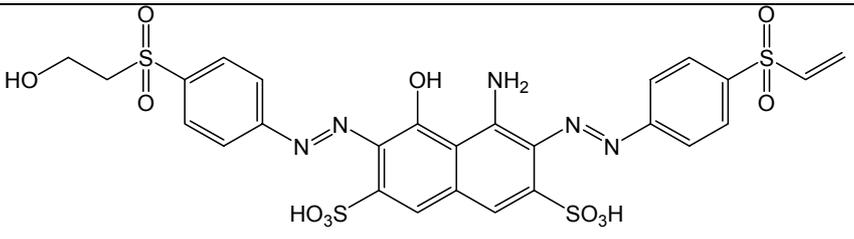
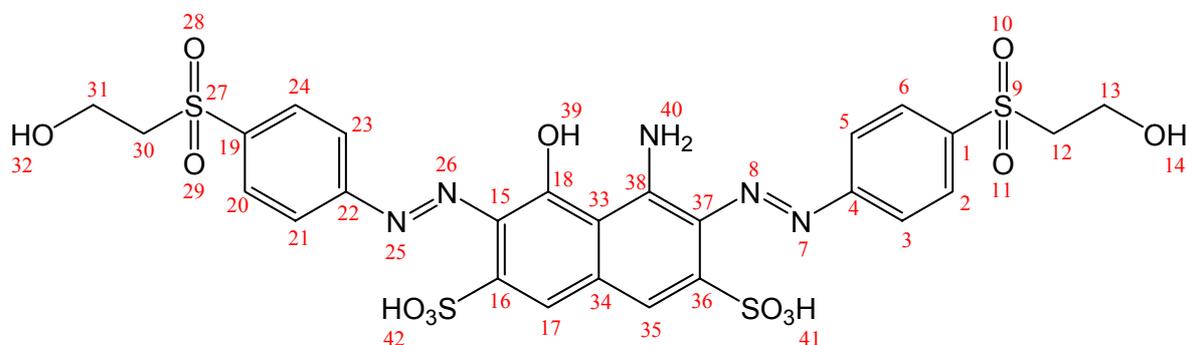
324,5 [M-2H] ²⁻	 <p>The structure shows a central naphthalene ring system with a hydroxyl group at position 1 and an amino group at position 4. Sulfonic acid groups are attached at positions 2 and 6. The naphthalene ring is connected via azo (-N=N-) linkages to two para-substituted benzene rings. Each benzene ring has a hydroxyethylsulfonate group (-SO₂CH₂CH₂OH) at the para position.</p>
698 [M-H] ⁻	 <p>The structure is identical to the one above, but the sulfonic acid group at position 6 of the naphthalene ring is in its protonated form (-SO₃H).</p>
242 [M-H] ⁻	 <p>The structure shows a hydroxyethylsulfonate group (-SO₂CH₂CH₂OH) attached to a para-substituted benzene ring. The other para position of the benzene ring is occupied by an acetamido group (-NHCOCH₃).</p>
370,5 [M-2H] ²⁻	 <p>The structure is identical to the first entry, showing a bis-azo dye derivative with two hydroxyethylsulfonate groups.</p>
462,5 [M-2H] ²⁻	 <p>The structure is identical to the first entry, but the sulfonic acid group at position 6 of the naphthalene ring is in its protonated form (-SO₃H). Additionally, there is a separate sulfonamide group (-SO₂NH₂) attached to a para-substituted benzene ring.</p>
724 [M-H] ⁻	 <p>The structure is identical to the first entry, but the sulfonic acid group at position 6 of the naphthalene ring is in its protonated form (-SO₃H). The second benzene ring has a vinylsulfonate group (-SO₂CH=CH₂) instead of a hydroxyethylsulfonate group.</p>

Tabelle 4.4: Strukturvorschläge auf der Grundlage von Präzisionsmassen

NMR-Messungen

Masse 743 Da:

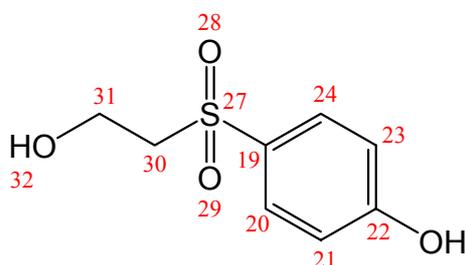


Auswertung:

Atomnummer	¹ H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität* [Hz]	¹³ C Shift [ppm]
1 (4)	-	-	-	134,0
2 oder 3 o.5 o. 6	8,01	4	s	115,8 oder 127,9
4 (1)	-	-	-	145,0
12 oder 30	3,46 oder 3,50	4	t (6,2)	56,4 oder 56,5
13 oder 31	3,91 oder 3,93	4	t (6,2)	53,9
17 (35)	7,74	1	s	122,6
19	-	-	-	138,2
20 und 24	8,09	2	ps-d (8,6)	127,2
21 und 23	8,32	2	ps-d (8,6)	121,7
22	-	-	-	155,1
35 (17)	7,76	1	s	116,0

*s: Singulett, d: Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplett

Masse 202 Da:



Auswertung:

Atomnummer	^1H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität* [Hz]	^{13}C Shift [ppm]
19	-	-	-	127,8
20 und 24	7,77	2	ps-d (8,8)	128,5
21 und 23	6,97	2	ps-d (8,8)	114,0
22	-	-	-	161,3
30	3,37	2	t (6,4)	56,5
31	3,85	2	t (6,4)	53,9

* ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplett

IC-MS-negativ

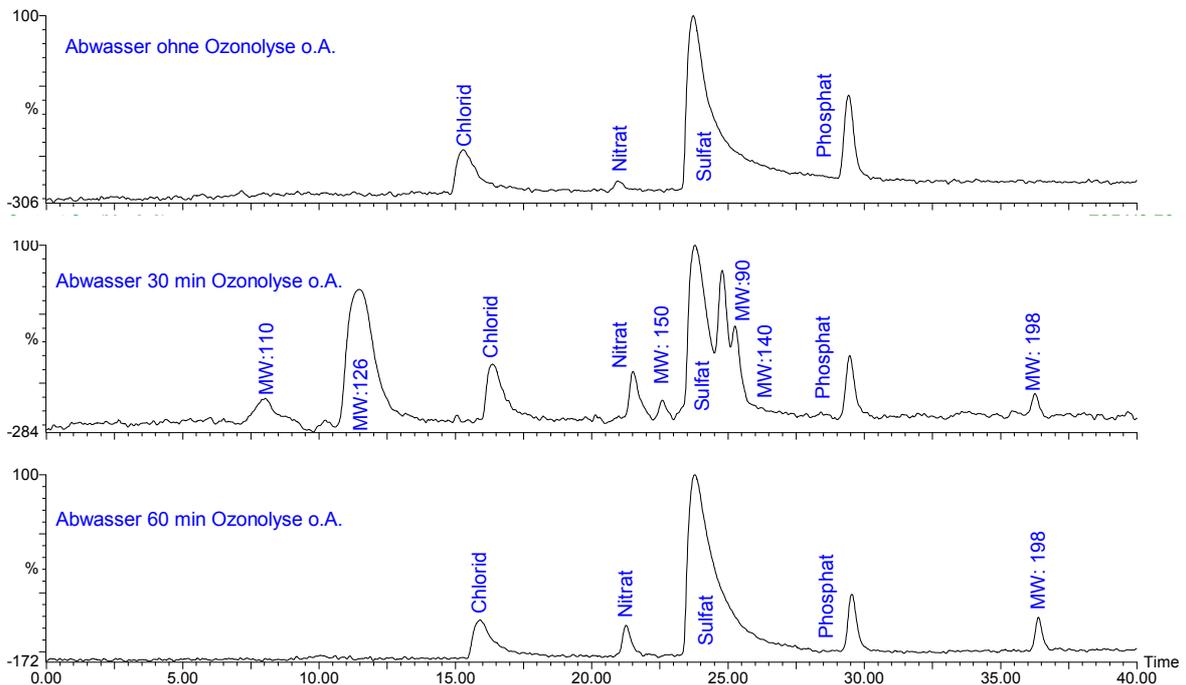


Abbildung 4.4: TIC-Chromatogramme von Marine C Handelsware und Hydrolysat nach 30 und 60 Minuten Ozonbehandlung im IC-MS-negativ-Modus

Komponente	0 min [ppm]	30 min [ppm]	60 min [ppm]
2-Hydroxyethansulfonat	0,01	43	0,1
Oxalat	0,03	46	0,1
Malonat	0,03	2	0,03
Maleat	0,03	3	0,03
Malat	0,05	1	0,05
Tartrat	0,06	3	0,1
Chlorid	82	64	68
Nitrat	3	6	7
Sulfat	267	269	372
Phosphat	12	3	4
Aconitat	0,5	3	1
Formiat	0,5	18	0,5

Tabelle 4.5: Mit IC-MS-negativ gefundenen Substanzen von Marine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Mengenangaben in ppm (Menge pro Volumen)

4.1.2 Gelb D

IC-MS-Messungen

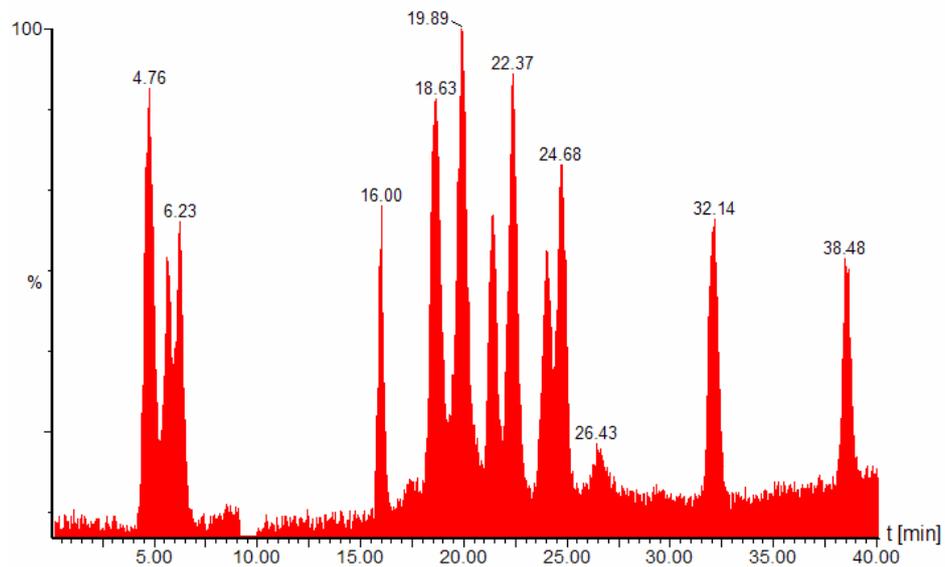


Abbildung 4.5: TIC-Chromatogramm einer Standardmischung im IC-MS-negativ-Modus

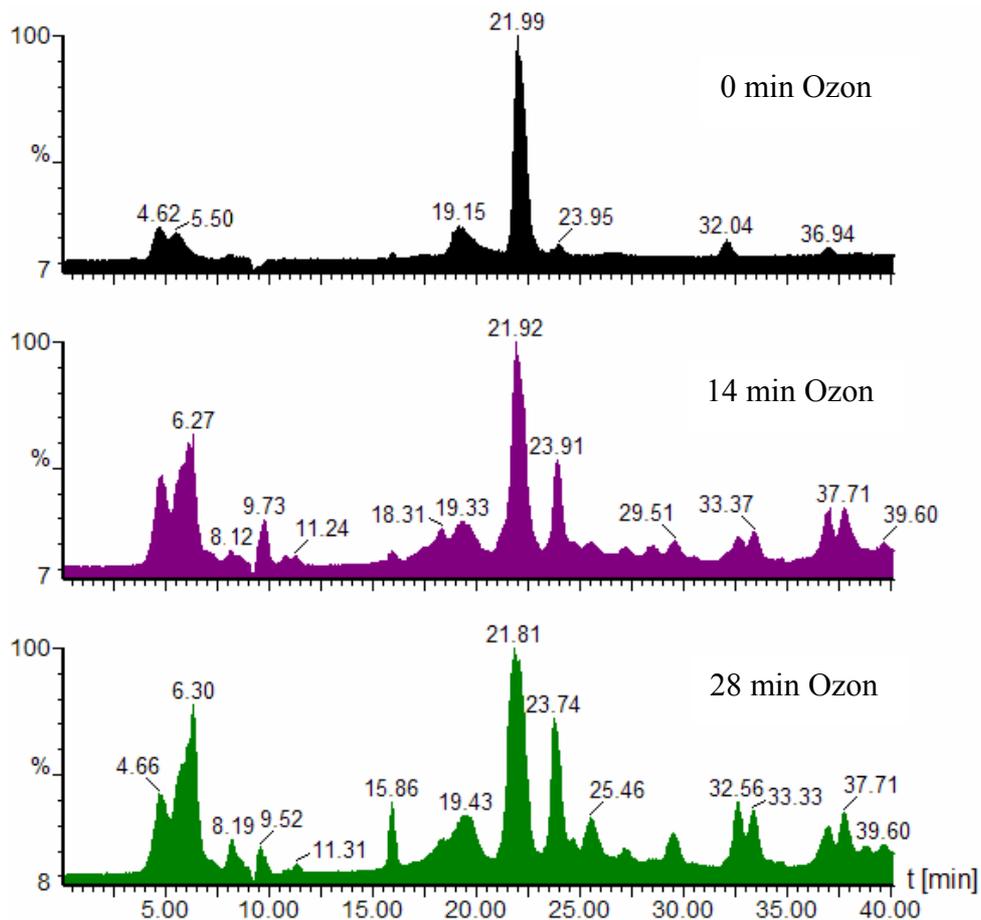
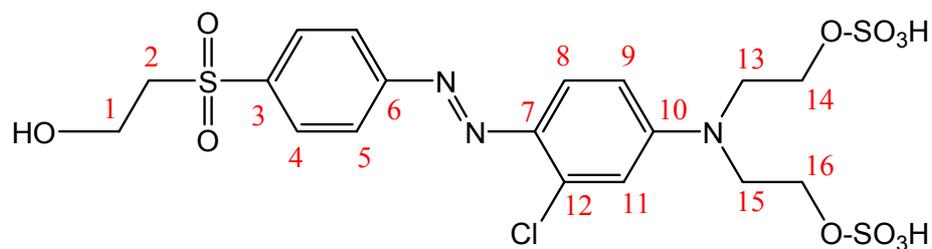


Abbildung 4.6: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach 0, 14 und 28 Minuten Ozonbehandlung im IC-MS-negativ-Modus

NMR-Messungen

Masse 587 Da:

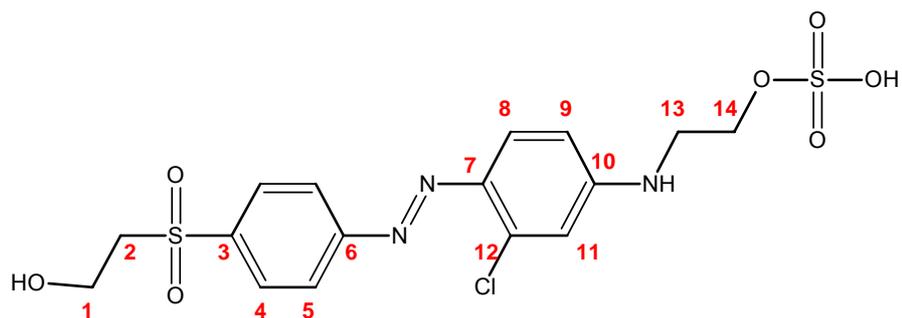


Auswertung:

Atomnummer	^1H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität* [Hz]
1	3,92	2	t (6,1)
2	3,49	2	t (6,1)
4	8,08	2	ps-d (8,6)
5	8,05	2	ps-d (8,6)
8	7,90	1	d (9,4)
9	7,03	1	dd (9,4/1,8)
11	7,14	1	d (1,8)
13 und 15	3,96	4	t (5,2)
14 und 16	4,27	4	t (5,2)

* d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet,

Masse 463 Da:

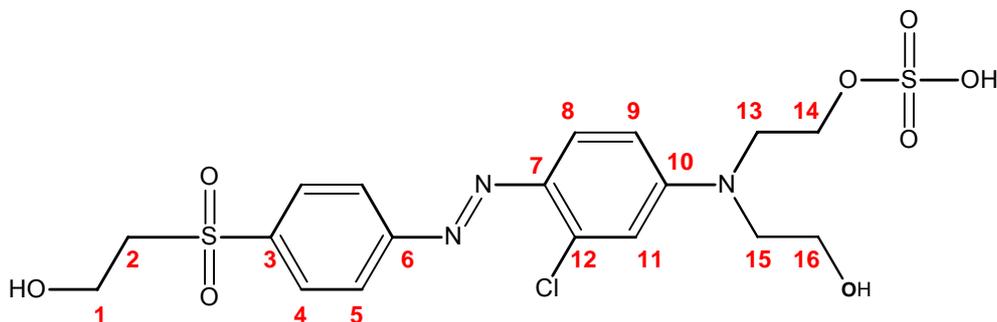


Auswertung:

Atomnummer	¹ H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität* [Hz]	¹³ C Shift [ppm]
1 od. 2	3,93	2	t (6,2)	55,2
2 od. 1	3,43	2	t (6,2)	58,0
3	-	-	-	139,7
4	8,08	2	ps-d (8,7)	128,8
5	8,05	2	ps-d (8,7)	122,3
6	-	-	-	156,5
7	-	-	-	138,8
8	7,82	1	d (9,1)	118,5
9	6,70	1	dd (9,1/2,6)	111,2
10	-	-	-	153,8
11	6,87	1	d (2,6)	111,1
12	-	-	-	140,4
13	3,49	2	t (5,6)	42,0
14	4,22	2	t (5,6)	65,6

*d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet,

Masse 507 Da:



Auswertung:

Atomnummer	¹ H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität* [Hz]
1 od. 2	3,93	2	t (6,2)
2 od. 1	3,49	2	t (6,2)
3	-	-	-
4	8,08	2	ps-d (8,7)
5	8,05	2	ps-d (8,7)
6	-	-	-
7	-	-	-
8	7,86	1	d (9,4)
9	6,91	1	dd (9,4/2,7)
10	-	-	-
11	7,05	1	d (2,7)
12	-	-	-
13	3,90	2	t (6,0)
14	4,24	2	t (6,0)
15 od. 16	3,72	2	t (6,1)
16 od. 15	3,82	2	t (6,1)

*d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet,

4.1.3 Blau E

DAD-Chromatogramme

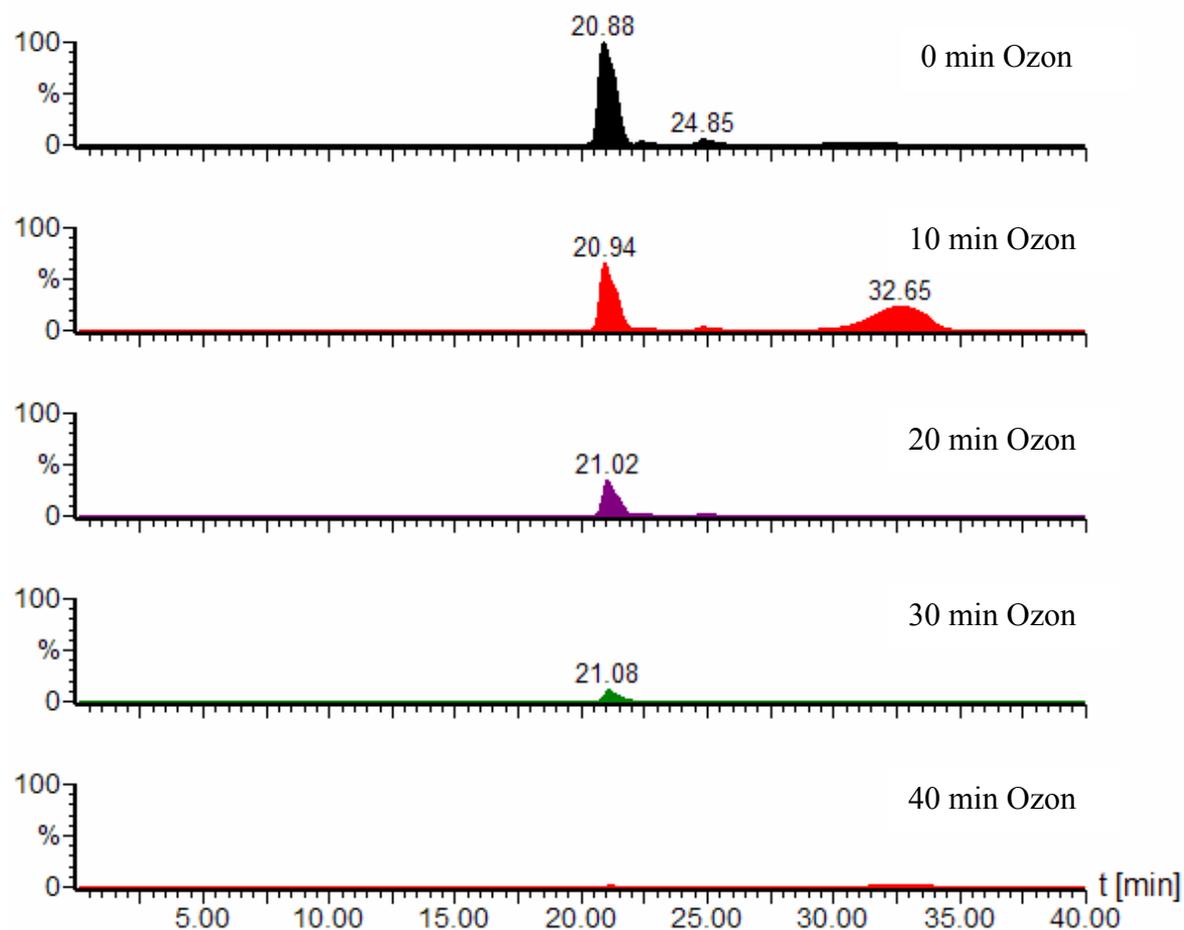


Abbildung 4.7: Chromatogramme von Blau E Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 624$ nm), ohne Anreicherung

Die SPE-Anreicherung erfolgte mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. In die SPE-Kartusche wurden 25 ml Lösung gegeben. Das entspricht einem Anreicherungsfaktor von 17.

TIC: ESI-negativ

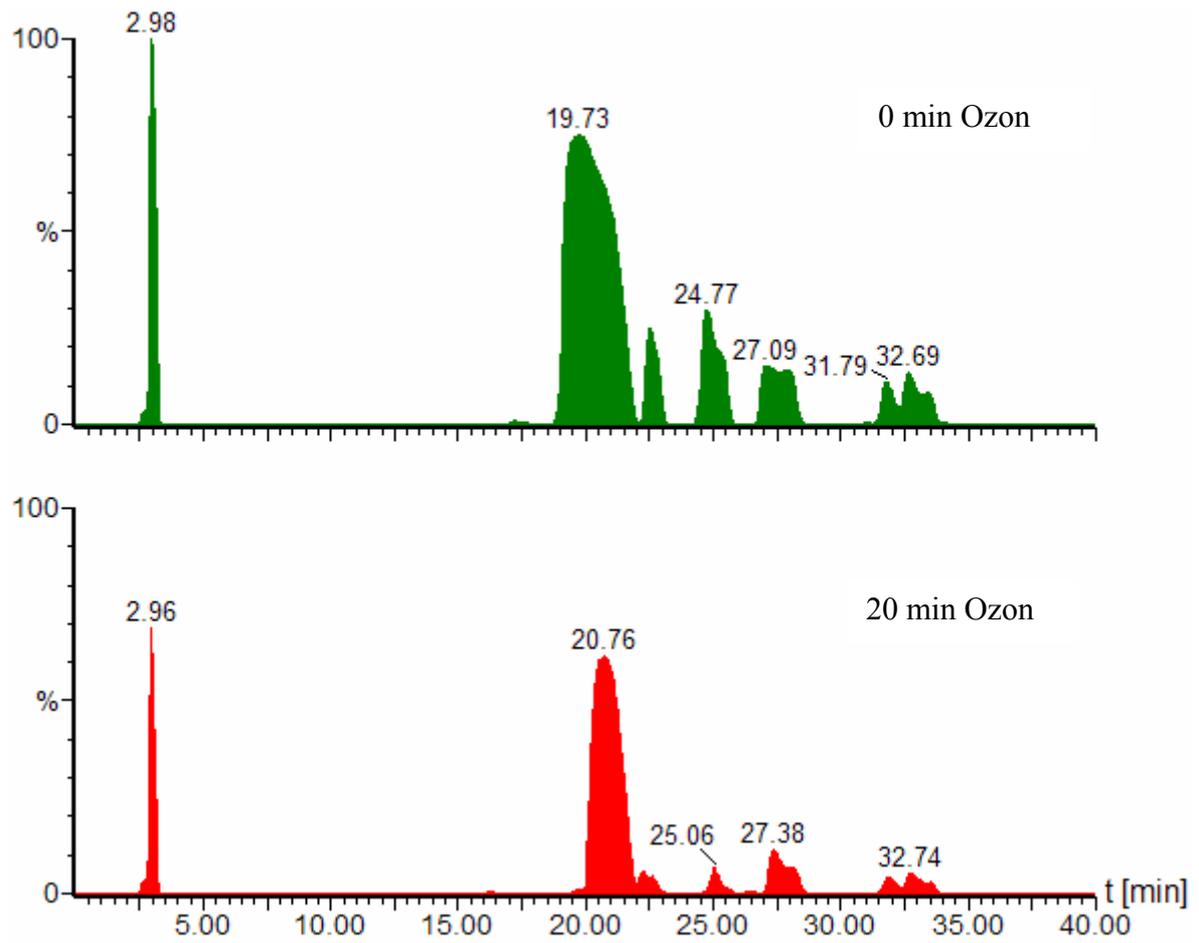


Abbildung 4.8: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

TIC-Auswertung (ESI-negativ) nach Ozonbehandlung: Hydrolysat und Produkte

Substanz		Flächenwert					
t _R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer					
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
10,5	495	1,0	3,9	4,2	2,5	0	0
11,0	380	19	7,7	1,5	0	0	0
11,7	457,5	12	3,0	0,1	0	0	0
12,3	381,5	0,3	45	25	7,6	0,2	0
14,0	530,5	4	1,0	0	0	0	0
14,9	294	0	0,7	3,1	2,6	0,1	0
16,3	405,5	0,1	251	167	26	0	0
16,0	207	8,2	0	0	0	0	0
17,2	207	413	82	17	0,7	0	0
17,6	402	13	3,5	0,2	0	0	0
18,3	398	31	10	1,8	0,2	0	0
19,4	365,5	2040	1370	394	27	0	0
19,7	397,5	59520 *	49186 *	46321 *	28301 *	1319	0
19,7	405,5	0	37	86	17	0	0
20,5	276	0	0	0,1	0,7	33	41
22,3	405,5	0	1925	2518	621	1,8	0
22,5	475	11107	5028	1082	71	0	0
23,3	319,5	0,4	50	54	12	0	0
24,5	530	3496	1483	283	19	0	0
24,9	597	13293 *	10742 *	2785	150	0	0
26,3	317	34	246	248	183	20	0
27,5	302	21094 *	17667 *	10612 *	4436	1206	2,0
29,6	365,5	0	0,8	0,2	0	0	0
30,3	289	11	18	19,3	26	29	27
31,3	576,5	192	69	2,2	0	0	0
31,9	318	7314	4820	2609	1272	68	0
32,7	336	11189 *	7868	4116	ca. 2000	214	0
34,0	380	58	29	6	0,9	0	0

Tabelle 4.6: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

TIC: APCI-negativ

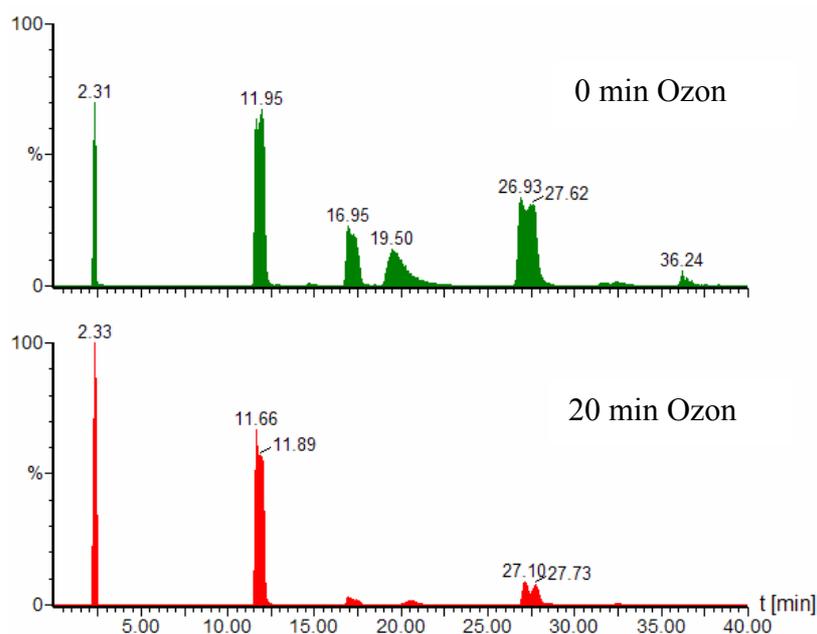


Abbildung 4.9: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

TIC-Auswertung (APCI-negativ) nach Ozonbehandlung: Hydrolysat und Produkte

Substanz		Flächenwert bei Ozonisierungsdauer					
t_R [min]	Masse [Da]	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
12,9	531	32	1,9	0,1	0	0	0
13,5	575	26	1,2	0,1	0	0	0
14,8	185	164	32	13	1,6	0	0
16,4	198	0	5,8	19	12	1,8	0
17,1	207	6098	1310	656	62	1,3	0
19,6	395	4679	1498	318	17	0	0
23,6	257	0	0	1,1	3,1	13	15
25,3	257	0	0,1	1,2	3,4	12	7,9
27,3	302	13309 *	7403	2260	222	6,9	0
32,0	318	314	133	34	3,2	0	0
32,3	287	0	0	86	14	0	0
32,4	336	292	116	32	3,5	0	0
34,8	302	36	10	0,2	0	0	0
36,2	207	717	38	2,1	0,1	0	0

Tabelle 4.7: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte sind außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

Präzisionsmassen und Strukturvorschläge:

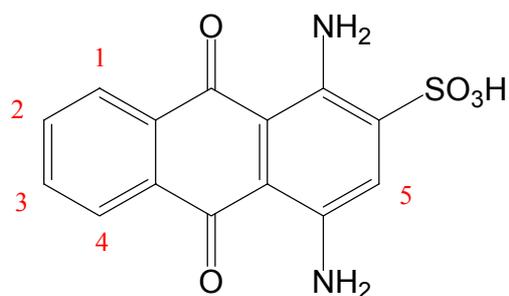
gemessene Präzisions- masse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
381,5521	$C_{32}H_{27}N_7O_{12}S_2$	381,5501 $[M-2H]^{2-}$	5,2
405,5360	$C_{32}H_{27}N_7O_{13}S_3$	405,5336 $[M-2H]^{2-}$	5,9
207,0122			
365,5570	$C_{32}H_{27}N_7O_{10}S_2$	365,5552 $[M-2H]^{2-}$	4,9
397,5363	$C_{32}H_{27}N_7O_{12}S_3$	397,5362 $[M-2H]^{2-}$	0,25
405,5310	$C_{32}H_{27}N_7O_{13}S_3$	405,5336 $[M-2H]^{2-}$	-6,4
405,5319	$C_{32}H_{27}N_7O_{13}S_3$	405,5336 $[M-2H]^{2-}$	-4,2
475,0326			
319,5413	$C_{26}H_{23}N_7O_9S_2$	319,5421 $[M-2H]^{2-}$	-2,5
530,0706	$C_{26}H_{21}N_3O_8S_2$	530,0692 $[M-H]^-$	2,6
597,0825			
317,0233	$C_{14}H_{10}N_2O_5S$	317,0233 $[M-H]^-$	0,32
302,0110	$C_{14}H_9NO_5S$	302,0123 $[M-H]^-$	-4,3
576,5676			
318,0077	$C_{14}H_9NO_6S$	318,0073 $[M-H]^-$	1,3
335,9744	$C_{14}H_8NO_5SCl$	335,9734 $[M-H]^-$	3,1
379,9223	$C_{14}H_8NO_5SBr$	379,9229 $[M-H]^-$	1,6

Tabelle 4.8: Gemessene Präzisionsmassen, zugeordnete Summenformeln und Abweichung vom theoretischen Wert

Masse (ES-) [Da]	Strukturvorschlag
381,5 [M-2H] ²⁻	Hydrolysat -[S]
405,5 [M-2H] ²⁻	Hydrolysat +[O]
365,5 [M-2H] ²⁻	Hydrolysat -[SO ₂]
397,5 [M-2H] ²⁻	Hydrolysat
319,5 [M-2H] ²⁻	
530 [M-H] ⁻	
317 [M-H] ⁻	
302 [M-H] ⁻	

318 [M-H] ⁻	
336 [M-H] ⁻	
380 [M-H] ⁻	

Tabelle 4.9: Strukturvorschläge auf der Grundlage von Präzisionsmassen

NMR-MessungenMasse 318 Da:

Auswertung:

Atomnummer	¹ H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität*
1 und 4	8,34	2	ps-d
2 und 3	7,78	2	ps-d
5	7,84	1	s

*s: Singulett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung

4.1.4 Rot F

DAD-Chromatogramme

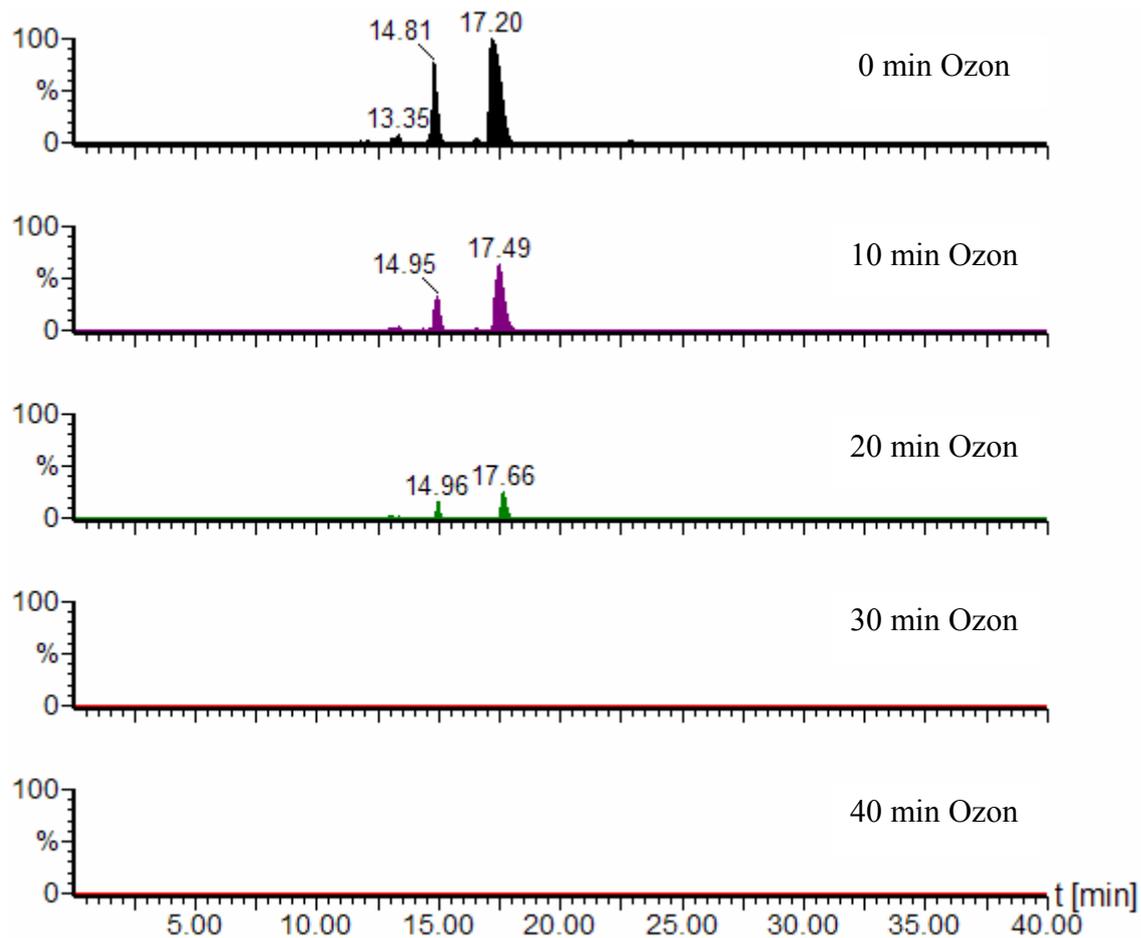


Abbildung 4.10: Chromatogramme von Rot F Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 515$ nm), ohne Anreicherung

Die SPE-Anreicherung erfolgte mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. In die SPE-Kartusche wurden 25 ml Lösung gegeben. Das entspricht einem Anreicherungsfaktor von 17.

TIC: ESI-negativ

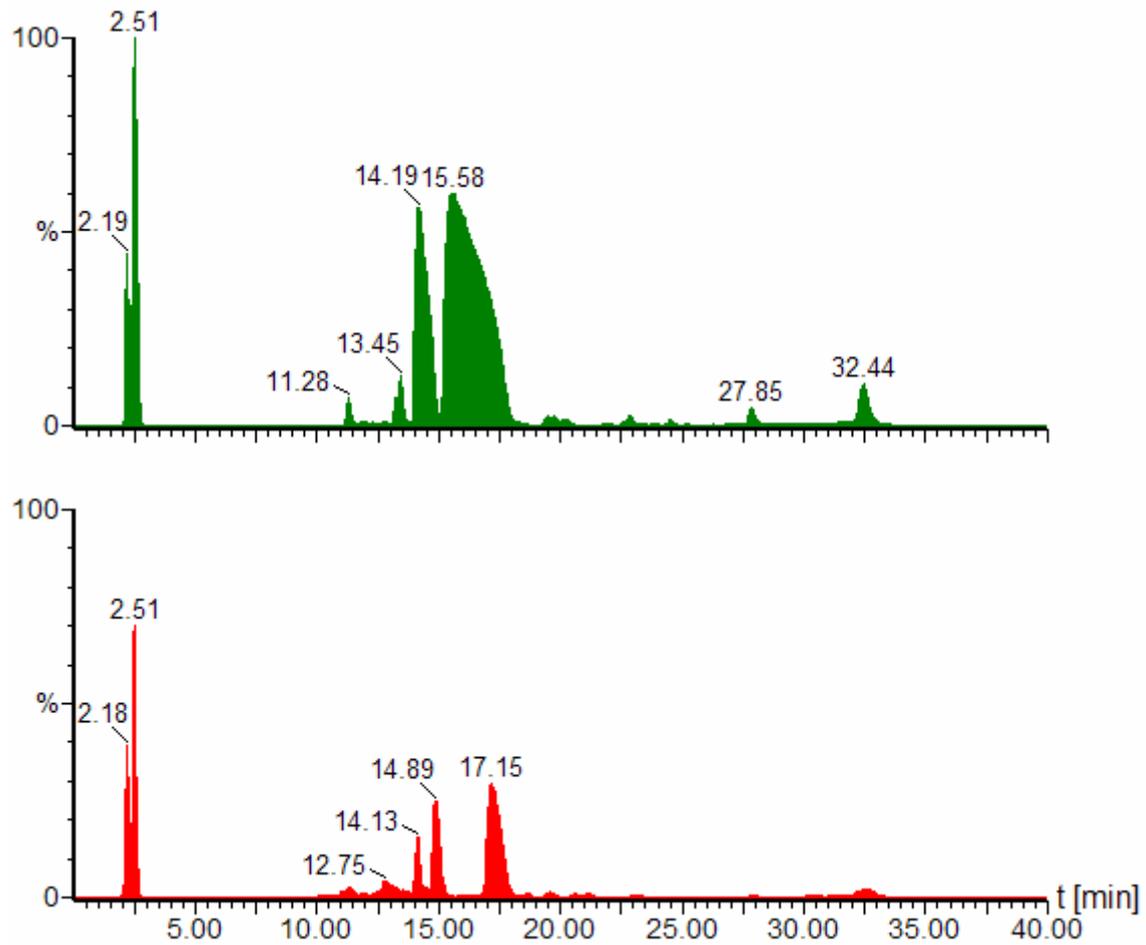


Abbildung 4.11: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

TIC-Auswertung (ESI-negativ) nach Ozonbehandlung: Hydrolysat und Produkte

Substanz		Flächenwert				
t _R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min
3,6	408	0	9,1	10	9,3	0
3,6	279	0	3,4	4,5	6,4	0,1
9,3	270	0	0,2	2,8	11	9,6
10,3	652	0	21	21	2,5	0
	244	1,5	33	20	6,1	1,2
10,4	288	0	0	0	1,2	13
11,0	367	0	152	192	91	0
11,2	300	0,4	2,0	2,0	22	32
11,3	584	70	39	8,3	0	0
	558	0	63	33	2,7	0
11,5	244	0	137	88	3,5	0,1
11,6	310	32	7,5	3,7	2,4	0
	258	150	29	11	0,9	0
12,1	245	3,7	10	34	31	9,8
12,2	270	0	0	0,2	12	44
12,3	516	37	24	6,0	0	0
12,4	200 (230)	0	5,1	10	8,1	3,4
12,5	576	0	51	39	1,8	0
	399,5	12	5,9	2,3	0,1	0
12,6	232	0	5,8	15	15	21
12,7	524	27	7,3	1,6	0,1	0
12,8	295 (590)	0	291	325	71	4,3
13,0	622	0	226	305	145	15
13,1	618	4,4	193	112	7,8	0
13,2	624	244	90	26	0	0
13,3	574	137	65	18	0	0
13,5	558	579	217	33	0	0
13,7	486	0	73	93	12	0
14,0	622	0	121	160	76	6,5

14,1	231	0	1719	1658	242	7,8
14,3	618	0	283	176	1,6	0
14,6	560	11684 *	8201 *	3771	110	0
15,1	349	0	57	47	7,9	0
15,3	407,5	187	119	32	0	0
15,8	386,5	27	36	19	0	0
16,5	602	31014 *	18867 *	7227	217	0,1
17,5	558	0	12	24	23	0
18,6	415,5	0	135	111	3,4	0
19,5	618	0	238	108	1,1	0
19,6	407,5	504	242	78	0,6	0
20,2	602	243	90	16	0	0
20,4	629	69	17	2,8	0	0
20,6	618	0	116	85	1,7	0
21,1	600	15	142	135	16	0
22,2	510	0,2	34	17	0	0
22,6	616	55	19	2,2	0	0
22,9	584	264	111	24	0	0
23,2	510	10	62	57	1,1	0
23,8	407,5	78	28	5,7	0	0
24,5	386	185	71	18	0	0
25,3	482	19	9,0	3,7	0	0
27,1	526	0	26	15	0,1	0
27,2	524	64	41	23	2,1	0
27,9	407	656	227	69	0	0
28,5	453	28	6,4	0,2	0	0

Tabelle 4.10: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

TIC: APCI-negativ

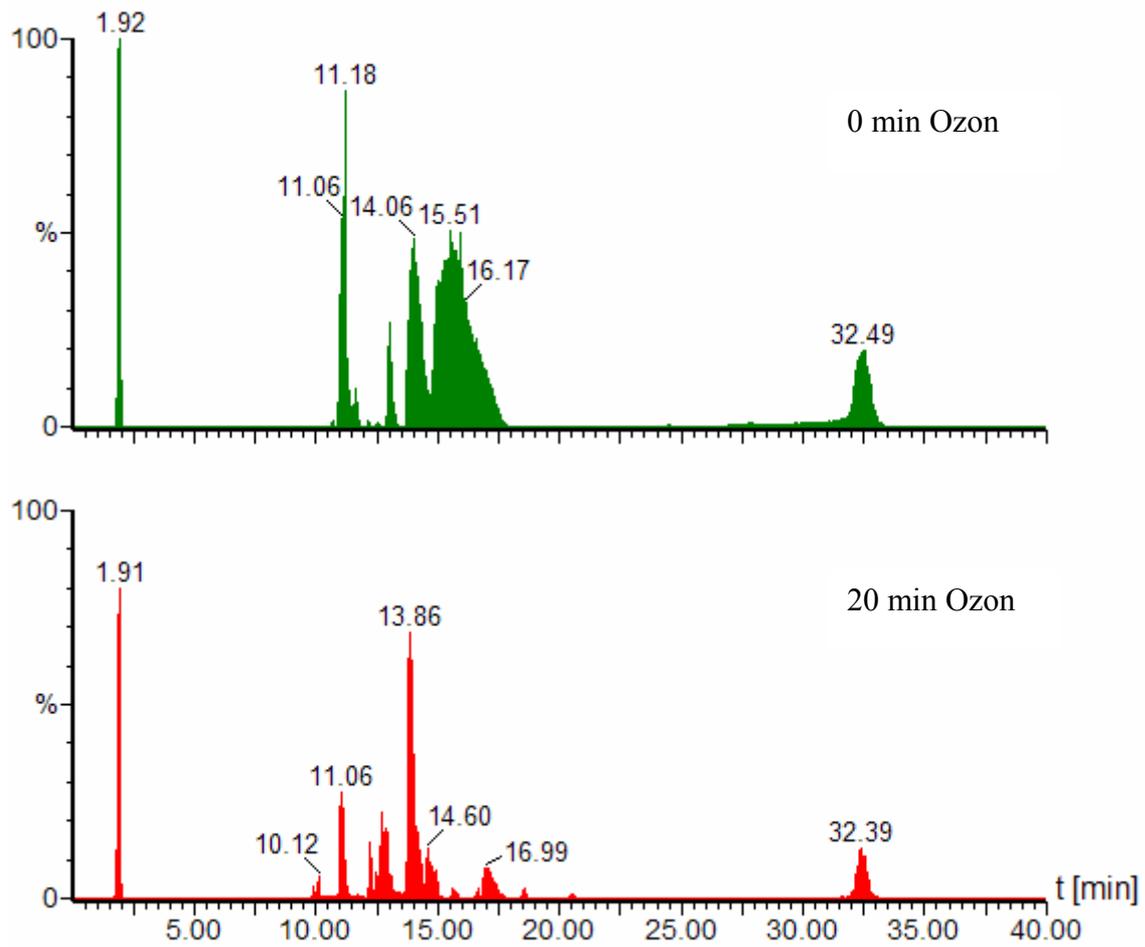


Abbildung 4.12: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

TIC-Auswertung (APCI-negativ) nach Ozonbehandlung: Hydrolysat und Produkte

Substanz		Flächenwert				
t_R [min]	Masse [Da]	bei Ozonisierungsdauer				
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min
3,3	279	0	4,8	11	32	2,0
8,7	261	0	0	12	1,0	0
8,9	221	2,0	1,5	0	0	0
9,3	287	0	0	5,2	21	8,3
9,8	309	0	1,2	13	1,6	0
9,9	235	0	15	484	6,7	2,1
10,1	284	0	2,9	26	3,4	0
10,1	244	0	42	707	147	3,5
10,3	216	34	ca. 16	15	0,3	0
10,6	273	0	0,9	38	28	0,3
10,7	228	166	2,2	1,9	0	0
10,8	367	0	7,6	63	12	0
11,2	671	166	0,6	0,8	0,2	0
11,2	551	310	0,9	2,6	0,5	0
11,4	285	0	0	8,8	59	0,4
11,6	258	701	11	9,4	0,4	0
11,8	202	55	97	79	1,0	0
11,9	288	0	84	34	3,3	0
12,0	270	0	1,8	2,2	73	257
12,1	302	3,2	77	71	288	105
12,2	258	44	530	547	1101	226
12,3	246	0	3179	1780	38	0
12,5	295	0	1163	741	54	0
12,5	201	187	383	135	10	0
12,7	273	0	1225	783	318	28
12,7	231	0	6286	4552	1900	87
12,9	246	7,6	4840	2507	46	0
13,0	202	2340	1627	222	2,0	0
13,1	294	3888	2682	451	2,3	0

4 Anhang

13,2	202	796	86	6,0	0	0
13,2	357	101	6,6	1,7	0	0
13,9	231	1474	27408 *	22361 *	12012 *	227
14,1	294	9750	3975	931	0,3	0
14,2	290 (560)	21327 *	15392 *	4050	38	0
15,0	272	8956	9684	963	578	1,6
15,5	231 (504)	188	719	689	179	0
16,0	290 (602)	55345 *	31918 *	5156	12	0
16,2	272	18526	1131	150	0	0
16,6	246	0,6	148	496	3,4	0
18,1	635	16	0,2	0,2	0	0
18,5	231 (273)	0	1528	592	3,0	0
18,6	561	29	1,6	0,1	0	0
19,5	679,5	19	0,1	0	0	0
20,0	522	10	0,1	0	0	0
20,4	246	0	370	268	1,0	0
22,7	542 (566)	5,3	0	0	0	0
24,5	503,2	8,5	0,2	0	0	0
27,9	503,2	7,1	0,1	0	0	0

Tabelle 4.11: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

Präzisionsmassen und Strukturvorschläge

gemessene Präzisions- masse [Da]	zugeordnete Summenformel	Theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
243,9942			
258,0479			
576,0059	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₁₂ S ₃	576,0053 [M-H] ⁻	1,0
621,9933			
618,0182	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₁₃ S ₃	618,0159 [M-H] ⁻	3,7
623,9795	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₁₃ S ₄	623,9723 [M-H] ⁻	11,5
573,9876	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₁₂ S ₃	573,9896 [M-H] ⁻	-3,5
557,9990	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₁₁ S ₃	557,9947 [M-H] ⁻	7,7
231,0314	C ₉ H ₁₂ O ₅ S	231,0327 [M-H] ⁻	-5,6
560,0135	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₁₁ S ₃	560,0104 [M-H] ⁻	5,5
415,5196			
407,5215			
602,0180	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₁₂ S ₃	602,0209 [M-H] ⁻	-4,8
600,0066	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₁₂ S ₃	600,0053 [M-H] ⁻	2,2
616,0366			
584,0098	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₁₁ S ₃	584,0104 [M-H] ⁻	-1,0
386,0269			
407,0276			

Tabelle 4.12: Gemessene Präzisionsmassen, zugeordnete Summenformeln und Abweichungen vom theoretischen Wert

Masse (ES-) [Da]	Strukturvorschlag
231 [M-H] ⁻	
558 [M-H] ⁻	
560 [M-H] ⁻	
574 [M-H] ⁻	576 -[2H]
576 [M-H] ⁻	560 +[O]
584 [M-H] ⁻	

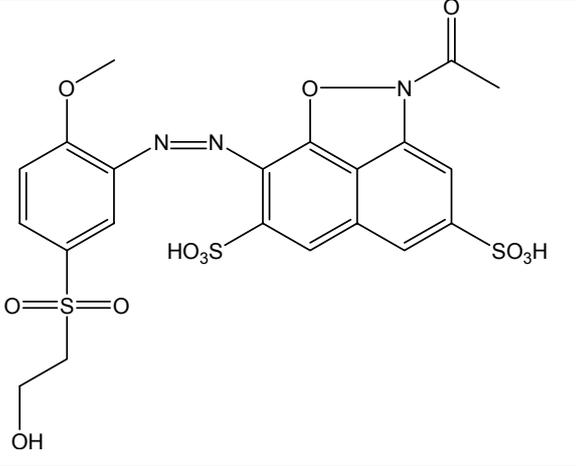
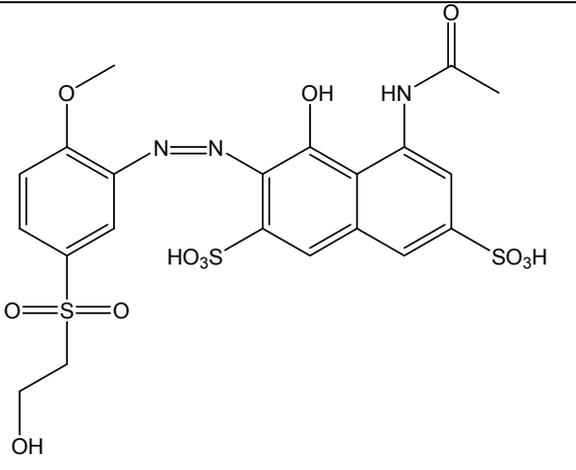
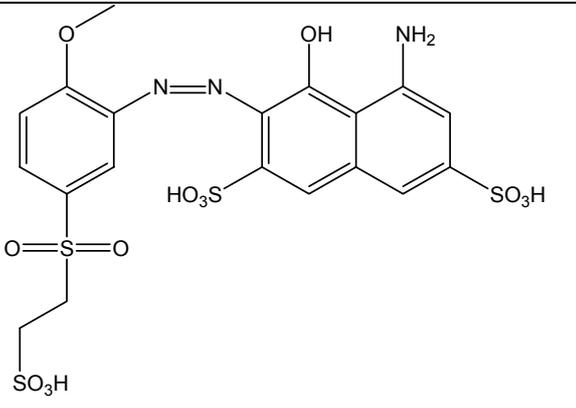
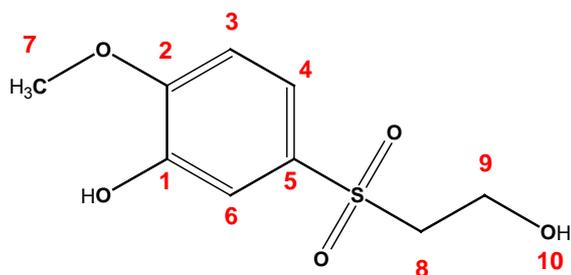
<p>600 [M-H]⁻</p>	
<p>602 [M-H]⁻</p>	
<p>618 [M-H]⁻</p>	<p>602 + [O]</p>
<p>624 [M-H]⁻</p>	

Tabelle 4.13: Strukturvorschläge auf der Grundlage von Präzisionsmassen

NMR-Messungen

Masse 232 Da:



Auswertung:

Atom- nummer	¹³ C Shift [ppm]	¹ H Shift [ppm]	Integral	Multiplizität* [Hz]
1	132.3	-		-
2	152.6	-		-
3	111.8	7.09	1 H	d (8.4)
4	121.5	7.40	1 H	dd (8.4/2.3)
5	147.0	-		-
6	114.5	7.29	1 H	d (2.3)
7	56.4	3.93	3 H	s
8	58.6	3.30	2 H	t (6.13)
9	56.2	3.77	2 H	q (6.05)
10	-	2.92	1 H	t (6.05)

*s: Singulett, d: Dublett, dd: doppel Dublett, t: Triplett, q: Quartett

4.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	typische Reaktivanker.....	11
Abbildung 1.2:	Nukleophile Addition zur Bindung von Reaktivfarbstoffen	12
Abbildung 1.3:	Nukleophile Substitution (S_N2) zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern.....	12
Abbildung 1.4:	Hydrolyse des Vinylsulfonankers.....	13
Abbildung 1.5:	Hydrolyse des Triazinankers	13
Abbildung 1.6:	Anaerobe Spaltung von Azofarbstoffen	15
Abbildung 1.7:	mesomere Grenzstrukturen des Ozons	21
Abbildung 1.8:	Criegee-Mechanismus der Ozonolyse	22
Abbildung 1.9:	Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage.....	26
Abbildung 1.10:	Membransuppressor für die Anionenbestimmung.....	27
Abbildung 1.11:	Kopplungsmöglichkeiten von LC, Interface und MS.....	29
Abbildung 1.12:	ESI-Interface (Z-Spray) der Firma Micromass.....	32
Abbildung 1.13:	Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers	34
Abbildung 1.14:	Q-TOF-Massenspektrometer der Firma Micromass.....	35
Abbildung 1.15:	Locksprayverfahren der Firma Micromass.....	38
Abbildung 2.1:	DAD-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat.....	45
Abbildung 2.2:	TIC-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat.....	46
Abbildung 2.3:	Massenspektrum (ESI-negativ) der Hauptkomponente von.....	47
Abbildung 2.4:	Isotopenmuster der Masse 292,5 Da.....	48
Abbildung 2.5:	LC-Analysenverfahren in Abhängigkeit der Polarität.....	50
Abbildung 2.6:	Vergleich zwischen angereicherter (rote Linie) und nicht angereicherter Probe (grüne Linie); Anreicherungsfaktor: 17; TIC: ESI-negativ,	52
Abbildung 2.7:	Entfärbung eines blauen Farbstoffes mit Ozon in einem.....	54
Abbildung 2.8:	DAD-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat mit zunehmender	55
Abbildung 2.9:	UV/VIS-Spektrum von Gelb D Hydrolysat.....	56
Abbildung 2.10:	Wirkung der SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach 14 min Ozonbehandlung; ESI-negativ	57
Abbildung 2.11:	Wirkung der SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach 14 min Ozonbehandlung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.10	57
Abbildung 2.12:	TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ.....	58
Abbildung 2.13:	TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.12	59
Abbildung 2.14:	TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat, 14 bzw. 28 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ.....	59
Abbildung 2.15:	Gelb D Hydrolysat nach 14 Minuten Ozonbehandlung;	62
Abbildung 2.16:	TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten	63
Abbildung 2.17:	Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 18,6$ min (vgl. Abbildung 2.16).....	64
Abbildung 2.18:	Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 13,6$ min (vgl. Abbildung 2.16).....	64
Abbildung 2.19:	TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten	66

Abbildung 2.20:	Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat im ESI-positiv- und APCI-positiv-Modus; $t_R = 18,7$ min (vgl. Tabelle 2.8).....	67
Abbildung 2.21:	Vergleich verschiedener Ionisationstechniken: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach Ozonbehandlung (14 min); SPE-Anreicherung;	69
Abbildung 2.22:	TIC-Chromatogramm von Gelb D Hydrolysat, 7 min Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Massenspur $m/z = 478$ (violette Linie) und $m/z = 238.5$ (grüne Linie); Zusätzlich Massenspektrum bei $t_R = 15,2$ min	73
Abbildung 2.23:	^1H -NMR-Übersichtsspektrum eines Abbauproduktes von Gelb D	74
Abbildung 2.24:	Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Übersichtsspektrum eines	75
Abbildung 2.25:	^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum eines Abbauproduktes von.....	76
Abbildung 2.26:	Auftragung der Konzentrationen (in ppm) polarer Abbauprodukte gegen die Ozonisierungsdauer	79
Abbildung 2.27:	Summe der identifizierten polaren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit.....	79
Abbildung 2.28:	Abbau von Gelb D Hydrolysat (Masse 586 Da und 506 Da) in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer.....	80
Abbildung 2.29:	Auftragung von $\ln([H_t]/[H_0])$ gegen t (Hauptkomponenten von Gelb D Hydrolysat).....	82
Abbildung 2.30:	Auftragung der Flächenwerte von elf Substanzen (erhalten durch Integration der angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer.....	83
Abbildung 2.31:	Auftragung der Flächenwerte von acht Substanzen (erhalten durch Integration der angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer.....	84
Abbildung 2.32:	Auftragung der Flächenwerte von fünf Substanzen (erhalten durch Integration der angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer.....	85
Abbildung 2.33:	Spaltung der Azobrücke des Hydrolyсата von Marine C durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.1).....	86
Abbildung 2.34:	Spaltung der Azobrücke des Hydrolyсата von Rot F durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.4).....	86
Abbildung 2.35:	Spaltung der Azogruppe von 4-Phenylazo-1-naphthol durch den Angriff von Ozon nach <i>M. Matsui</i> ^[108]	87
Abbildung 2.36:	Hydrolysat von Reactive Red 2	88
Abbildung 2.37:	Spaltung der Sulfonsäure-Gruppe des Hydrolyсата von Blau E durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.3).....	88
Abbildung 2.38:	Spaltung der Sulfatester-Gruppe des Hydrolyсата von Gelb D durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung.....	89
Abbildung 2.39:	Abbau von Phenolsulfonsäure über Brenzcatechin	89
Abbildung 2.40:	Spaltung der Hydroxyethylgruppe eines Intermediates von Gelb D durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung	90
Abbildung 2.41:	Abbauprodukte von Reaktivfarbstoffen mit Ozon ^[79]	91
Abbildung 2.42:	Schema für den Abbau von Gelb D Hydrolysat mit Ozon,	92
Abbildung 2.43:	TIC-Chromatogramme der hydrolysierten Trichromie mit zunehmender Ozonisierungsdauer; ESI-negativ; SPE-Anreicherung ...	94

Abbildung 2.44: DAD-Chromatogramme des Färbereiabwassers der Firma Drews; mit SPE-Anreicherung	97
Abbildung 2.45: UV/VIS-Spektren des Färbereiabwassers, 2h Ozon	97
Abbildung 4.1: Chromatogramme von Marine C Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 515$ nm), ohne Anreicherung	102
Abbildung 4.2: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ	103
Abbildung 4.3: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ	105
Abbildung 4.4: TIC-Chromatogramme von Marine C Handelsware und Hydrolysat nach 30 und 60 Minuten Ozonbehandlung im IC-MS-negativ-Modus ..	111
Abbildung 4.5: TIC-Chromatogramm einer Standardmischung im IC-MS-negativ-Modus	112
Abbildung 4.6: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach 0, 14 und 28 Minuten Ozonbehandlung im IC-MS-negativ-Modus	112
Abbildung 4.7: Chromatogramme von Blau E Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 624$ nm), ohne Anreicherung	116
Abbildung 4.8: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ	117
Abbildung 4.9: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ	119
Abbildung 4.10: Chromatogramme von Rot F Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 515$ nm), ohne Anreicherung	123
Abbildung 4.11: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ	124
Abbildung 4.12: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ	127

4.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Einsatz von Textilhilfsmitteln in der Textilfärberei	2
Tabelle 1.2:	Möglichkeiten zur Entfärbung von Farbstoffen aus Textilabwasser	4
Tabelle 1.3:	Grenzwerte des Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) zur Einleitung von Abwasser.....	6
Tabelle 1.4:	Einsatz von Applikationsklassen bei unterschiedlichen Fasertypen.....	8
Tabelle 1.5:	Einsatz von Textilfarbstoffen in der deutschen Textilveredlungsindustrie im Jahre 1996 sowie durchschnittliche Werte für nicht fixierte Farbstoffanteile und ihre Löslichkeit in Wasser	8
Tabelle 1.6:	Aufschlüsselung der Applikationsklassen nach Chromophorklassen ^[24]	10
Tabelle 1.7:	Änderung des Absorptionsmaximum	10
Tabelle 2.1:	untersuchte Farbstoffe.....	41
Tabelle 2.2:	Bedingungen der Hydrolyse	44
Tabelle 2.3:	Hauptkomponenten von Gelb D	46
Tabelle 2.4:	Strukturvorschläge zu den gefundenen Komponenten von Gelb D	49
Tabelle 2.5:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat (die elf größten Flächenwerte) in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors.....	60
Tabelle 2.6:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat (nur kleine Flächenwerte) in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit.....	61
Tabelle 2.7:	Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	65
Tabelle 2.8:	Mit LC-QTOF/APCI-positiv gefundene Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	68
Tabelle 2.9:	Zulässige Summenformel für die Präzisionsmassen 585,9998 Da (Einschränkung: 10-25 C-Atome, 10-25 H-Atome, 2-3 N-Atome, 5-15 O-Atome, 1-3 S-Atome, 1 Cl-Atom)	70
Tabelle 2.10:	Typische Abweichungen gemessener Präzisionsmassen vom theoretischen Wert	71
Tabelle 2.11:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Abbauprodukte der Masse 478 Da in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit	73
Tabelle 2.12:	Mit IC-MS-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Mengenangaben in ppm ...	78
Tabelle 2.13:	Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Hydrolysate ..	82
Tabelle 2.14:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Größere Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches und sind mit * gekennzeichnet.....	95
Tabelle 2.15:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit	98
Tabelle 4.1:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Maine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen	

	Bereiches des Detektors	104
Tabelle 4.2:	Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Maine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	106
Tabelle 4.3:	Gemessene Präzisionsmassen, zugeordnete Summenformeln und Abweichungen vom theoretischen Wert	107
Tabelle 4.4:	Strukturvorschläge auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	108
Tabelle 4.5:	Mit IC-MS-negativ gefundenen Substanzen von Marine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Mengenangaben in ppm (Menge pro Volumen).....	111
Tabelle 4.6:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	118
Tabelle 4.7:	Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte sind außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	119
Tabelle 4.8:	Gemessene Präzisionsmassen, zugeordnete Summenformeln und Abweichung vom theoretischen Wert.....	120
Tabelle 4.9:	Strukturvorschläge auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	122
Tabelle 4.10:	Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	126
Tabelle 4.11:	Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors	129
Tabelle 4.12:	Gemessene Präzisionsmassen, zugeordnete Summenformeln und Abweichungen vom theoretischen Wert.....	130
Tabelle 4.13:	Strukturvorschläge auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	132

4.4 Geräteliste

LC-MS	Waters 2690 Trennmodul mit Säulenofen Waters 2996 Photo-Dioden-Array-Detektor Micromass Q-TOF Ultima™ API mit ESI- und APCI-Interface, sowie Locksprayeinheit (für Kalibration mit Phosphorsäure), Steuerungs- und Auswertesoftware: MassLynx 3.5 Stickstoffgenerator Peak Scientific (Typ: NM 30 LA 230 Vac)
HPLC-Säule:	Merck RP18e, Lichrosphere ® 100, 250*4, 4µ
Ozon-Generator:	Fischer technology Ozon • Generator 500M

4.5 Literaturverzeichnis

- ¹ H. Schönberger, *Zur Abwasserfrage der Textilveredlungsindustrie, Dissertation TU Berlin 1996*
- ² R. Krull, *Produktionsintegrierte Behandlung industrieller Abwässer zur Schließung von Stoffkreisläufen, ibvt - Schriftenreihe, Band 15*
- ³ A.F. Strickland; W.S. Perkins, *Textile Chemist and Colorists, 1995, 27, 11-15*
- ⁴ I. Holme, *International Dyer, 1997, 182 (3), 32-41*
- ⁵ ATV, *Arbeitsbericht zur Farbigkeit von Abwasser der Textilveredlungsindustrie der Arbeitsgruppe 23 (Textilabwasser) des ATV Fachausschuß 7.2, Stand 10/98*
- ⁶ J. Pierce, *Journal of the Society of Dyers and Colorists, 1994, 110, 131-133*
- ⁷ K. Jedele, *Berichte Siedlungswasserwirtschaft, 1983, 78, 123-136*
- ⁸ Sandoz AG, *Sicherheitsdatenblätter*
- ⁹ Firma Cognis GmbH & Co. KG, *Datenblätter*
- ¹⁰ R. Krull, M. Hemmi, D. C. Hempel, *Teilstrombehandlung von Abwässern der Textilveredlungsindustrie in einem Sequencing Batch Process. Proc. 4. GVC-Kongress, Verfahrenstechnik der Abfall- und Schlammbehandlung – additive und prozessintegrierte Maßnahmen, Bremen 1999, Band 3, 1023-1040*
- ¹¹ *Anhang 38 der dritten Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung, Stand 09/2001*
- ¹² G. Schulz, H. Herlinger, F. U. Gähr, T. Lehr, *Textile Praxis International, 1992, 47 (11), 1055-1062*
- ¹³ D. Bock, U. Rott, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 2003, 38 (9): 1889-1901*
- ¹⁴ A. Rehorek, M. Tauber, G. Gubitzi, *Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11, 177-182*
- ¹⁵ H. Schönberger, U. Kaps, *Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie. In: Texte Umweltbundesamt (Hrsg.), Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Wasserwirtschaft, Forschungsbericht 102 06 511 UBA-FB 93-143 Texte 3/94, Berlin 1994*
- ¹⁶ *Produktionsstatistik des Gesamtverbandes der deutschen Textilveredlungsindustrie, Eschborn 2000*
- ¹⁷ H. Schönberger, *Gutachten im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1996 FKZ 109 01 210*

- 18 Czychowski, Prümm, *Wasserrecht in Nordrhein-Westfalen, Köln (Deutscher Gemeinde Verlag) 1993*
- 19 *Anhang 38 der dritten Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung, Stand 09/2001*
- 20 K. Müller, H. Schönberger, *Melliand Textilberichte*, **2002**, 83, 836-840
- 21 Normenausschuss Wasserwesen im Deutschen Institut für Normung e. V., *DIN EN ISO 7997*, **1994**
- 22 E. Döpkins, R. Jonas, T. Jung, R. Krull, *Rückführung von Abwasserteilströmen der Textilveredlung in den Produktionsprozess. In: GVC (Hrsg.), Preprints Colloquium Produktionsintegrierter Wasser-/Abwassertechnik, „Nachhaltige Produktion in der Textilveredlung“ und „Membrantechnik“, Bremen 2001*, B 143- B 157
- 23 Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt OXITEX (Förderkennzeichen 0339938), *Innovatives Prozesswasserrecycling durch gezielte oxidative Entfärbung von Färbereiabwasser, gestützt durch den Nachweis der chemischen Abbauprodukte und deren Wirkung auf die Veredlungsprozesse*, Bergische Universität Wuppertal, **2004**
- 24 G Ebner, D Schelz, *Textilfärberei und Farbstoffe*, Springer Verlag **1989**
- 25 *Bundesdeutsche Produktionsstatistik 1988, Farbe und Lack 3 1989*, 207
- 26 H. Zollinger, *Color Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim **1987**
- 27 C. Cripps, J. A. Bumpus, S. D. Aust, *Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by phanaerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, **1990**, 56, 1114-1118
- 28 B. Croissant, K. Efferen, D. Frahne, *Reaktivfarbstoffe im Abwasser – sind sie durch ein bakterielles Symbiosesystem abbaubar?* *Melliand Textilberichte*, **1983**, 64, 686-689
- 29 ATV, *Färbung von Textilabwasser, Entwurf des Arbeitsberichtes der Arbeitsgruppe 23 (Textilabwasser) des ATV Fachausschuss 7.2, Stand 1996*
- 30 ATV-Arbeitsgruppe 7.2.23 (Textilherstellungs- und Veredlungsindustrie): *Arbeitsbericht „Zur Farbigkeit von Abwasser der Textilveredlungsindustrie“*, ATV (Hrsg.), Hennef Mai **1999**
- 31 E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie II. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1983*
- 32 H. Tappe, W. Helmling, P. Mischke, K. Rebsamen, U. Reiher, W. Russ, L. Schläfer, P. Vermehren, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition **2001**, Online Version Bibliothek Bergische Universität Wuppertal

- 33 Römpp, *Römpp Chemielexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, 5, 3804
- 34 J. P. Luttringer, A. Tzikas, *Textilveredlung* **1990**, 25, 311-316
- 35 J. Wolf, *textilpraxis international*, **1989**, 44, 130-134
- 36 M. G. Olthof, W. W. Eckenfelder jr., *Water Research*, **1975**, 9, 853-856
- 37 A. Hövelmann, S. C. Bidinger, A. Linder, *Textil Praxis International*, **1993**, 48, 507-509
- 38 G. Schulz, D. Fiebig, H. Herlinger, *Textilveredlung*, **1988**, 23, 445-448
- 39 S. Papic, N. Koprivanac, A. Loncaric-Bozic, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, **2000**, 116, 352-358
- 40 R. Ganesh, G. D. Boardman, D Michelsen, *Water Research*, **1994**, 28, 1367-1376
- 41 H. R. Hitz, W. Huber, R. H. Reed, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, **1979**, 71-76
- 42 R. Walker, *Food and Cosmetic Toxicology*, **1970**, 8, 659-676
- 43 E. S. Yoo, *Biological and chemical mechanisms of reductive decolorization*, Dissertation, TU Berlin, **2000**
- 44 J. A. Libra, E. S. Yoo, M. Borchert, U. Wiesmann, 7. Kolloquium, des Sonderforschungsbereiches 193, Treatment of wastewater from textile processing, TU Berlin, Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, **1997**, 9, 245-266
- 45 A. Glässer, U. Liebelt, D. C. Hempel, 1. Kolloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz, Bremen, **1993**, 293-303
- 46 T. Zimmermann, F. Gasser, H. G. Kulla, T. Leisinger, *Archives of Microbiology*, **1984**, 138, 37-43
- 47 U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere*, **1986**, 15, 479-491
- 48 C. Brilon, *Bakterieller Abbau von sulfonierten Naphthalinen*. Dissertation, Universität Göttingen, **1979**
- 49 C. Brilon, W. Beckmann, H.-J. Knackmuss, *Catabolism of naphthalenesulfonic acids by Pseudomonas sp. A3 and Pseudomonas sp. C22*, Applied and Environmental Microbiology, **1981**, 42, 44-55
- 50 R. Krull, *Reinigung von naphthalinsulfonsäurehaltigen Abwässern mit Hilfe trägerfixierter Spezialkulturen*, Dissertation, Universität GH Paderborn **1992**
- 51 A. Rehorek, K. Urbig, R. Meurer, C. Schäfer, A. Plum, G. Braun, *Journal of Chromatography A*, **2002**, 949, 263-268

- 52 H. G. Rast, *Bayer AG, unveröffentlichte Untersuchung*
- 53 W. Haug, A. Schmidt, B. Nörtemann, D. C. Hempel, A. Stolz, H.-J. Knackmuss, *Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium, Applied and Environmental Microbiology*, **1991**, 57, 3144-3149
- 54 W. J. Weber, *Physicochemical processes for water quality control: chapter 8, Chemical Oxidation, Wiley Interscience, New York, 1972*
- 55 K. Torssell, *Angewandte Chemie*, **1972**, 84, 222-223
- 56 J. Staehelin, J. Hoigne, *Environmental Science & Technology*, **1984**, 19, 1206-1213
- 57 I. Arslan, I. Akmehmet Balcioglu, T. Tukhanen, *Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, H₂O₂ and H₂O₂/UV processes, Environmental Technology* **1990**, 20, 921-931
- 58 S. Ledakow, R. Zylla, J. Perkowski, *Ozonation versus Advanced Oxidation of Acid Red 27, Proc. 15th World Congress of the International Ozone Association, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, 2001*, 2, 214-224
- 59 Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 91.-100. Auflage, 1985*, 523
- 60 W. Sepp, J. Lange, *Textilveredlung*, **1999**, 34, 10-16
- 61 A. Liebau, *Zur oxidativen Entfärbung von Wasserschadstoffen mit Peroxodisulfat, Dissertation Universität Halle-Wittenberg, 1992*
- 62 K. H. Gregor, *Melliand Textilberichte*, **1998**, 79, 643-646
- 63 E. H. Snider, J. J. Porter, *Ozone treatment of dye water, Journal of Water Pollution Control Fed.*, **1974**, 46, 886-894
- 64 H. Reissig, T. Jentsch, R. Fischer, *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser*, **1991**, 125, 275-304
- 65 C. Gottschalk, J. A. Libra, A. Saupe, *Ozonation of water and waste water, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2000*
- 66 M. S. Harakeh, M. Butler, *Factor influencing the ozone inactivation of enteric virus in effluent, Ozone Science and Engineering*, **1984**, 6, 235-243
- 67 R. Becker, G. Lapresa, D. C. Hempel, *Aufarbeitung von Wasser: Desinfektion wässriger Lösungen durch Ozon; Chemie, Anlagen und Verfahren*, **1993**, 26, 72-74
- 68 P. Otto, M. Hempel, R. Krull, D. C. Hempel, *Partielle Ozonisierung recalcitranter Azofarbstoff Spaltprodukte zur Initiierung der biologischen Abbaubarkeit, gwf Wasser/Abwasser*, **1998**, 139, 579-585

- 69 M. Schmitt, D. C. Hempel, *Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit durch Vorbehandlung mit Ozon, Korrespondenz Abwasser*, **1993**, 40, 1469-1475
- 70 C. H. Möbius, D. Cordier, A. Helble, R. Kaulbach, M. Cordes-Tolle, *Elimination persistenter Verbindungen in biologisch gereinigtem Abwasser mit Ozon und weitergehender biologischer Reinigung, gwf, Wasser/Abwasser*, **1996**, 137, 646-651
- 71 W. J. Weber, *Physicochemical processes for water quality control: chapter 8, Chemical Oxidation, Wiley Interscience, New York*, **1972**
- 72 J. Hoigne, H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I. Water Research*, **1983**, 17, 173-183
- 73 A. H. Riebel, R. E. Erickson, C. J. Abshire, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, 82, 463
- 74 P. S. Bailey, J. E. Batterbee, A. G. Lane, *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, 90, 1027-1033
- 75 R. Criegee, *Chemiker Zeitung*, **1975**, 99 (3), 138-141
- 76 P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Academic Press, Inc.*, **1982**, Volume II
- 77 C. von Sonntag, *Degradation of Aromatics by Advanced Oxidation Processes in Water Remediation: some Basics Considerations, Journal Water Supply Research and Technology-Aqua*, **1996**, 45, 84-91
- 78 G. V. Buxten, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *Critical Review of Rate Constants for Oxidation of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals(OH[•]/O^{•-}) in Aqueous Solutions, Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1988**, 17, 513-886
- 79 F. U. Gähr, *Oxidativer Abbau von Reaktivfarbstoffhydrolysaten durch Ozon, Dissertation*, **1992**
- 80 M. Pittroff, H. Gregor, *Melliand Textilberichte*, **1992**, 6, 526-529
- 81 U. Sewekow, *Melliand Textilberichte*, **1993**, 2, 153-157
- 82 Hung-Yee Shu, Ching-Rong Huang, *Chemosphere*, **1995**, 31,8, 3813-3825
- 83 G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, *Chemosphere*, **1994**, 28, 8, 1447-1454
- 84 W. Dreher, *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, Sonderforschungsbereich (sfb) 193, Technische Universität Berlin*, **1999**, 11, 3-23
- 85 J. Böcker, *Chromatographie: instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese, Vogel Verlag*, **1997**

- 86 K. K. Unger, *Handbuch der HPLC*, GIT Verlag, **1989**
- 87 V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1992**
- 88 W. Gottwald, *RP-HPLC für Anwender*, VCH Verlag, Weinheim, **1993**
- 89 K. Miyabe, G. Guiochon, *Journal of Separation Science*, **2004**, 27, 853-873
- 90 M. Tanaka, H. Nagayama, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Hosoya, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Cabrera, D. Lubda, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography*, **2000**, 23, 111-116
- 91 J. Weiss, *Ionenchromatographie*, Wiley-VCH, **2001**
- 92 W. R. Jost, R. Spatz, R. Ditz, F. Eisenbeiss, *LaborPraxis*, **1984**, 10, 1018
- 93 N. E. Skelly, *Analytical Chemistry*, **1981**, 54, 712
- 94 W. M. A. Niessen, J. van der Greef, *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, Marcel Dekker Verlag, **1992**
- 95 R. A. Gimeno, A. F. M. Altelaar, R. M. Marce, F. Borrull, *Journal of Chromatography A*, **2002**, 958, 141-148
- 96 A. Raffaelli, A. Saba, *Mass Spectrometry Reviews*, **2003**, 22, 318-331
- 97 C. Zwiener, F. H. Frimmel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 378, 4, 851-861
- 98 M. Constapel, M. Schellenträger, O. J. Schmitz, S. Gäb, K. J. Brockmann, R. Giese, Th. Benter, *akzeptiert zur Publikation in Rapid Communications in Mass Spectrometry*
- 99 J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrometry Reviews*, **1990**, 9, 37-70
- 100 J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science*, **1989**, 246, 64-70
- 101 A. P. Bruins, *Journal of Chromatography A*, **1998**, 794, 345-357
- 102 S. J. Gaskell, *Journal of Mass Spectrometry*, **1997**, 32, 677-688
- 103 E. Rosenberg, *Journal of Chromatography A*, **2003**, 1000, 841-889
- 104 T. Mauriala, K. H. Herzig, M. Heinonen, J. Idziak, S. Auriola, *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, **2004**, 808, 263-268

-
- 105 M. C. Alonso, E. Pocurull, R. M. Marce, F. Borrull, D. Barcelo, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2002**, 21, 2059-2066
- 106 M. Schellenträger, *Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal*, **2002**
- 107 H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**
- 108 E. Briner, E. Perrottet, *Helvetica Chimica Acta*, **1939**, 22, 397
- 109 M. Matsui, K. Kobayashi, K. Shibata, Y. Takase, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **1981**, 97, 210-213