

CLB

Chemie in Labor und Biotechnik

Analytik

Biotechnik

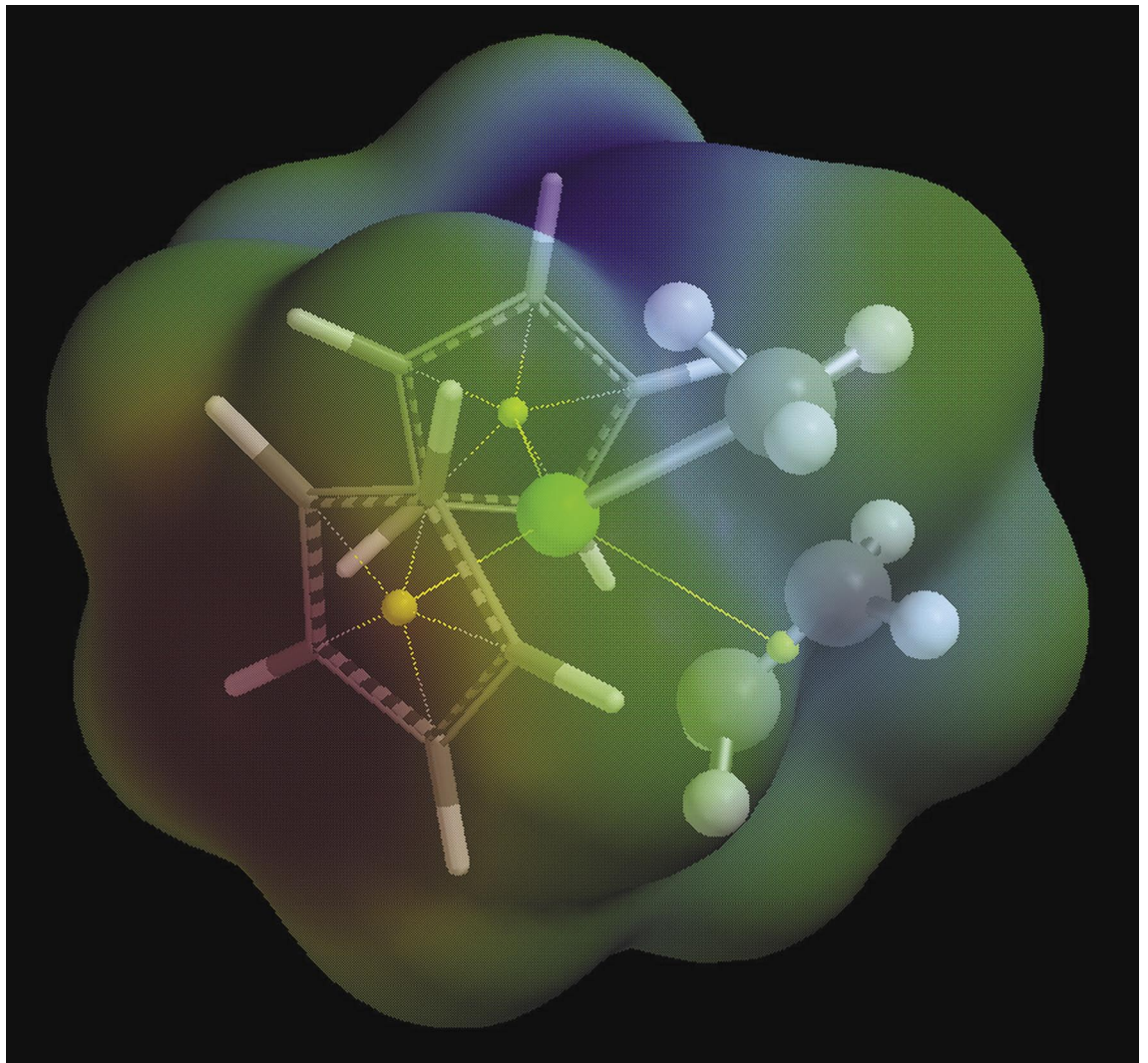
Optimierte Prozesse

Komplexe Materialien

Maßgeschneiderte Moleküle

Menschen und Chemie

Aus- und Weiterbildung



- Schwerpunkt Wasseranalytik
- Steroide als Unterrichtsthema
- Polymere berechnen

Erinnerungen an meinen Doktorvater

Zum Gedenken an den 100. Geburtstag von Otto Hahn am 8. März

Von Dr. Georg Graue, Duisburg

Man wird dem Forscher *Otto Hahn* nicht gerecht und versteht wohl auch manches falsch, wenn man die Zeit und die Umstände außer acht läßt, unter denen er angetreten ist. Er kam aus Frankfurt, wo seine Eltern kunstgewerbliche Möbel für eine anspruchsvolle Kundschaft lieferten. Der finanzielle Rückhalt durch das Elternhaus erlaubte dem Organiker, eine Stellung bei den größten Farbwerken Deutschlands auszuschlagen und statt dessen nach England zu gehen, später auch zu *Lord Rutherford* in die Vereinigten Staaten. Noch gab es keinen Deutschen Akademischen Austauschdienst, der das finanziert hätte. So mußte er mit dem zurechtkommen, was das Elternhaus bieten konnte — allzu wenig ist es anscheinend nicht gewesen.

Bei der Rückkehr nach Deutschland war aus dem Organiker ein Anorganiker geworden, den die noch weitgehend unbekannt Radioaktivität faszinierte. Er hatte das Glück, daß sich einer der Großen jener Zeit, *Emil Fischer*, für den netten Privatdozenten und seine Arbeiten interessierte und ihm im Chemischen Institut der Universität Berlin eine Arbeitsmöglichkeit bot, allerdings nur in der nicht benutzten Holzwerkstatt. Auch das preußische Kultusministerium interessierte sich für ihn und sein merk-

würdiges, schwerverständliches Arbeitsgebiet, das er zunächst als einziger in Deutschland vertrat. Das Wohlwollen des Ministeriums sollte bald eine besondere Rolle spielen. Als nämlich eine österreichische Physikerin, Fräulein Dr. *Lise Meitner*, in die kleine Arbeitsgruppe eintreten wollte, wehrte sich *Emil Fischer* dagegen, der das damals erst einsetzende Frauenstudium ablehnte. Da er keine besseren Argumente fand, wies er auf das Fehlen einer Damentoilette im Institut hin, was doch den Eintritt von Fräulein Dr. *Meitner* unmöglich mache. Es half nichts. Die Toilette wurde — ohne Belastung des Institutsetats — eingebaut und *Lise Meitner* konnte anfangen. Von da an hat sie den weiteren Lebensweg von *Otto Hahn* bis ins Dritte Reich begleitet. In der späteren Zeit gab es Leute, die „*Hahn-Meitner*“ sogar für einen Doppelnamen hielten.

Als lupenreiner Chemiker führte *Otto Hahn* von Anfang an seine Arbeiten auf der Grundlage des Periodensystems der Elemente durch und benutzte das danach zu erwartende chemische Verhalten zur Isolierung bis dahin unbekannter radioaktiver Elemente und auch zu ihrer Einordnung in das System. Durch die Folgerichtigkeit seiner Arbeiten den Spezialisten seines Faches in aller Welt

längst bekannt, wurde er eines Tages aufgefordert, vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft im *Hoffmann-Haus* in Berlin über seine Arbeiten vorzutragen. In der Einleitung zeigte er auf einer von *Lise Meitner* präparierten Zinksulfidfolie, daß diese beim Zufließen der radioaktiven Emanation aufleuchtete. Als er jedoch dann Mengenangaben über die Substanzen machte, die er nachgewiesen hatte und mit denen er arbeitete, und von 10^{-6} g oder ähnlichem sprach, gab es Unruhe im Saal. Die meisten der Anwesenden vermochten ihm nicht zu folgen. Selbst der Vorsitzende eröffnete die Diskussion mit der vernichtenden Bemerkung: „Junger Mann, hoffentlich glauben sie selber, was Sie da erzählt haben.“ Zum Glück gab es auch andere, so *O. von Baeyer*, *Bosch*, *Duisberg*, *Wilstätter*, die die Bedeutung der *Hahnschen* Arbeiten erkannten und eine intensivere Pflege dieses Forschungsgebietes für notwendig hielten. So wurde *Hahn* als Nachfolger von *Alfred Stock* an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem als Abteilungsleiter berufen. Die Verpflichtung, an der Universität Berlin über Radioaktivität zu lesen, blieb jedoch bestehen, und er hat sie gerne erfüllt.

Aus dieser Zeit ist fest in meiner Erinnerung geblieben, daß *Otto Hahn*

Chemie für Labor und Betrieb, 30. Jahrgang, Heft 3/1979

Zweimal 125. Geburtstag

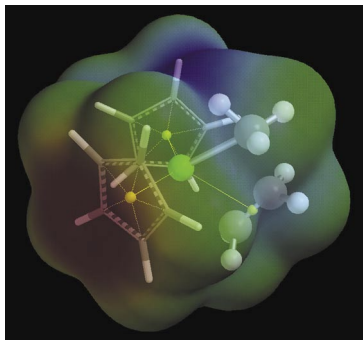
Die Tagung anlässlich der 125. Wiederkehr des Geburtstages von Albert Einstein (14. März 1879) in seiner Geburtsstadt Ulm Mitte März fand ein medienweites Echo. Eher vergessen wurde hingegen der ebenfalls zum 125. Male wiederkehrende Geburtstag von *Otto Hahn* (8. März 1879 in Frankfurt/Main). *Hahn* studierte in Marburg (und ein Jahr in München) Chemie. Später kam er als Mitarbeiter von *Ramsay* an das Univ. College London, ging dann 1905 nach Montreal zu *Rutherford*. 1910 wurde er Professor in Berlin. Ab 1928 war er Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie. 1944 zog er nach Baden-Württemberg, war 1945 bis 1948 in England. Zurück in Deutschland war *Hahn* bis 1960 Präsident der Max-Planck-Gesellschaft. Er starb am 28. Juli 1968 in Göttingen.

Die CLB veröffentlichte anlässlich seines 100. Geburtstages einen sehr persönlichen Artikel von einem seiner Doktoranden, zu lesen hier und auf Umschlagseite 3.

Zum Titelbild:

Die elastischen Eigenschaften von Polymer-Kunststoffen hängen von den strukturellen Besonderheiten ihrer molekularen Bausteine ab. Wie verknäuelte Spaghettis können sich diese kettenförmigen Polymermoleküle nur aneinander vorbei, aber nicht durch einander hindurch bewegen. Doch welche Länge und Struktur der Moleküle zu welchen konkreten Eigenschaften führt, konnte man bisher nicht voraussagen. Eine Gruppe von Wissenschaftlern um *Ralf Everaers* (jetzt Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden), *Gary S. Grest* (Sandia National Laboratories, USA) und *Kurt Kremer* vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, hat jetzt ein numerisches Verfahren entwickelt, mit dem man erstmals aus der molekularen Struktur der Polymere bestimmte makroskopischen Eigenschaften vorhersagen kann (Science, 6. Februar 2004). Das Verfahren beruht auf der konsistenten, simultanen Analyse des Verknotungszustandes aller Polymere in einer simulierten Schmelze, die alle ansonsten nicht komplett zu erfassenden Interaktionen zwischen den unzähligen Ketten vollständig berücksichtigt. Mit dem neuen Algorithmus ist man jetzt in der chemischen Industrie und Forschung, aber auch in der biomedizinischen Grundlagenforschung in der Lage, die viskoelastischen Eigenschaften vieler wichtiger Polymerklassen zu beschreiben, wie ein ausführlicher Vergleich zwischen experimentellen und Simulationsergebnissen bereits gezeigt hat.

Mehr zu Berechnungen von Materialeigenschaften von Polymeren zeigt der Umschau-Artikel auf den Seiten 112 und 113. Titelbild: Die quantenmechanische Berechnung molekularer Eigenschaften liefert wichtige Daten für die Vorhersage von Materialeigenschaften (Abbildung: InfraServ Knappsack).



Liebe CLB-Leserin, lieber CLB-Leser,

wenn wir wollen, können wir jeden Tag irgendwo lesen oder hören, dass eins unserer großen Probleme – wohl eines der größten – das Wasser ist. Verhalten wir uns auch entsprechend? Sätze wie beispielsweise die folgenden sollten uns aufrütteln: „Die Wasservorräte der Erde sind endlich.“ Oder: „Uns stehen insgesamt 1,4 Milliarden Kubikmeter Wasser zur Verfügung, von denen aber nur 36 Millionen Kubikmeter, das sind gerade einmal 2,6 Prozent, Süßwasser sind.“ Für die Zukunft werden uns Kriege ums Wasser vorausgesagt. Die Zukunftsszenarien „Trinkwasser“ müssen uns nachdenklich machen.

Bei allen Vorhersagen geht es um zwei Faktoren: die Menge an Süßwasser und die Qualität des Süßwassers. Qualität ist eine analytische Größe, und folglich ist die Analytik auf den Plan gerufen, bei der Suche nach Lösungen in der Wasserproblematik teilzunehmen. Es geht aber nicht nur einfach um die qualitative Beschreibung eines natürlichen oder nicht natürlichen Wassers. Wir sind aufgerufen, die Qualität eines Wassers zweifelsfrei anzugeben und Grenzen festzulegen, ab der die Qualität nicht mehr den Anforderungen entspricht. Weltweit gibt es viele analytische Laboratorien, die sich ausschließlich damit beschäftigen, Wasser zu analysieren.

Nun bewegt sich heute das analytische Interesse mehr und mehr weg von den früher etablierten Methoden der Element- oder Ionenbestimmung. Die Qualität eines Wassers wird eben durch die Eigenschaften der darin enthaltenen Stoffe festgelegt, und diese sind es, denen wir nachjagen müssen. Es sind nicht unbedingt Elemente, sondern Verbindungen – und manchmal sehr komplexe. Auf diesem Gebiet herrscht nicht gerade völlige Erkenntnisleere, aber für Analytiker eröffnen sich sehr viele Forschungsmöglichkeiten.

So passen sich die Themen der modernen Wasseraanalytik direkt in die Kette der Wasserprobleme ein, auch wenn wir nicht direkt daran denken, wenn wieder über die zweifelsfrei vorhandene Sorge um das Wasser gesprochen wird.

In diesem Monat treffen sich interessierte Wasseranalytiker in Düsseldorf um über neue oder verbesserte Analysemethoden zu diskutieren oder sich zu informieren. Die CLB widmet sich diesen wichtigen

Themen in dieser und den nächsten beiden Ausgaben und greift Themen des „Symposiums Wasseraanalytik“ auf. So erfahren Sie in dieser Ausgabe mehr über die Analytik von Arzneimittelrückständen in Wässern und können sich in das Abbauverhalten von Pharmazeutika, die in Krankenhausabwässern enthalten sind, informieren. Steht nach Richtigkeit und Präzision die Analysenzeit an oberer Stelle, dann bieten wir Ihnen in zwei Beiträgen automatische Analyseverfahren und auch gleich die nötigen Geräte an. Hohe Analysengeschwindigkeit, kleine Probenmengen, Effizienzsteigerung in Wasserlabo-

ratorien für die Bestimmung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln zeichnen Festphasenmikroextraktionen für die gaschromatographische Trennung und Bestimmung der Substanzen aus. Das Schlüsselwort „Speziesanalytik“ in Wässern fehlt natürlich nicht. Hier geht es um die Unterscheidung von Cr(VI)- und Cr(III)-Verbindungen. Neue Methoden zur weiteren Erniedrigung von Nachweisgrenzen – hier für die Bestimmung von Quecksilber – gehören selbstverständlich auch zu den behandelten Themen.

Sie haben durch die CLB-Beiträge die Gelegenheit, auch wenn Sie nicht direkt am „Symposium Wasseraanalytik“ teilnehmen konnten, sich doch über Trends in der modernen Wasseraanalytik zu informieren und neue Methoden kennen zu lernen. Es sind also Beiträge zu finden, die helfen können, an der Lösung der weltweiten Probleme zur zweifelsfreien Beschreibung der Wasserqualität aktiv teilzunehmen.

Viel Freude und Erkenntnisgewinn beim Lesen wünscht

Ihr



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. G. ...'.

INHALT

Aufsätze

Multiverfahren mittels HPLC-MS/MS Bestimmung relevanter Arzneimittelwirkstoffe in Gewässern _____	88
With two-step Atomizer: Direct Electrothermal Atomic Absorption Determination of Mercury in Drinking Water _____	92
Analysenautomaten in der Wasseranalytik Schnelle Multiparameteranalyse _____	94
Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen Bestimmung des Abbaus von persistenten Pharmazeutika mittels HPLC-MS/MS _____	97
Effizienzsteigerung in Wasserlaboratorien Festphasenmikroextraktion (SPME) in Kombination mit der GC _____	100
Industrielle Praxis Automatische Analyse von Wässern und Prozesslösungen _____	103
Speciation of Chromium in Water Samples Analytical Procedures Using AAS _____	106
Linux, Knoppix, Mac OS X, Open Source: Vorteile von Unix et al. in Chemie & Biologie Teil 5: Kleine Helferlein _____	109

Rubriken

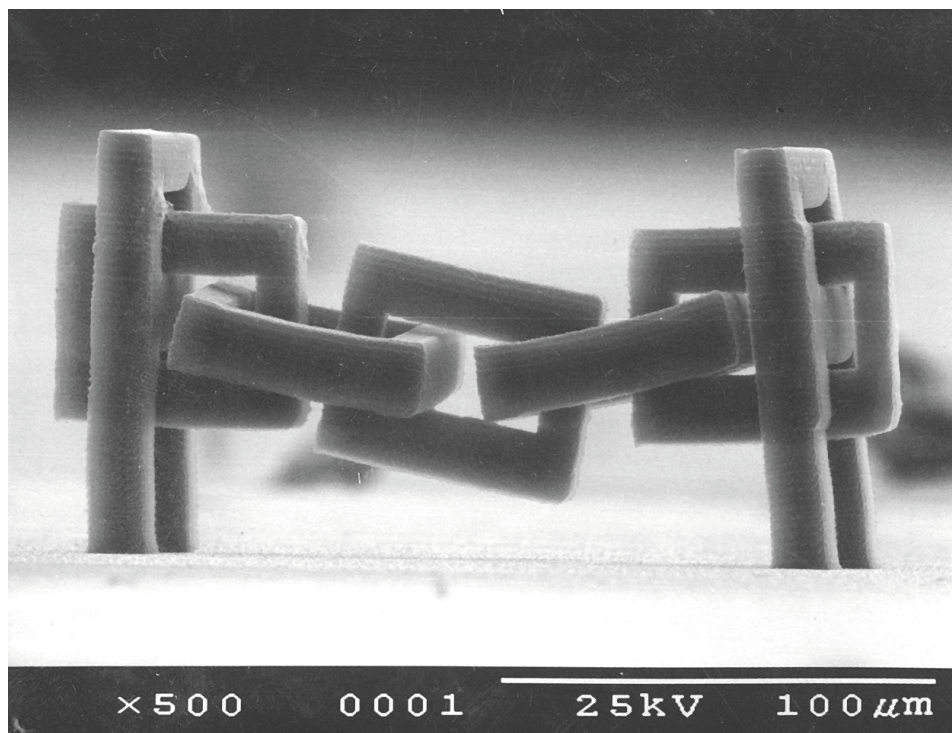
Editorial _____	81
Impressum _____	83
F & E im Bild _____	83
Unternehmen _____	84
Personalien _____	86
Förderungen / Preise _____	86
Umschau	
BIOMS in Heidelberg eröffnet Mittel für den Nachwuchs _____	111
Vom Molecular Modeling zur Produktion maßgeschneiderter Materialien Materialien nach Kundenwunsch _____	112
Wirtschaft _____	114
Neue Produkte _____	116
Bezugsquellenverzeichnis _____	119

CLB-Memory

Ein Vorschlag zur Behandlung im Chemie-Unterricht der Oberstufe Steroide – Aufbau, Wirkung und Analytik _____	M17
Rosten unter anaeroben Bedingungen Sulfatreduzierende Bakterien korrodieren Eisen _____	M21
Lehrinhalte und Multimedia-Bausteine für den Chemieunterricht Vernetztes Studium – jetzt für die Schule _____	M22
Nützliche Ratgeber 7: Broschüre der GDCh „Chemie studieren“ _____	M23
Befragung von Schulabgängern 2002 Studierfreudigkeit steigt wieder _____	M23
Rund ums Massenwirkungsgesetz Es kann mehr als eine Antwort richtig sein _____	M24

Mikroketten durch Zwei-Photonen-3D-Lithografie

Bestimmte organische Farbstoffmoleküle können gleichzeitig zwei Photonen absorbieren. Die angeregten Moleküle geben daraufhin ein Elektron ab; es entstehen Säuren oder Radikale. Sie können eine chemische Reaktion anstoßen, etwa Crosslinking in Polymeren oder auch eine Reduktion. Forscher geben nun eine kleine Menge dieser Moleküle zum Beispiel zu einem Harzplättchen, das Acrylat-Monomere enthält, und zeichnen mit einem fokussierten NIR-Laserstrahl Muster hinein. Eine Reaktion erfolgt nur an den belichteten Stellen. So lassen sich bestimmte Stellen unlöslich machen, man kann den Rest wegwaschen und dreidimensionale Strukturen erzeugen. Neben komplexen Polymerformen haben die Wissenschaftler Marder und Perry vom Georgia Institute of Technology so auch äußerst feine Silberdrähte hergestellt (Abb.: GIT).



Impressum

CLB
Chemie in Labor und Biotechnik

Verlag:
Agentur & Verlag Rubikon
für technische und wissenschaftliche
Fachinformation – Rolf Kickuth
Anschrift:
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Deutschland
e-Mail: redaktion@clb.de

Herausgeber:
Dr. Dr. U. Fitzner, Düsseldorf · Prof. Dr.
W. Fresenius, Taunusstein · Priv. Doz. Dr.
H.-M. Kuß, Duisburg · Prof. Dr. Georg
Schwedt, Clausthal-Zellerfeld · Prof. Dr.
G. Weichbrodt, Aalen · Prof. Dr. G. Wer-
ner, Leipzig.

Redaktion:
Rolf Kickuth (RK, verantwortlich);
e-Mail: kickuth@clb.de,
Dr. Maren Bulmahn (MB,
e-Mail: bulmahn@clb.de),
Dr. Christiane Soiné-Stark (CS,
e-Mail: stark@clb.de).

Ständige Mitarbeiter:
Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch, Hanau;
Dr. Mechthild Kässer, Diekhöfen; Hans
Dietrich Martin, Köln; Dr. Uta Neubauer,
Bad Soden; Dr. Röbbbe Wünschiers, Köln.

VBTA-Verbandsmitteilungen:
Thomas Wittling,
Raiffeisenstraße 41, 86420 Diedorf
Telefon (0821)327-2330
Fax (08 23 8) 96 48 50
e-Mail: info@vbta.de

Anzeigenberatung:
Krampitz Verlagsvertretung
PF 350 262, 47032 Duisburg
Telefon (0203) 4568 266 / 267
Fax (0203) 4568 538
e-Mail: anzeigen@clb.de
oder info@krampitzvv.com

Abonnementbetreuung:
Natalia Khilian
CLB, Agentur & Verlag Rubikon
Bammentaler Straße 6–8
69251 Gaiberg bei Heidelberg
Telefon (0 62 23) 97 07 43
Fax (0 62 23) 97 07 41
e-Mail: service@clb.de

Layout und Satz:
Agentur & Verlag Rubikon
Druck: Printec Offset, Ochshäuser Straße
45, 34123 Kassel

CLB erscheint monatlich.

Bezugspreise:
CLB Chemie in Labor und Biotechnik mit
der Beilage „CLB-MEMORY“. Einzelheft
– außerhalb des Abonnements – 8,60
Euro, im persönlichen Abonnement jäh-
rlich 87 Euro zuzüglich Versandkosten;
ermäßigter Preis für Schüler, Studen-
ten und Auszubildende (nur gegen Vor-
lage der Bescheinigung) jährlich 67,10
Euro zuzüglich Versandkosten, inkl. 7%
MWSt. Ausland sowie Firmenabonne-
ments (Staffelpreisliste nach Anzahl) auf
Anfrage. Bezug durch den Buchhandel
und den Verlag. Das Abonnement ver-
längert sich jeweils um ein weiteres Jahr,
falls nicht 8 Wochen vor Ende des Be-
zugsjahres Kündigung erfolgt.
Erfüllungsort ist Heidelberg. Mitglieder
des VDC sowie des VBTA erhalten CLB
zu Sonderkonditionen.

Anzeigenpreisliste:
Nr. 42 vom 1.1.2002.

Bei Nichterscheinen durch Streiks o. Stö-
rung durch höhere Gewalt besteht kein
Anspruch auf Lieferung.

Die Zeitschrift und alle in ihr enthalte-
nen einzelnen Beiträge und Abbildungen
sind urheberrechtlich geschützt. Jede
Verwertung außerhalb der engen Gren-
zen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne
Zustimmung des Verlags unzulässig
und strafbar. Das gilt insbesondere für
Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mi-
kroverfilmungen und die Einspeicherung
und Verarbeitung in elektronischen Sys-
temen.

Für die Rückgabe unverlangt eingesand-
ter Buchbesprechungsexemplare kann
keinerlei Gewähr übernommen werden.

ISSN 0943-6677

vbta

NACHRICHTEN & NOTIZEN

Freudenberg & Co., die Führungsgesellschaft der gleichnamigen Unternehmensgruppe in Weinheim, hat den amerikanischen Hersteller von Trennmitteln, Chem-Trend, Howell, Michigan/USA, erworben. Damit stärkt Freudenberg sein Geschäftsfeld Spezialitäten und fasst Klüber Lubrication, München, und ihre Tochtergesellschaften mit Chem-Trend zu der neuen Geschäftsgruppe „Freudenberg Chemical Specialities“ mit Sitz in München zusammen. Unter diesem Dach werden Klüber Lubrication, Chem-Trend und OKS weiter als selbstständige Unternehmen auf ihren Märkten tätig sein.

Der Anlagenbauer Messer AGS, ein Unternehmen der Messer Gruppe, verkauft eine Luftzerlegungsanlage für 26 Millionen Euro an den führenden türkischen Eisen- und Stahlproduzenten Isdemir. Die energiesparende Anlage wird ab Herbst 2005 Sauerstoff, Stickstoff und Argon erzeugen.

Die B. Braun Biotech International GmbH (BBI), eine Gesellschaft des Sartorius Konzerns, tritt ab März 2004 unter dem neuen Firmen- und Markennamen Sartorius BBI Systems GmbH auf. Auch die in den USA ansässige B. Braun Biotech Inc. sowie die italienische BBItech@MEDIT s.r.l. firmieren künftig unter Sartorius BBI Systems Inc. bzw. Sartorius BBI Systems s.r.l..

Die BASF hat Anfang März 2004 das amerikanische Unternehmen Foam Enterprises, Inc, mit Sitz in Minneapolis, Minnesota, übernommen. Foam Enterprises (FEI) mit insgesamt 80 Mitarbeitern stellt Hartschaumstoffe aus Polyurethan her, die unter anderem für die Dach- und Wandisolierung, Tiefkühlräume, Sanitäranwendungen und den Bootsbau genutzt werden.

Michell Instruments, der führende Hersteller von Feuchtemessgeräten, ist nun auch in China aktiv. Von dieser Niederlassung aus wird nicht nur der chinesische Markt, sondern der gesamte asiatische Raum betreut. Frank Dutton wird die Geschäfte in Shanghai leiten.

Die Degussa AG gab bekannt, ein neues Projekthaus namens ProFerm in Hanau zu starten, um das Potenzial biotechnologischer Produktionsverfahren verstärkt zu nutzen. Degussa will in den nächsten drei Jahren rund 20 Millionen Euro investieren.

Die betapharm Arzneimittel GmbH ist von Europas führendem Finanzinvestor 3i übernommen worden. Mit seit Jahren überdurchschnittlichem Wachstum ist betapharm eines der am schnellsten expandierenden Generikaunternehmen in Deutschland. Ziel des neuen Eigentümers ist es, betapharm innerhalb der nächsten vier bis fünf Jahre in die Spitzengruppe der deutschen Generikaunternehmen zu führen und internationale Kooperationen einzugehen.

Die MWG Biotech AG in Ebersberg hat ihre Aktienstruktur verändert. Die FM Fund Management Limited, George Town Grand Cayman/Cayman Islands hat ihren Anteil über die meldepflichtige fünf Prozent-Schwelle auf 6,76 Prozent erhöht.

Kooperation zwischen Pharmafirma und Universitäts-Chemielabor

Neuer Wirkstoff gegen Erbrechen bei Chemotherapie

Manche Krebspatienten wissen es aus eigener Erfahrung: Eine Chemotherapie kann heftige Übelkeit und Erbrechen nach sich ziehen. Zwar gibt es gegen diese Nebenwirkung Medikamente, doch ist deren Erfolg nicht immer ausreichend. Die britische Firma Amedis Pharmaceuticals aus Cambridge hat nun einen neuen Wirkstoff gegen Erbrechen vorgestellt. Synthetisiert wurde er in den Chemielabors der Universität Würzburg.

Reinhold Tacke, Inhaber des Lehrstuhls für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, hat sich auf die Silicium-Chemie spezialisiert. Er experimentiert mit organischen Molekülen, bei denen er einzelne Kohlenstoff- durch Silicium-Atome ersetzt. Anschließend prüfen die Chemiker in Kooperation mit Pharmakologen, wie sich die Eigenschaften der Moleküle durch den Tausch verändert haben. Der neue Wirkstoff namens SI-162 hat weniger Nebenwirkungen und ist gegen Übelkeit und Erbrechen nach Chemotherapien und operativen Eingriffen geeignet. Nun steht

die Erprobung an Patienten im Rahmen von klinischen Studien an.

Nach Darstellung von Amedis können zurzeit 30 Prozent der Fälle von akutem Erbrechen (innerhalb von 24 Stunden nach der Chemotherapie) nicht ausreichend behandelt werden. Beim verzögerten Erbrechen, das erst bis zu 144 Stunden nach der Chemotherapie einsetzt, sei es noch schlechter um wirksame Therapiemöglichkeiten bestellt.

In der Würzburger Chemie ist man stolz auf das Erreichte. „Schließlich werden Arzneistoffkandidaten für klinische Entwicklungen in der Regel nicht in Universitätslabors erzeugt, sondern in der Pharma-Industrie“, so Tacke. Amedis-Geschäftsführer John Montana: „SI-162 ist nur der erste aus einer Reihe von siliciumhaltigen Wirkstoffen, die noch aus unserer Firma hervorgehen werden.“

Amedis Pharmaceuticals wurde vor drei Jahren gegründet und beschäftigt sich ausschließlich mit der Entwicklung von neuen Arzneimitteln auf Silicium-Basis. Tackes Gruppe ist der wichtigste Kooperationspartner des Unternehmens.

Arbeitssicherheit deutlich verbessert

Modellversuch bei Degussa

Die Degussa AG hat die Arbeitssicherheit im vergangenen Jahr in Bezug auf die wichtigsten Kennzahlen „Unfallhäufigkeit“ und „Unfallschwere“ weiter deutlich verbessert.

Die Anzahl der Unfälle verringerte sich konzernweit um 34 Prozent auf 4,2 Unfälle pro eine Million Arbeitsstunden (2002: 6,4 Unfälle). Die Unfallschwere sank um 14 Prozent auf 485 Ausfallstunden pro eine Million Arbeitsstunden (2002:

565 Ausfallstunden). Damit wurden beide Kennzahlen innerhalb von zwei Jahren fast halbiert.

In Zusammenarbeit mit Arbeitsmedizinern und -psychologen von der Universität Dortmund wurde ein Modell entwickelt und im Werk Kalscheuren bei Köln als Pilotprojekt erprobt. Es setzt auf die Eigenverantwortlichkeit der Mitarbeiter, und schärft das Bewusstsein aller Unternehmensangehörigen für sicheres Verhalten am Arbeitsplatz.

Leibniz-Institut-Ausgründung: Evico GmbH Geschäfte mit HT-Supraleitern

Drei Wissenschaftler des Leibniz Institutes für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) gründen das Unternehmen Evico GmbH, um neue Technologien erfolgreich umzusetzen. Als Physiker haben sie sich auf den Gebieten der Supraleitung und der Materialforschung einen Namen gemacht. Supraleitende Drähte, massive supraleitende Keramiken und supraleitende Magnetlager sind das Produktportfolio des jungen Unternehmens.

Supraleitende Materialien erlauben verlustfreien Stromtransport. Damit kann nicht nur in erheblichem Umfang Energie eingespart werden, sondern Motoren, Generatoren und viele weitere elektrische Anlagen können auch deutlich kleiner und leichter konstruiert werden. Diese revolutionäre Technik könnte schrittweise herkömmliche Kupferleiter ersetzen und damit einen Milliardenmarkt erobern.

Der Direktor des Instituts für Metallische Werkstoffe im IFW, Prof. Ludwig Schultz, Mitgründer

von Evico, sieht insbesondere in der in seinem Institut entwickelten reibungsfreien Magnetlagerung Potenzial für Anwendungen in den Reinräumen der Chiphersteller.

Wie der kaufmännische Direktor des IFW, Rolf Pfrengle, erläutert, wird durch diese Mitarbeiterausgründung konsequent der Transfer von Forschungs- und Entwicklungsergebnissen aus dem bundesweit zweitgrößten Leibniz-Institut in marktfähige Technologien und Produkte gefördert. Auf dem Gebiet der supraleitenden Materialien ist im IFW inzwischen ein Forschungsstand erreicht worden, der aufgrund seiner Anwendungsnähe nun durch die Evico GmbH wirtschaftlich umgesetzt wird. Das Konzept sieht eine strategische Partnerschaft zwischen der neuen Firma und dem IFW vor. Hierfür werden den Firmengründern Prof. Schultz, Dr. Holzapfel und Dr. Oliver de Haas im Rahmen eines Kooperationsvertrages Nutzungsrechte an Patenten des IFW im Bereich der Supraleitung zu marktgerechten Konditionen eingeräumt.

Cognis Im- und Export-IT

In nur zwei Monaten hat die Novasoft AG, Heidelberg, das gesamte Modul Compliance Management der neuen SAP-Außenhandelslösung Global Trade Services (GTS) bei Cognis eingesetzt.

Im Rahmen der Komplettführung von SAP bei der Cognis GmbH & Co. KG integrierten die IT-Berater aus Heidelberg zusätzlich das SAP-Modul Environment, Health & Safety (EH&S) sowie die Transportlösungen aus dem Logistics Execution System (LES).

Cognis hatte zunächst auch nach der Ablösung von der Henkel KGaA im Jahre 1999 auf deren IT-Plattform weitergearbeitet, bevor man sich für die Einführung eines eigenständigen Systems entschied.

Mit Hilfe der neuen Außenhandelslösung ist das international tätige Spezialchemieunternehmen jetzt in der Lage, alle Import- und Exportprozesse unter Einbeziehung aktuellster Zoll- und Gefahrgutbestimmungen sicher und effektiv abzuwickeln.

Intercell AG: Schottland-Bio

Die Intercell AG, Wien, akquirierte jetzt eine biotechnologische Produktionsanlage in Livingston, Schottland.

Die Wiener Firma wird diese Produktionskapazitäten zur Entwicklung ihres Impfstoffes gegen japanische Enzephalitis und für bakterielle Impfstoffe aus eigener Entwicklung nutzen.

Die moderne Anlage mit einer Fläche von 3000 Quadratmetern gehörte früher Excell Biotech, wurde über vier Jahre aufgebaut und erst kürzlich voll in Betrieb genommen. Sie entspricht nach Firmenangaben dem GMP-Standard.

Distribution Network for Gas Generators

In House Gas, the Killlearn-based gas generators company, has recently expanded its operations to include a new office and applications laboratory in the USA. Graham Sinclair, MD of In House Gas, explained: "More and more companies are realising the cost benefits of replacing outdated bottle-based systems with integrated gas generators. In addition to the new US office, we have recently expanded our network of distributors and now have agents in Canada, Norway, Sweden, India, Holland and South Korea. Closer to home, we have also become the preferred UK suppliers of gas generators to several large pharmaceutical companies."



BASF AG Hans Dieter Pötsch (53), Mitglied des Vorstands der Volkswagen AG, ist neues Mitglied des Aufsichtsrats der BASF Aktiengesellschaft. Die Neubestellung war durch den Tod des Aufsichtsratsmitglieds Helmut Werner erforderlich geworden.

BAYER HEALTHCARE Arthur J. Higgins (48), derzeit Chairman und CEO des amerikanischen biopharmazeutischen Unternehmens Enzon, wird neuer Vorsitzender des Executive Committee von Bayer HealthCare. Der Brite tritt die Nachfolge von Rolf Classon an, der in den Ruhestand geht.

BAYER AG Der Vorstand des Leverkusener Unternehmens hat jetzt **Matthias Zachert** (36), zur Zeit für Finanzen zuständiges Mitglied im Vorstand der Kamps AG, zum designierten Finanzvorstand von NewCo bestellt.



Higgins



Zachert

Ehrungen

Die Nachwuchsgruppenleiterin am Biotechnologisch-Biomedizinischen Zentrum **Dr. Andrea Sinz** wird mit dem diesjährigen **Mattauch-Herzog-Preis** der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie ausgezeichnet. Die Preisverleihung findet anlässlich der Jahrestagung der Gesellschaft am in Leipzig statt. Dr. Sinz arbeitet daran, Methoden zur Untersuchung dreidimensionaler Proteinstrukturen zu entwickeln, die auf chemischem Cross-Linking und hochauflösender Massenspektrometrie basieren.

Produktverbesserung in der Industrie

Das Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit LBF lobt zum zweiten Mal seinen Ernst-Gassner-Preis aus. Fachleute der Betriebsfestigkeit können Kandidaten aus dem aktiven Berufsleben vorschlagen, deren hervorragende wissenschaftlich-technische Leistungen den Leichtbau optimieren und die Lebensdauer industrieller Produkte verbessern. Einreichungsschluss ist der **1. Mai 2004**. Die Bekanntmachung des Preisträgers erfolgt in Publikationen des Vereins Deutscher Ingenieure VDI, Düsseldorf, über Pressemitteilungen der Fraunhofer-Gesellschaft und in weiteren wissenschaftlichen Zeitschriften. Der Preis wird auf der Tagung „Berechnung und Simulation im Fahrzeugbau“ des Vereins Deutscher Ingenieure VDI, 29. und 30. September 2004 in Würzburg verliehen. Bewerbungsunterlagen können bei der Pressestelle des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit LBF, 64205 Darmstadt, Postfach 10 05 45, E-Mail: info@lbf.fraunhofer.de, angefordert werden.

Gleichberechtigung

Die Promovierenden-Initiative (PI) ist ein Netzwerk von Promovierenden der Begabtenförderwerke in Deutschland. Die PI vertritt die Interessen der Promovierenden bei den entsprechenden Institutionen und Entscheidungsträgern. Ab sofort kann dem wissenschaftlichen Nachwuchs mit Kindern bis 12 Jahren von den Begabtenförderwerken wieder ein Elternjahr gewährt werden. Zusätzlich wurde eine von der PI ebenfalls geforderte Gleichstellung von Müttern und Vätern erreicht, da die Möglichkeit eines Elternjahres ab sofort auch für nicht allein erziehende Väter eingeräumt wird. Weitere Informationen bei Promovierenden-Initiative an der TU Dresden, Tel 0351 463 35311, Friederike Graubner, Rene Krempkow und unter www.promovierenden-initiative.de

Kleine und mittlere Unternehmen

Unter der Schirmherrschaft des hessischen Wirtschaftsministers Dr. Alois Rhiel schreiben die MBG H Mittelständische Beteiligungsgesellschaft Hessen mbH und die TSH TechnologieStiftung Hessen GmbH den Hessischen Innovationspreis 2004 aus. Schwerpunkte sind Nanotechnologie, Makrosystemtechnologie, Material- und Oberflächentechnologie, neue Werkstoffe und optische Technologien. Der Preis zeichnet kleine und mittlere Unternehmen aus, deren neu entwickelte Produkte oder Verfahren unmittelbar vor oder in der Markteinführung stehen. Die Preise eins bis drei sind mit 15 000, 10 000 und 5 000 Euro dotiert. Daneben werden von den hessischen Kreditinstituten zehn Sonderpreise für junge Unternehmen in Form eines Management-Strategieseminars verliehen. Bewerben können sich Unternehmen aus Hessen mit einem Umsatz von maximal 40 Millionen Euro oder weniger als 250 Beschäftigten bis zum **30. Juni 2004**. Die Gewinner werden vom hessischen Wirtschaftsminister Dr. Rhiel im Rahmen einer Prämierungsveranstaltung im November 2004 in Frankfurt ausgezeichnet. Weitere Informationen unter: www.innovationspreis-hessen.de und Tel 069 13 38 50 41.

Biotechnik-Preis

Die Deutsche Messe AG schreibt den mit 40 000 Euro dotierten „European Biotechnika Award 2004“ aus. Er richtet sich an kleine und mittelständische Unternehmen der Biotechnologie und Life Sciences, die sich durch innovative Produkte und Services sowie damit verknüpfte Konzepte und Geschäftsideen auszeichnen. Bewerbungsschluss ist der **1. Juni 2004**. Der Gewinner wird im Rahmen des Biotechnica Business Forum im September 2004 in Berlin vorgestellt. Weitere Informationen unter www.biotechnica-award.de.

Diabetes-Artikel

Wer einen Artikel zum Thema Diabetes plant oder erst kürzlich etwas darüber veröffentlicht hat, kann sich für den mit 10 000 Euro dotierten „Media Prize 2004“ von Novo Nordisk bewerben. Angesprochen sind alle Vertreter der Publikumspressen, ob Tageszeitungen, Frauenzeitschriften oder Apothekenkundenmagazine. Der Artikel muss in einem Publikumsmedium (Laienpresse) veröffentlicht sein und darf ausschließlich in gedruckter Form vorliegen. Der Erscheinungstermin muss zwischen 1. Juli 2003 und 30. April 2004 liegen. Einsendeschluss ist der **30. April 2004**. Der nationale Gewinner wird Anfang Juni, der internationale Sieger im September 2004 bekannt gegeben. Senden Sie eine Kopie Ihres Artikels unter Angabe von Titel, Erscheinungstermin und Ihrer Adresse an: Novo Nordisk Pharma GmbH, Anette Weiskircher, Brucknerstraße 1, 55127 Mainz. Informationen unter <http://www.presseportal.de/story.htx?nr=531279>

Journalistenpreis

Die Deutsche Mathematiker Vereinigung vergibt 2004 zusätzlich zu ihrem mit 4000 Euro dotierten Medienpreis erstmals einen mit 1000 Euro dotierten Journalistenpreis für ein journalistisches Einzelwerk, das in besonderer Weise das Ansehen der Mathematik in der Öffentlichkeit fördert. Ausgezeichnet werden können im deutschen Sprachraum erschienene Beiträge, unabhängig von ihrem Erscheinungsmedium (Fernsehen, Rundfunk, Print), sofern dieses eine angemessene Verbreitung hat; Erscheinungszeitraum: 1.8.2002 bis 31.07.2004. Bewerbungen bis zum **31.7.2004** an Prof. Dr. Peter Gritzmann, Technische Universität München, 80290 München, gritzmann@ma.tum.de. Informationen unter www.mathematik.uni-bielefeld.de/DMV/

Jugend-Arbeitsschutz

Die Fachvereinigung Arbeitssicherheit e.V. (FASI) hat den Jugend-Arbeitsschutzpreis unter dem Dach des Deutschen Arbeitsschutzpreises ausgeschrieben. Belohnt werden Arbeiten von Jugendlichen, die auf innovative und praxisorientierte Weise die Sicherheit und den Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz verbessern. Teilnehmen können Jugendliche unter 25 Jahren aus Betrieben und Berufsschulen, die von einem Paten (Ausbildungsträger) gefördert und unterstützt werden. Die Auszeichnung besteht aus drei Preisen, die mit 3000, 2000 und 1000 Euro dotiert sind. Einsendeschluss ist der **31. Mai 2004**. Die Preisverleihung findet am 13. Oktober 2004 im Rahmen des Kongresses „Arbeitsschutz aktuell“ in Wiesbaden statt. Informationen unter www.fasi.de.

Ausgegrenzt. Heute ich, morgen Du.

Die BDG-Gruppe Südwest schreibt in Zusammenarbeit mit den BDG-Gruppen Rheinland-Pfalz und Ostwestfalen-Lippe einen Plakatwettbewerb aus. Die Veranstalter möchten die Bedeutung von Design als Stilmittel zur visuellen Kommunikation unterstreichen. Mit dem Wettbewerb sollen Gestalter, Agenturen und Unternehmen im deutschsprachigen Raum angesprochen werden, um zu gesellschaftlichen und politischen Problemthemen wie beispielsweise Behinderte, Kranke, Mobbingopfer, Gewaltopfer, insolvente Geschäftsleute, Sonderlinge, Aidskranke, Machtlose, auch Familienmitglieder und viele mehr, Stellung zu beziehen. Die Arbeiten können bis zum **15. April 2004** an den Bund Deutscher Grafik-Designer BDG-Gruppe Südwest e.V., Lehrstraße 2, 72401 Haigerloch gesandt werden. Weitere wichtige Informationen unter www.plakatwettbewerb.de.

Absatzförderungsprojekt des BMWA

Gefördert und initiiert durch das Bundeswirtschaftsministerium (www.bmwi.de) sollen klein- und mittelständische Unternehmen aus den neuen Bundesländern Möglichkeiten aufgezeichnet bekommen, den Absatzmarkt Südtalien zu erkunden und in persönlichen Gesprächen mit italienischen Unternehmensvertretern zusammen zu kommen. Begleitet durch den Mandatar des BMWA, der Kieler Gesellschaft für Aussenwirtschaft, Marketing- und Design GmbH gepa2 werden die ostdeutschen Unternehmen betreut und in die Maßnahme eingegliedert. Auskünfte unter www.gepa2.de oder Tel 0431 94040.

Schüler machen Software

Die Klaus Tschira Stiftung ruft junge Leute auf, sich um den Jugendsoftwarepreis 2004 zu bewerben. Teilnehmen können alle Schüler in Deutschland, Österreich und der Schweiz von der ersten Klasse bis zum Abitur. Einsendeschluss für die Bewerbungen ist der **12. September 2004**. Als Preise werden leistungsfähige Laptops, PDAs, spannende Klassenausflüge und hochwertige Software vergeben. Die Stiftung unterstützt die Preisträger bei der Verbreitung ihres Programmes. Eingereicht werden können interaktive Multimedia-Programme, die Wissen besonders anschaulich und dadurch unterhaltsam vermitteln, sowie Software mit Simulationen von naturwissenschaftlichen, mathematischen oder informatiknahen Phänomenen und Experimenten. Fragen an Renate Ries, Klaus Tschira Stiftung gGmbH, Villa Bosch, Schloss-Wolfsbrunnengasse 33, 69118 Heidelberg, Tel +49 6221 533 214; Fax +49 6221 533 198; e-mail: renate.ries@kts.villa-bosch.de. Informationen unter www.jugendsoftwarepreis.de.

Bestimmung relevanter Arzneimittelwirkstoffe in Gewässern

Rolf Reupert und Gisela Brausen

Der Bund-Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) hat im Auftrag der Umweltministerkonferenz im Zeitraum von Sept. 2000 bis Aug. 2001 ein bundesweit abgestimmtes Untersuchungsprogramm zum Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächen- und Grundwässern, sowie Zu- und Abläufe von Kläranlagen durchgeführt. Den Untersuchungen lag eine Stoffauswahl von über 40 Verbindungen aus verschiedenen Indikationsgruppen zu Grunde. Aus chemischer Sicht handelte es sich dabei um eine sehr heterogene Stoffauswahl, die zum damaligen Zeitpunkt nur durch die Anwendung verschiedener Verfahren analytisch abgedeckt werden konnte. Häufig wurden saure Wirksubstanzen getrennt von neutralen und basischen untersucht und jeweils eigene Verfahren kamen auch für die Bestimmung von Betablockern, Antibiotika und Röntgenkontrastmitteln zur Anwendung. [1,2]

Wie aufgrund der Datenlage zu erwarten war, gibt der Abschlussbericht zum Untersuchungsprogramm unter Berücksichtigung der Ziele der europäischen Wasserrahmenrichtlinie die Handlungsempfehlung aus, häufig vorkommende Arzneimittelwirkstoffe in die Überwachungsprogramme für Grund- und Oberflächenwasser einzubeziehen. Für die Untersuchung von Oberflächenwasser werden folgende Stoffe als relevant aufgeführt: Bezafibrat, Clofibrinsäure, Fenofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen, Phenazon, Propyphenazon, Carbamazepin, Sotalol, Bisoprolol, Metoprolol, Clarithromycin, Roxithromycin, Erythromycin, Trime-

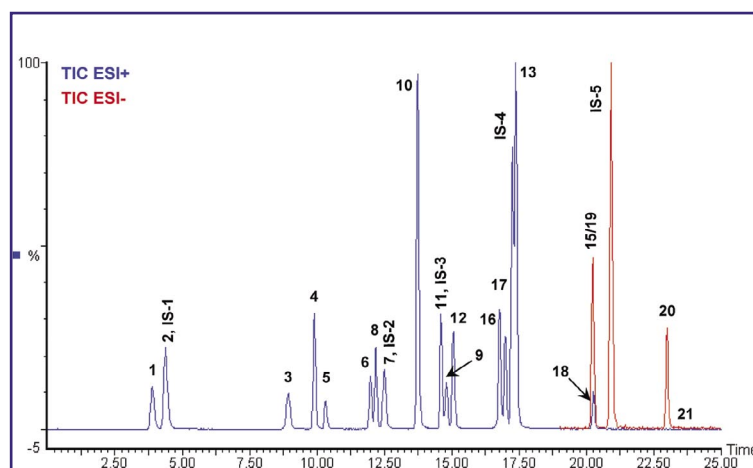
thoprim, Sulfamethoxazol, Sulfamethazin, Iopamidol, Iopromid, Iomeprol, Amidotrizoesäure.

Um die aus chemisch-analytischer Sicht nach wie vor sehr unterschiedlichen Stoffe mit einem vertretbaren Aufwand in die Gewässerüberwachung einbeziehen zu können, wurde im Landesumweltamt NRW ein Multiverfahren mittels HPLC-MS/MS entwickelt. Bis auf die Röntgenkontrastmittel, die wegen ihrer hohen Polarität weiterhin ein spezielles Analysenverfahren erfordern, können hiermit alle vorgenannten Stoffe und weitere Wirkstoffe in einem Analysengang erfasst werden. [3]

1. Geräte und Chemikalien

Glasfaserfilter, GF 8 (Fa. Schleicher & Schüll); AutoTrace Workstation, TurboVap LV (beide Fa. Zymark); 4 mm-Einmalfilter, 0,45 µm reg. Cellulose (Fa. Sartorius); SPE-Kartuschen, Isolute ENV+ 100 mg/3 ml (Fa. Separtis); Purelab Plus/TCA Plus (Fa. USF Deutschland GmbH); HPLC-Gerät bestehend aus binärer Pumpe, Probenaufgeber, Säulenthermostat, Vakuumentgaser (alle Serie 1100, Fa. Agilent Technologies); HPLC-Säule Synergi 4 µ Hydro-RP, 150 mm x 2 mm (Fa. Phenomenex); TripleQuad-Massenspektrometer mit Elektrosprayinterface (Quattro Micro, Fa. Waters).

Abbildung 1: Trennung in Gegenwart von Ameisensäure bei pH 2,9 (Probe: 10 µl Standard (Bi = 50 ng/ml); Säule: Synergi 4 µ Hydro-RP 80A (150 x 2.0 mm); Eluent A: 0,1 V % Ameisensäure/Wasser; Eluent B: 0,1 V % Ameisensäure/Acetonitril; Gradient: linear von 13 % nach 80 % B in 20 min; 80 % nach 95 % B in 5 min; Fluss: 0,2 ml/min; Temperatur: 30 °C; Peaknummern siehe Tabelle).



Die Autoren

Rolf Reupert und Gisela Brausen sind Mitarbeiter in der Abteilung Zentrallabor und Emissionsmessungen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen in Essen, Standort Düsseldorf.

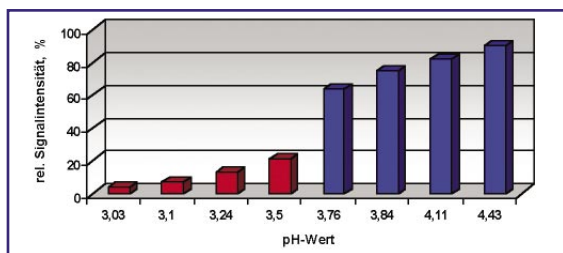


Abbildung 2: Signalintensität für Ibuprofen (M-H) in Abhängigkeit vom pH-Wert

(Eluent: Acetonitril-Wasser 1+1 mit 0,1 V %, 0,05 V %, 0,025 V % bzw. 0,01 V % Säure. Rote Säulen: mit Zusatz von Ameisensäure, blaue Säulen: mit Zusatz von Essigsäure; Intensitäten bezogen auf die Intensität des Signals bei der säurefreien Mischung).

2. Reagenzien

Acetonitril HPLC (Fa. Promochem); Ammoniumacetat z. HPLC (Fa. Baker); Ammoniakwasser (25 %), Essigsäure Suprapur, Bisoprolol (alle Fa. Merck); Atenolol (98 %), Sotalol (98 %), Nadolol (99 %), Sulfamethazin (99 %), Phenazon (98 %), Metoprolol-Tartratsalz (99 %), Sulfamethoxazol (99 %), Propranolol Hydrochlorid (99 %), Carbamazepin (99 %), Clofibrinsäure (97 %), Naproxen (98 %), Bezafibrat (99 %), Diclofenac Natrium (98 %), Ibuprofen (99 %) (alle Fa. Sigma Aldrich); Sulfadiazin (> 99 %), Trimethoprim (> 99 %), Erythromycin (> 99 %), Clarithromycin (< 99 %), Roxithromycin (96%) (alle Fa. Promochem); Sotalol d6 (90 %), Phenazon d3 (99,8 %), Carbamazepin d10 (99,4 %), Propranolol d7 (97%), Mecoprop d3 (99 %) (alle Fa. Ehrenstorfer)

3. Durchführung des Verfahrens

3.1 Probenvorbereitung

Bei dem Verfahren wird die Wasserprobe mit Kontrollsubstanzen (Sotalol d6, Phenazon d3, Propranolol d7, Carbamazepin d10 und Mecoprop d3) dotiert, auf pH 5-6 eingestellt und anschließend über Glasfaser filtriert. Die Anreicherung und Isolierung der Stoffe erfolgt durch Festphasenextraktion (Isolute ENV +, 100 mg) aus 250 ml Probe. Der pH-Wert muss unbedingt eingehalten werden, da oberhalb von pH 6 Durchbruch von Clofibrinsäure und unterhalb von pH 5 Durchbruch der polaren Betablocker Atenolol und Sotalol einsetzt. Weitaus problematischer als die Anreicherung der Stoffe, die alternativ auch an anderen klassischen Polymerphasen durchgeführt werden kann, erwies sich die Elution der Stoffe von der Festphase. In Verbindung mit Isolute ENV + ergaben sich die höchsten Wiederfindungen bei Elution von der trockenen Festphase mit einem Gemisch von Methanol und Ethylacetat im Verhältnis 1:1 in Gegenwart von 0,1 V % Ammoniak. Dabei zeigte es sich als not-

wendig, die Elution in zwei Schritten, zunächst mit 2 ml und dann mit 1 ml der vorgenannten Mischung durchzuführen. Die Trocknung der Extraktionssäulen mit Stickstoff sollte dabei so optimiert sein, dass das Sorbens eine gewisse Restfeuchte behält, da ein zu hoher Trocknungsgrad sich nachteilig auf die Elution auswirken kann. Das gesamte Eluat wird im Stickstoffstrom zur Trockene gebracht und der Rückstand in 1 ml einer Mischung von Wasser mit Acetonitril im Verhältnis von 9:1 aufgenommen. Der Extrakt wird vor der Analyse über ein 0,45 µm-Einmalfilter filtriert.

3.2 Chromatographische Trennung

Eine weitgehend vollständige chromatographische Trennung der Wirkstoffe kann unter Verwendung hydrophober Phasen mit polarem Endcapping durch Gradientenelution mit Acetonitril-Wasser in Gegenwart einer 0,1 % igen Ameisensäure erhalten werden (Abbildung 1). Unter diesen Bedingungen liegen die sauren Wirksubstanzen undissoziiert vor und eluieren alle deutlich nach den neutralen und basischen Stoffen. Letztere könnten damit im ersten Teil der Chromatographie im positiven Modus und die sauren Wirkstoffe anschließend im negativen Modus nachgewiesen werden. Bei dem pH-Wert von etwa 2,9 konnte jedoch keine ausreichende Empfindlichkeit für die sauren Stoffe erzielt werden, so dass es erforderlich war, die Chromatographie bei höheren pH-Werten durchzuführen, womit gleichzeitig aber auf die Trennung der positiv - von den negativ detektierbaren Stoffen verzichtet werden musste (Abbildungen 2 und 3).

3.3 Detektion und Quantifizierung

Die zu bestimmenden Wirksubstanzen enthalten meist Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bieten damit gute Voraussetzungen für die Elektrosprayionisierung (ESI). Die Detektion erfolgt im MRM-Modus (Multi Reaction Monitoring), wobei als Vorläuferion ausschließlich das Quasi-Molekülion gesetzt wird. Die neutralen und basischen Verbindungen werden als positiv geladene ($M+H^+$) und die sauren Stoffe als negativ geladene Ionen ($M-H$) nachgewiesen. Für

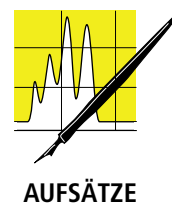
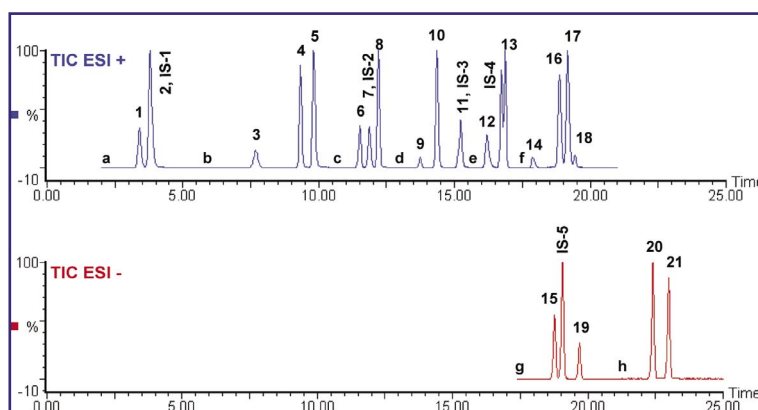


Abbildung 3: Optimierte HPLC-Trennung (Probe: 10 µl Standard (Bi = 50 ng/ml); Säule: Synergi 4 µ Hydro-RP 80 A (150 x 2 mm); Eluent A: 0,1 V % Essigsäure/1 mmol Ammoniumacetat/Wasser; Eluent B: 0,1 V % Essigsäure/Acetonitril; Gradient: linear von 12 V % nach 95 V % B in 25 min; Fluss: 0,2 ml/min; Temperatur: 40°C Peaknummern und Detektionsbedingungen siehe Tabelle).



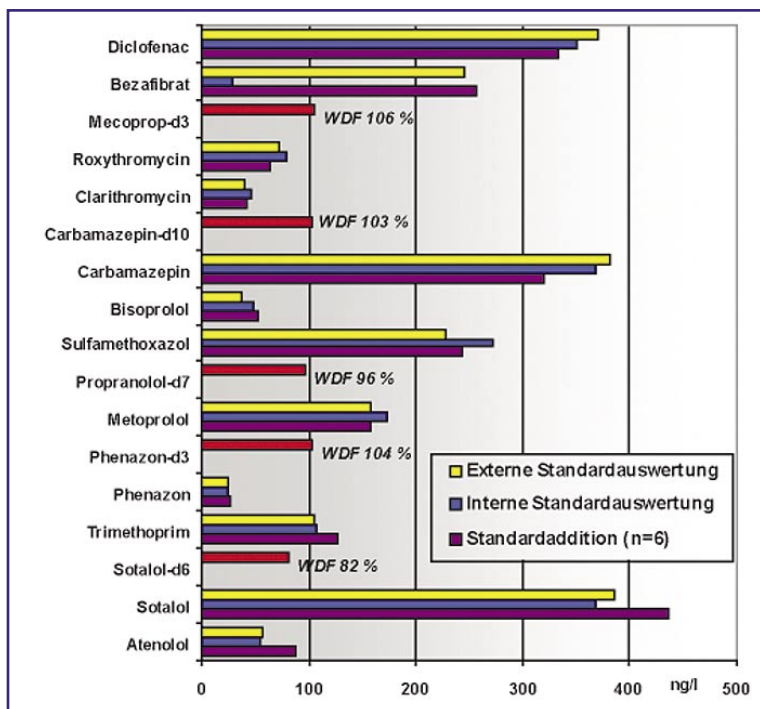


Abbildung 4: Untersuchungen zum Einfluss der Matrix Probe: Wupper

Bezafibrat und Diclofenac ergeben sich beide Möglichkeiten, da die Moleküle neben der Carbonylgruppe einen protonierbaren Stickstoff enthalten. Wegen der jeweils höheren Empfindlichkeit wird Bezafibrat im positiven und Diclofenac im negativen Modus nachgewiesen. Soweit weitere geeignete Fragmente erhalten wurden, werden jeweils 2 Massenübergänge ausgewertet (Tabelle).

Um optimale Messzeiten für den einzelnen Massenübergang zu erhalten, wird die Detektion in 8 Zeitfenstern aufgeteilt, so dass auch in dem Bereich der Chromatographie, in dem positive und negative Ionen simultan gemessen werden müssen, eine ausreichende Anzahl von Datenpunkten für die Quantifizierung erhalten wird. Unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen setzt diese Arbeitsweise voraus, dass die Umschaltung vom positiven - auf den negativen Modus nicht mehr als 100 ms erfordert.

Die Quantifizierung der Zielsubstanzen erfolgt nach der Methode der externen Standardauswertung bezogen auf eine in den Messesequenzen jeweils aktuell erstellte Kalibrierung mit mindestens 5 Konzentrationsniveaus über den Arbeitsbereich von 10 ng/l bis 200 ng/l. Die untere Anwendungsgrenze des Verfahrens wird mit 10 ng/l angegeben, bei der das Signal/Rauschverhältnis aller Zielsubstanzen oberhalb von 10:1 liegt.

Das hauptsächliche Problem bei der Elektrosprayionisierung ist nach wie vor der Einfluss der Matrix auf die Ionisierung der Analyten. Dieser Einfluss kann zu Unterbefunden oder seltener auch zu Überbestimmungen führen und nimmt normalerweise mit zunehmender Retention der Stoffe ab. Anhand vergleichender Untersuchungen zu den Ergebnissen der Standardaddition konnte nachgewiesen werden,

dass sich der Einfluss der Matrix bei den zu untersuchenden Oberflächenwässern in Grenzen hält und im Einzelfall über die Wiederfindungen der Kontrollsubstanzen bei der externen Standardauswertung abgeschätzt werden kann (Abbildung 4). Durch interne Standardauswertung kann der Einfluss der Matrix nur dann zuverlässig kompensiert werden, wenn jeweils C¹³-markierte oder gering deuterierte Verbindungen der Zielsubstanzen als interne Standards verwendet werden, die jedoch nur für wenige Wirkstoffe verfügbar sind.

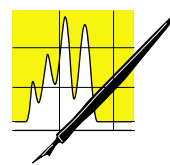
3.4 Kenndaten des Verfahrens

Die Korrelationskoeffizienten der linearen Analysenfunktionen liegen üblicherweise im Bereich von 0,998 bis 0,9999 und die relativen Verfahrensstandardabweichungen sind mit Werten bis maximal 5 % recht zufriedenstellend. Die Reproduzierbarkeit der Messung unter Standardbedingungen beträgt im Mittel $v = 5$ %. Das gilt sowohl für das niedrigste Konzentrationsniveau von 2,5 ng/ml, wie auch für die Kontrollläufe, die auf einem Niveau von 25 ng/ml in den Messesequenzen durchgeführt werden.

Die aus Trinkwasser bestimmten mittleren Wiederfindungen des Gesamtverfahrens liegen in einem Bereich von 79 % (Diclofenac) bis 110 % (Erythromycin) bei Standardabweichungen von 1,8 % bis 7,3 % (n=12). Die Wiederholstandardabweichung des Gesamtverfahrens wurde an einer mit 50 ng/l dotierten Oberflächenwasserprobe (Rhein) ermittelt. Für 6 parallele Analysen ergaben sich hierbei relative Standardabweichungen von 1 % (Carbamazepin) bis 8,2 % (Sulfamethazin). Deutlich höhere Streuungen wurden für Erythromycin erhalten, das sich bei den Versuchen zum Dehydrato-Erythromycin umlagerte. Abgesehen von Erythromycin/ Dehydratoerythromycin kann die Richtigkeit des Analyseergebnisses mit +/- 30 % angegeben werden.

Literatur

- [1] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt – Konzept für ein Untersuchungsprogramm, 1999. Hrsg.: Freie und Hansestadt Hamburg · Umweltbehörde · Amt für Umweltschutz · Umweltuntersuchungen im Auftrag des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC), www.blac-info.de
- [2] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Nov. 2003. Hrsg.: Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit · Umweltuntersuchungen im Auftrag des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC), www.blac-info.de
- [3] Reupert, Rolf u. Brausen, Gisela: Multiverfahren zur Bestimmung relevanter Arzneimittelwirkstoffe in Oberflächenwasser mittels HPLC-MS/MS. GIT Labor-Fachzeitschrift 9/2003 (900-904).



AUFSÄTZE

G	Peak Nr 1)	Wirksubstanz	Mode	Cone V	Massenübergänge			Dwell ms	
					Quantifizierung	CE eV	Qualifier		
a	1	Atenolol	ESI +	30	266.9 > 189.7	20	266,9 > 145,0	25	250
	2	Sotalol		20	273.2 > 212.9	20	273,2 > 133,3		
	IS-1	Sotalol d6		20	279,0 > 213,9	15	-		
b	3	Sulfadiazin	ESI +	25	251.0 > 156.1	15	-	25	250
	4	Nadolol		30	309.9 > 253.9	20	309,9 > 200,6		
	5	Trimethoprim		40	291.0 > 230.0	25	291.0 > 123,1		
c	6	Sulfamethazin	ESI +	30	279.0 > 185.9	20	279,0 > 156,1	20	150
	IS-2	Phenazon d3		35	192.0 > 149.5	25	-		
	7	Phenazon		35	188.8 > 104.0	25	-		
	8	Metoprolol		30	268.0 > 116.0	20	268,0 > 73,8		
d	9	Sulfamethoxazol	ESI +	30	253.8 > 155.9	15	253,8 > 92,0	25	150
	10	Bisoprolol		30	326.0 > 116.0	20	326,0 > 74,0		
	11	Propranolol		30	260.0 > 116.0	20	260,0 > 182,6		
	IS-3	Propranolol d7		30	267,2 > 116,4	20	-		
e	12	Erythromycin	ESI +	30	734.9 > 576.5	20	734,9 > 158,3	30	200
	IS-4	Carbamazepin d10		30	246.8 > 203.7	20	-		
	13	Carbamazepin		30	236.8 > 193.8	20	-		
f	14	Dehy-Erythromycin	ESI +	40	716.9 > 158.3	25	716,5 > 522,5	20	100
	16	Clarithromycin		35	748.8 > 590.4	20	748,8 > 158,2		
	17	Roxithromycin		35	837.9 > 679.3	20	837,9 > 158,2		
	18	Bezafibrat		30	361.6 > 315.9	15	361,6 > 139,0		
g	15	Clofibrinsäure	ESI -	20	212.7 > 126.9	15	-	15	100
	IS-5	Mecoprop d3		20	216.0 > 143.9	15	-		
	19	Naproxen		20	229.0 > 185.1	7	229,0 > 170,0		
h	20	Diclofenac	ESI -	20	293.7 > 249.9	10	293,7 > 213,9	20	300
	21	Ibuprofen		20	205.0 > 161.1	7	-		

Geräteeinstellung: Ionisierung: Elektrospray Ionisierung (ESI), Typ:MRM; Kapillarspannung: 2,8 V; Extraktor: 2,0 V; RF Lens: 0 V; Quell-Temperatur: 100 °C; Cone Gas: 50 l N₂/h; Desolvation Temperatur: 150 °C; Desolvation Gas: 800 l N₂/h; Auflösung LM1/HM1: 12,0, Ion Energy 1: 0,5, Entrance Kollisionszelle: -1; Exit Kollisionszelle: 2; Auflösung LM2/HM2: 10,0; Ion Energy 2: 2,0

1) Elutionsreihenfolge

Tabelle: Detektionsbedingungen

CLB jetzt abonnieren und doppelt profitieren!

Spaß am Lernen ungeachtet „trockenen Stoffs“ – diesem Anspruch wird das neueste Produkt aus dem Hause MediaNorm gerecht (siehe dazu auch die Anzeige auf der hinteren Umschlagseite). Das halleseche Unternehmen hat gemeinsam mit Umweltanalytik-Experten eine interaktive Lehr- und Lernsoftware zu vier genormten Verfahren der Wasseranalytik entwickelt. Dabei handelt es sich um

- den CSB-Küvettest nach DIN ISO 15705,
- die TOC-/DOC-Bestimmung nach DIN EN 1484,
- die SAK-Bestimmung nach dem aktuellen Norm-Entwurf zur DIN 38404-3 und
- die Bestimmung des Sulfid-Index nach dem aktuellen Norm-Entwurf zur DIN 38409-29.

Mit dieser Software sind sowohl die innerbetriebliche Schulung des Laborpersonals als auch die Aus- und Weiterbildung von Studierenden und Auszubildenden auf dem Gebiet der chemischen Analytik möglich. Die verwendete Menüstruktur ist leicht verständlich konzipiert. Die Programme eignen sich zum Selbststudium und auch als mediale Grundlage für Lehrveranstaltungen.

Neue persönliche Abonnenten der CLB erhalten eine der o.g. CD-ROMs nach Wahl kostenlos. Sogar alle vier erhält man für ein neues Firmenabonnement (Staffelpreisliste Firmenabos CLB im Internet unter www.clb.de).

With two-step Atomizer:

Direct Electrothermal Atomic Absorption Determination of Mercury in Drinking Water

Ilya L. Grinshtein, Yu.A. Vil'pan, A. A. Akatov, Sh. Gucher

A new method of direct electrothermal atomic absorption determination of Mercury in drinking water has been developed. The method is based on the using of two-step atomizer with a vaporizer purging (TSAVP) [1] operated in double vaporization mode [2].

The laboratory made TSAVP system has been installed at Perkin-Elmer 5000 atomic absorption spectrophotometer with Deuterium correction system. Water sample is introduced into the TSAVP vaporizer where it is dried and vaporized. The sample vapors are transported from the vaporizer to the non-heated atomizer-cuvette by an Argon jet that purges the vaporizer (Figure 1). The vapors are trapped by the inside surface of the atomizer-cuvette walls. The materials of the inside surface of the atomizer-cuvette can be porous graphite, or graphite covered with Gold or Palladium. This procedure can be repeated several times in order to concentrate Mercury inside the atomizer-cuvette. Then the trapped part of the sample is secondly vaporized and atomized by heating the TSAVP atomizer-cuvette and the atomic

absorption signal of Mercury is recorded. The sampling volume can be varied from 10 μl up to 100 μl . In the last case a special ballast-collector [1] has been inserted inside the vaporizer to collect the sample. The collector was made from Tungsten and shaped as a spiral. Argon flow through the vaporizer can be varied from 33 ml/min up to 350 ml/min.

Porous graphite or the graphite covered with Gold or Palladium were used as materials for the inside surface of the atomizer-cuvette. Independently on the material of the inside surface of the atomizer-cuvette used the Mercury vapors transportation and trapping efficiency (ϵ) achieves 100% when using an optimized TSAVP operating conditions (Figure 2). The best sensitivities were obtained for the TSAVP with the atomizer-cuvettes covered with Gold or Palladium (the characteristic masses are 60 pg and 65 pg correspondingly). The obtained sensitivity was a little bit better than the sensitivity described in the literature [3, 4]. The longer atomizer-cuvette used in this work may be the reason of better sensitivity. The sensitivity did not change during more than one hundred heating cycles if the atomization temperature did not exceed 1100°C and 1500°C for Gold and Palladium covered atomizer-cuvettes correspondingly.

The obtained detection limits are 0.24 $\mu\text{g/l}$ for 100 μl sampling volume and single injection and

Figure 1: The scheme of the two-step atomizer with a vaporizer purging operated in double vaporization mode.

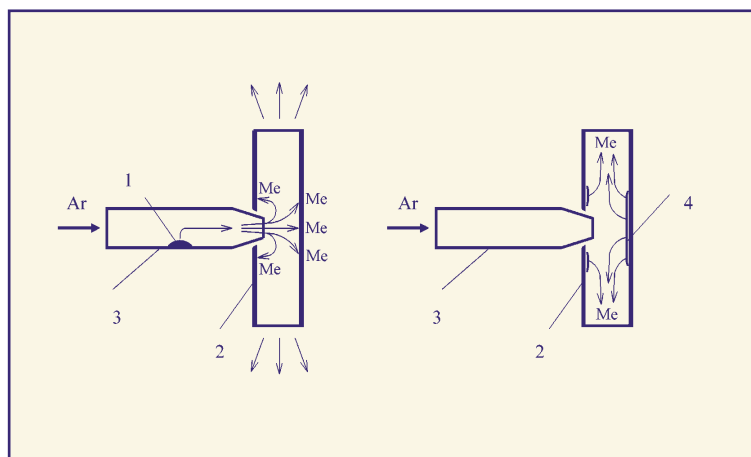
1 – initial sample; 2 – atomizer-cuvette; 3 – vaporizer; 4 – trapped sample.

Die Autoren

Dr. Ilya L. Grinshtein studierte Chemie an der Universität St. Petersburg und war Mitarbeiter von Prof. Dr. Boris L'vov, dem Begründer der Graphitofen-AAS, und ist Leiter der Abteilung Analytische Chemie am „Russian Scientific Center ‘Applied Chemistry’“ in St. Petersburg, Russland.

Yu.A. Vil'pan und **A. A. Akatov** sind Mitarbeiter im Labor für Spurenelementanalytik im „Russian Scientific Center ‘Applied Chemistry’“ in St. Petersburg, Russland.

Prof. Dr. Sh. Gucher lehrt und forscht im Fachgebiet Analytische Chemie an der Universität Bursa, Türkei.



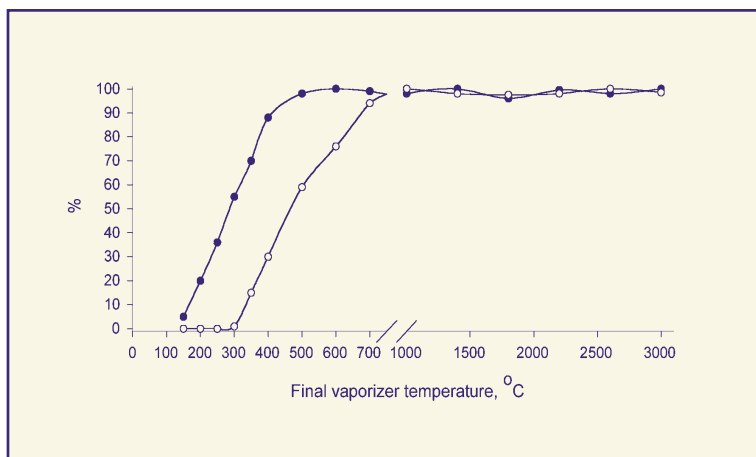


Figure 2: Efficiency of the Mercury transportation and trapping (ϵ , %) depending on the final vaporizer temperature.

Atomization temperature - 1200 °C.

Atomization time – 4 s.

(●) sampling without modifier;

(○) sampling with Pd modifier.



AUFSÄTZE

0.024 $\mu\text{g/l}$ for ten fold injection of 100 μl sample. In the last case the analysis time is approximately 45 minutes. The atomic absorption signals obtained for single injection of 10 μl sample contained 0.25 mg/l of Mercury (A), for ten-fold injections of 10 μl sample contained 0.025 mg/l of Mercury (B) and for ten-fold injections of 100 μl sample contained 0.0025 mg/l of Mercury (C) are shown in Figure 3. Both the values and the shapes of the signals are practically independent on the sample volume and on the number of the injections. This is a confirmation of the reliability of the used approach.

The reliability of the obtained results was also additionally confirmed by the analysis of the samples spiked with Mercury. The concentration of Mercury in the spiked samples varied from 0.25 mg/l up to 0.0025 mg/l. In all cases the recovery varied from 98% to 105% and the RSD values were better than 11%.

Acknowledgements

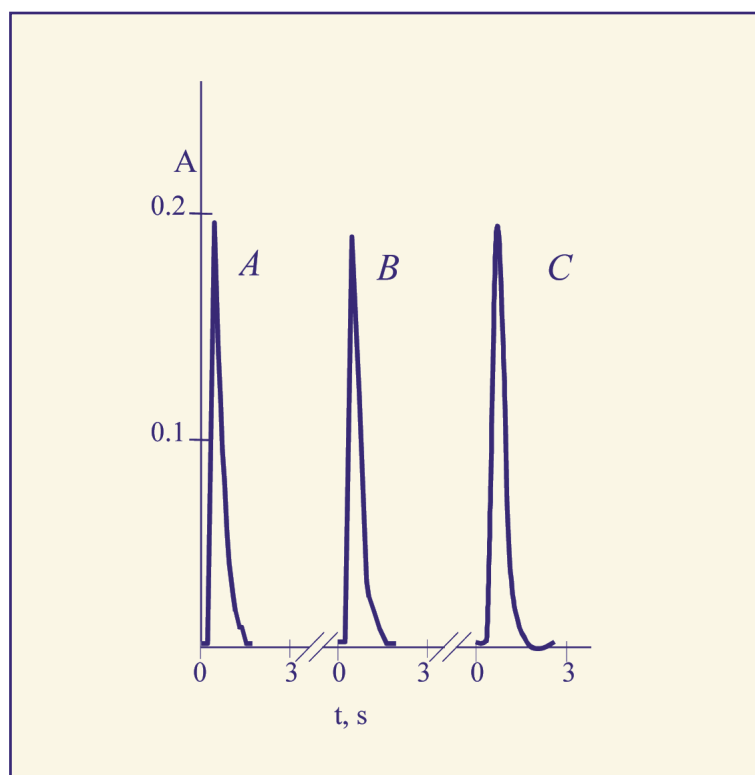
The authors would like to acknowledge Prof. H.-M.Kuss for the help and fruitful discussion and Research and Technical Committee of Turkey (TU-BITAK) for the financial support of this investigation in the frame of NATO-CP Advanced Fellowship Program.

Figure 3: Atomic absorption signals of Mercury obtained by TSAVP. Double vaporization, atomizer-cuvette covered with Gold.

A – single injection of 10 μl sample contained 0.25 mg/l of Mercury;

B – ten-fold injections of 10 μl sample contained 0.025 mg/l of Mercury;

C - ten-fold injections of 100 μl sample contained 0.0025 mg/l of Mercury.



References

1. Grinshtein I.L., Vil'pan Yu.A., Vasilieva L.A, Kopeikin V.A. Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using a two-step atomizer with vaporizer purging // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. Vol. 54. P. 745-752.
2. Grinshtein I.L., Vil'pan Yu.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. Direct atomic absorption determination of Cd and Pb in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. Vol. 56. P. 261-274 .
3. Welz B. and Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry. 3rd edn. Wiley-VCH, 1999. P. 529.
4. Flores E. M. M., Welz B., Curtius A. J. Determination of mercury in mineral coal using cold vapor generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomization // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. Vol. 56. P. 1605 –1614.

Schnelle Multiparameteranalyse

Heinz- Martin Kuß, Frederik Rütten

Täglich werden hunderttausende Wasserproben in analytischen Laboratorien oder direkt vor Ort auf mehr oder weniger viele chemische und biologische sowie Summenparameter untersucht. Je nach Art der Wässer wird ein definierter Satz von anorganischen und organischen Parametern mit mehreren unterschiedlichen, zum Teil aufwendigen Analysemethoden bestimmt. Dies bindet Investitionsmittel für Analysengeräte und erhebliche Personalmittel. Klassische analytische Wasseruntersuchungen sind kosten- und zeitintensiv.

Ähnlich stellte sich vor Jahren die Situation bei der Untersuchung von Blutproben in Kliniken dar. Ergebnisse müssen dort rund um die Uhr und innerhalb kürzester Zeit zur Verfügung stehen. Nur durch den Einsatz verschiedener Messgeräte und unter sehr hohem Personalaufwand waren diese Anforderungen zu erfüllen. Im Laufe der letzten 20 Jahre sind Analyseverfahren auf der Basis photometrischer oder potentiometrischer Bestimmungen zu automatisch ablaufenden Verfahren entwickelt worden. Heute stehen für die klinisch-chemische Analytik mehr oder weniger große Analysenautomaten zur Verfügung, die allen Anforderungen an analytischer Präzision und Richtigkeit sowie an Kosten und Zeit genügen.

Ein solcher Analysenautomat deckt heute einen großen Teil der Standardblutwertbestimmung ab und arbeitet vollautomatisch. Dabei lagern die benötigten Reagenzien in 20ml oder 60ml Reagenzgefäßen auf einem Reagenzrotor bei 4-8°C. Die Pipettierung erfolgt automatisch durch eine Einzelnadel mit Durchflussspülung und äußerer Reinigung. Als Küvetten werden Einmal-Multizellküvetten mit 12 rechteckigen Messzellen (Lichtweg: 7mm, Volumen: max. 250µL) nebeneinander verwendet. Eine Vermischung der Reagenz- und Probenlösungen erfolgt in den Küvetten. Die photometrische Messung der Proben mit Licht aus einer Halogenlampe (340nm– 700nm) erfolgt bei 37°C.

Die Proben können in kontinuierlich nachladbaren Probensegmenten mit jeweils 14 Positionen in Probengefäßen mit einem Volumen zwischen 0,5ml und 10ml

bereitgestellt werden. Das verwendete Probenvolumen liegt pro Messung bei 10 - 150µL. Alle Arbeitsschritte werden computergesteuert und -überwacht. Die Ausgabe der Messergebnisse erfolgt wahlweise auf dem Bildschirm, als Ausdruck oder als Datei, die auch in einem Netzwerk zur Verfügung stehen kann.

Der Analysenautomat (Abb. 1 Konelab 30i von „Thermo Electron Corporation Clinical Diagnostics, Clinical Chemistry & Automation Systems“) wird auf die Anwendbarkeit bei der Analyse von Wasserproben untersucht. Dazu werden Reagenzlösungen ähnlich denen der Küvettentests zur Bestimmung verschiedener Parameter des Wassers verwendet. Die Reagenz- und Probenlösungen werden automatisch in die Messzellen pipettiert und vermischt. Mischer und Pipette werden nach jedem Einsatz mit ultrareinem Wasser, das in einem 10L Vorratsbehälter zur Verfügung gestellt wird, gereinigt. Die Reihenfolge der Blindwertmessung, der Pipettierschritte und Reaktionszeiten sind sekundengenau einstellbar. Nach der Vermessung der Probe mit dem Filterphotometer werden weitere Messzellen der Küvette befüllt. Erst nach Befüllen aller zwölf Küvetten wird die gesamte Messzelle verworfen.

Zur Zeit stehen Testsätze zur Bestimmung von Aluminium, Ammonium, Chlorid, Chrom(VI), Cyanid, Eisen, Fluorid, Gesamthärte, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat in Wasser zur Verfügung.

Kalibrierung

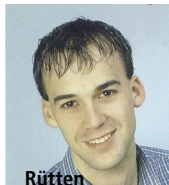
Die Kalibrierung des Analysenautomaten erfolgt üblicherweise durch Elementstandardlösungen bekannter Konzentration. Dabei bietet das Gerät die Möglichkeit, die Elementstandardlösung in mehreren vorgegebenen Verhältnissen mit Wasser zu verdünnen. Auf diese Weise entsteht eine Kalibrierfunktion über mehrere Messwerte, bei der Pipettierfehler völlig ausgeschlossen sind und die Pipettenfehler konstant gehalten werden. Die resultierende Kalibriergerade unterliegt nur sehr geringen Schwankungsbreiten.

Die Konstanz der Kalibrierfunktion lässt für den Fall der linearen Kalibrierung durchaus auch Zweipunktkalibrationen zwischen Wasser und einer Elementstandardlösung zu. Die Ergebnisse sind identisch mit denen der Mehrpunktkalibration. Bei nichtlinearem Kurvenverlauf wird eine Verdünnungsreihe mit den Verdünnungen 1:50, 1:10, 1:5, 1:3, 1:2, 1:1 aufgenommen und eine unverdünnte Lösung vermessen. Mit Hilfe einer Splinefunktion wird der Kurvenverlauf ermittelt.

Aus den Kalibrierkurven lassen sich die maximalen Messbereiche einer unverdünnten Lösung ermitteln.



Kuß



Rütten

Die Autoren

Privat-Dozent Dr. **Heinz-Martin Kuß** studierte Chemie an der RWTH Aachen. Er lehrt und forscht auf dem Gebiet Instrumentelle Analytik im Rahmen des Internationalen Bachelor/Master-Studienganges „Wasser: Chemie Analytik Mikrobiologie“ an der Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg. Er ist Mitherausgeber der CLB.

Frederik Rütten ist cand. chem. im Diplom-Studiengang Chemie an der Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg.

Liegt die Konzentration eines Analyten oberhalb der oberen Grenzwerte dieses Messbereichs, so besteht die Möglichkeit den Gehalt der Probe durch Vorverdünnungen zu verringern. Der Analysenautomat ist in der Lage diese Fälle automatisch zu erkennen und entsprechend im Verhältnis 1:10 (oder einem anderen eingestellten Verhältnis) verdünnt erneut zu untersuchen und ein korrigiertes Ergebnis auszugeben. Auch Vorverdünnungen, die bereits vor dem Einsetzen der Probe in den Automaten vorgenommen wurden, können eingegeben und bei der Berechnung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

In Abbildung 2 ist die Kalibrierkurve der Ammoniumbestimmung gezeigt. Es handelt sich um eine lineare Kalibrierfunktion. Es wurden zwei Messreihen untersucht. Zum einen wurde eine Ammoniumchloridlösung mit einer Ammoniumkonzentration von 1mg/L außerhalb des Gerätes in 5% – Schritten bis zum reinen Wasser verdünnt. Die hergestellten Lösungen wurden als Proben vermessen, die Ergebnisse aufgetragen. Des Weiteren wurde im Bereich zwischen 1mg/L und 8mg/L durch Verdünnen einer 10mg/L Ammoniumchloridlösung in 10% – Schritten eine weitere Messreihe angefertigt. Auch diese Werte wurden im selben Diagramm aufgetragen. Anhand der Kalibrierkurve sowie einer Ausgleichsgeraden durch die Messergebnisse ist der maximale Messbereich leicht zu ermitteln. Dieser liegt bei der Ammoniumbestimmung bei 3mg/L. Oberhalb von 3mg/L weichen die Messwerte stark ab.

Mit Hilfe der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32 645 lässt sich aus dem Graphen der Ammoniumbestimmung auch die Nachweisgrenze der Bestimmung von Ammonium in Wässern ermitteln. Die Nachweisgrenze für Ammonium liegt bei 0,01mg/L. Die Trinkwasserverordnung schreibt eine Nachweisgrenze für alle Parameter von 10% der in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte vor. Der Grenzwert für Ammonium im Trinkwasser beträgt 0,5mg/L, die Nachweisgrenze folglich 0,05mg/L. Die Nachweismethode mit dem Analysenautomaten erreicht somit eine fünfmal bessere Nachweisgrenze, als gefordert ist. Die Ergebnisse sind für alle Testparameter in Tabelle 1 dargestellt.

Auch auf nichtlineare Kalibrierkurven kann das zuvor genannte Verfahren angewendet werden. Dazu wird aus den Funktionswerten eine Spline-Funktion gebildet, durch deren Verlauf genaue Messwerte ermittelt werden können. Dieses Verfahren wird bei der Kalibrierung der Chlorid-Messung angewendet. Eine Kalibrierkurve

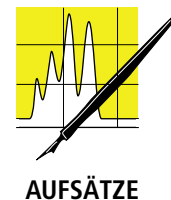
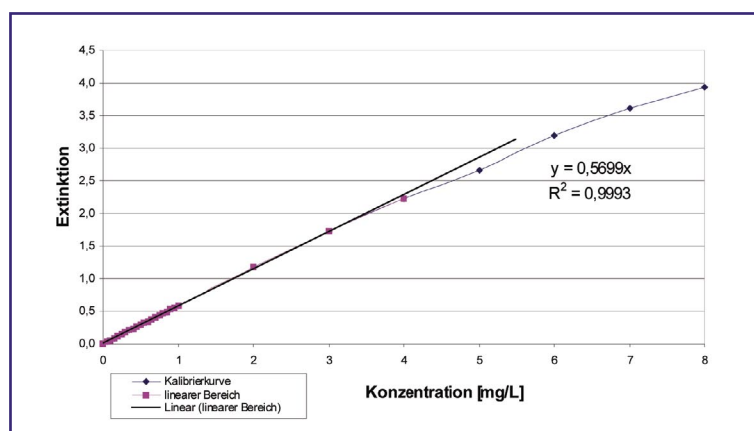


Abbildung 1: Der Analysenautomat zur schnellen Multiparameteranalyse von Wässern.



der nichtlinearen Chloridkalibrierung ist in Abbildung 3 gezeigt.

Die Kalibrierung eines Parameter dauert etwa zehn bis fünfzehn Minuten, die Kalibrierung aller Parameter etwa 45 Minuten. Dann ist der Analysenautomat messbereit. Nach einer Anzahl von Messungen wird eine Rekalibrierung durchgeführt.

Abbildung 2: Lineare Kalibrierfunktion der Ammonium-Bestimmung.

Stabilität der Kalibrierung

Da sich die Eigenfarbe der Reagenzien mit der Zeit ändert, ist es erforderlich das Gerät je nach Testparameter entweder jeden Tag oder ein- bis zweimal pro Woche neu zu kalibrieren. Die Häufigkeit der Kalibrierung des Gerätes ist abhängig vom jeweiligen Testparameter. Die

	Aluminium	Amonium	Chlorid	Chrom (VI)	Cyanid	Eisen	Fluorid	Ges. harte	Bitrat	Nitrit	Phosphat	Silikat	Sulfat
Nachweisgrenze	0,02	0,01	3,7	0,002	0,006	0,016	0,04	9,2	0,55	0,017	0,015	0,17	2,9
Grenzwerte der TrinkwVO	0,2	0,5	250	0,05	0,05	0,2	1,5	k. A.	50	0,5	k. A.	k. A.	240
Nachweisgrenze derTrinkwVO	0,2	0,05	25	0,005	0,005	0,02	0,15	k. A.	5,0	0,05	k. A.	k. A.	24

Tabelle 1: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der verschiedenen Parameter; alle Werte in mg/L. k.A. = keine Angabe.

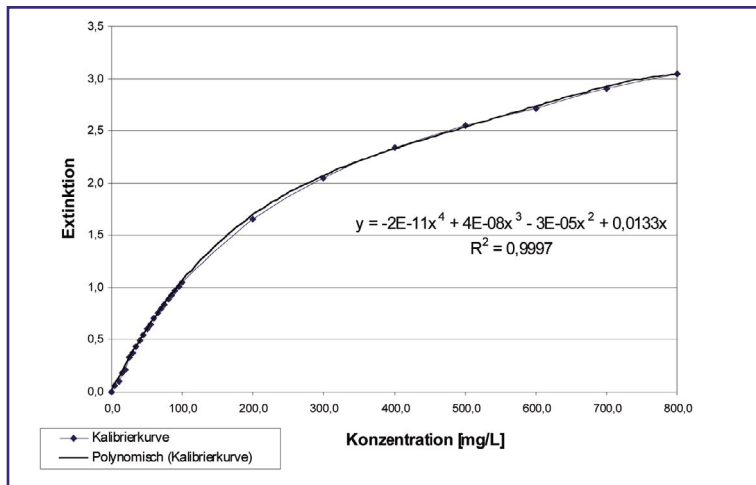


Abbildung 3: Nichtlineare Kalibrierfunktion der Chlorid-Bestimmung.

Reagenzien sind im Allgemeinen über vier bis sechs Wochen verwendbar. Luftzutritt oder Lichteinfluss können die Haltbarkeit herabsetzen. Nur wenige Reagenzlösungen müssen jeden Tag frisch angesetzt werden.

Probenmessung

Nach der Kalibrierung der Parameter, die zu untersuchen sind, kann das Gerät sofort verwendet werden. Dazu werden die Proben in die vorgesehenen Probenhalter eingesetzt. Es stehen dazu Probengefäße mit Größen zwischen 500µl und 10ml zur Verfügung. Zur Bestimmung eines Parameters werden maximal 150µl Probe verbraucht, im Allgemeinen reichen allerdings schon Probenmengen von 50µl aus. Die Wassermenge von einem Milliliter reicht somit zur Bestimmung aller bisher zur Verfügung stehenden Parameter aus.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer Wasseruntersuchung mit dem Analysenautomaten gezeigt. Die Trinkwasserprobe wurde dreimal vermessen. Daraus resultieren drei Messwerte für jeden Parameter. Aus den Messergebnissen wurde der Mittelwert gebildet.

Tabelle 2: Ergebnisse einer automatischen Trinkwasseranalyse in mg/L (n.n. = nicht nachweisbar; Werte > 0,01 mg/L).

Parameter	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert	Referenzwert
Ammonium	n.n.	0,02	n.n.	0,01	<0,02
Aluminium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	–
Chlorid	30,40	32,00	30,30	30,90	30,40
Chromat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,01
Cyanid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	–
Eisen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,01
Gesamthärte	9,90	10,10	9,90	9,97	9,90
Nitrat	88,51	85,06	87,03	86,87	87,60
Nitrit	n.n.	0,03	n.n.	0,01	0,02
Phosphat	0,76	0,28	0,01	0,35	<0,1
Sulfat	84,66	85,13	83,65	84,48	83,80

Die Mittelwerte stimmen mit Referenzwerten, die beim IWW, Institut für Wasserforschung in Mülheim mit anderen Analysenverfahren aber für das selbe Wasser gemessen wurden, überein.

Die geringen Schwankungsbreiten bei der Wasseruntersuchung haben sich auch bei Reproduzierbarkeitsstudien gezeigt. Dabei schwanken die Messergebnisse bei 20 unmittelbar aufeinanderfolgenden Untersuchungen um 5%. Des Weiteren wurde die Reproduzierbarkeit über zwei Wochen untersucht. Vor jeder Messung wurde der Analysenautomat neu kalibriert. Auch hierbei variieren die Messwerte um 5%.

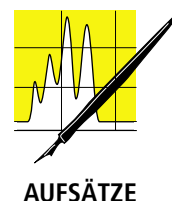
Abwasseruntersuchungen

Generell sind auch Abwasseruntersuchungen mit dem Analysenautomaten durchführbar, allerdings stößt die Technik derzeit noch an ihre Grenzen, da in Abwässern auch Schlämme, Sedimente und Schwebstoffe enthalten sein können. Diese müssen vor der Messung durch das Gerät entfernt werden, da sonst die Mikropipette verstopfen kann. Die Analytgehalte dieser Feststoffe können somit nicht durch den Analysenautomaten bestimmt werden. Die Untersuchung der zuvor gefilterten Abwässer stellt für das Gerät kein Problem dar. Lediglich bei sehr hohen Gehalten der Analyten kann es vorkommen, dass außerhalb des Gerätes vorverdünnt werden muss, da die Gehalte der Abwässer entsprechend höher liegen dürfen, als dies bei Trinkwasser der Fall ist.

Ausblick

Für die Zukunft ist die Entwicklung weiterer Nachweismethoden für den Konelab 30i geplant. Es sollen neue Parameter zur Untersuchung von Wässern, wie Oberflächen-, Trink- und Abwässer gefunden und etabliert werden. Auch die Entwicklung spezieller, auf die Wünsche eines Kunden(kreises) abgestimmter Untersuchungsmethoden ist ein weiteres Ziel.

Bestimmung des Abbaus von persistenten Pharmazeutika mittels HPLC-MS/MS



Jochen Türk, Jörg Plöger, Thekla K. Kiffmeyer,
Bettina Becker, Stephan Kabasci, Klaus G. Schmidt, Heinz-Martin Kuß

Der Nachweis von Medikamenten in der aquatischen Umwelt hat in den letzten Jahren zu einer Vielzahl von Untersuchungen über Eintrag, Verbleib, Stabilität und Abbau von Pharmazeutika in verschiedenen Umweltkompartimenten geführt [1-9]. Dabei zeigte sich, dass Krankenhausabwasser in seiner Zusammensetzung zwar in vieler Hinsicht mit kommunalem Abwasser vergleichbar, aufgrund seiner Belastung mit Medikamenten, Diagnostika, Desinfektionsmitteln und Laborchemikalien jedoch zunehmend als problematisch anzusehen ist [10].

Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, dass Klinikabwasser häufig mutagene und bakterientoxische Eigenschaften aufweist [11, 12]. Als Ursache wurden mutagen wirkende Pharmaka, insbesondere die in der Chemotherapie eingesetzten Zytostatika sowie bestimmte Antibiotika, wie z. B. Fluorochinolone identifiziert [12-14]. Arzneimittelwirkstoffe und deren Metaboliten gelangen mit den Patientenausscheidungen in das Abwassersystem. Nach Abschätzungen und ersten Untersuchungen ist bei Antibiotika mit einer Konzentration im Klinikabwasser von ca. 1 mg/L, bei Zytostatika mit 0,01-0,1 mg/L zu rechnen [7, 10]. Die Mehrzahl der bislang untersuchten Zytostatika und Antibiotika erwies sich sowohl in Laborversuchen als auch bei Untersuchungen der Zu- und Abläufe von Kläranlagen als nicht biologisch abbaubar [15-17]. Einige dieser Substanzen und auch deren Metaboliten konnten außer in den Kläranlagenabläufen auch in Oberflächen- und Grundwasser nachgewiesen werden [4, 7, 18].

Neben der Persistenz dieser Pharmaka werden vor allem Mutagenität und endokrine Effekte als zunehmend problematisch angesehen. Die Verweiblichung von z. B. Fischen aufgrund der hormonellen Wirkung von endokrinen Substanzen in Oberflächenwasser ist bereits mehrfach beschrieben [19]. Der Einfluss auf den Menschen ist allerdings noch nicht geklärt und wird sehr kontrovers diskutiert. Ähnliches gilt für die Ausbildung von resistenten Keimen durch subtherapeutische Antibiotikakonzentrationen. Kari et al. [20] beschreiben zwar die häufiger auftretende Antibiotikaresistenz bei tier- und humanpathogenen Keimen, aber auch hier konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob der Grund neben dem häufigeren Antibiotikaeinsatz auch die Verbreitung der Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten in der Umwelt ist.

Bereits heute sehen die Regelungen des deutschen und europäischen Arzneimittelrechts eine Prüfung der ökotoxikologischen Eigenschaften bei der Neuzulassung von Veterinärarzneimitteln vor. Eine entsprechende Re-

gelung für Humanarzneimittel ist in Vorbereitung. In der EU-Richtlinie 2003/63/EG der Kommission vom 25.06.2003 wird u.a. gefordert, dass Zulassungsanträge gegebenenfalls eine zusammenfassende Beurteilung möglicher Umweltgefährdungen durch die Verwendung und/oder Beseitigung des Arzneimittels sowie Vorschläge für geeignete Beschriftungen enthalten müssen [21].

Von der Öffentlichkeit und verschiedenen Institutionen wird vor diesem Hintergrund aus Vorsorgegründen großes Interesse an der Verringerung kritischer Inhaltsstoffe aus Krankenhausabwasser geäußert und die Bereitstellung geeigneter Technologien angemahnt [9, 10]. Auch die stark steigende Zahl nationaler und internationaler Forschungsprojekte und Tagungen, die sich mit dieser Problematik befassen, macht den Forschungsbedarf und die Notwendigkeit zur Entwicklung neuer Verfahren deutlich [22, 23].

Die Autoren

Jochen Türk ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA). Nach Abschluss des Chemiestudiums an der Universität Dortmund wechselte er im Rahmen der Promotion bei PD Dr. Kuß zur Universität Duisburg-Essen an das IUTA. Dort arbeitet er an der Entwicklung neuer Analysemethoden für arbeits- und umweltschutzrelevante Pharmazeutika mittels HPLC-MS/MS. **Jörg Plöger** studiert an der Hochschule Niederrhein Instrumentelle Analytik und hat im Rahmen eines Praxissemesters und seiner anschließenden Tätigkeit als studentische Hilfskraft am IUTA an dem gemeinsamen Projekt von IUTA und Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT mitgearbeitet. Zurzeit schreibt er seine Diplomarbeit zum Thema Hochtemperaturflüssigchromatographie am IUTA. **Dr. Thekla Kiffmeyer** promovierte über das Thema „Ökologisch-chemisches Verhalten und spurenanalytische Charakterisierung von Zytostatika“ in Bochum und ist seit 1998 Leiterin des Bereiches Umweltmedizin im IUTA. Frau **Bettina Becker** studierte an der Hochschule Niederrhein Chemieingenieurwesen mit Schwerpunkt Bioverfahrenstechnik und ist seit 2000 bei Fraunhofer UMSICHT in der Abteilung Bioverfahrenstechnik bei Herrn Dr. Kabasci tätig. **Dr. Stephan Kabasci** studierte an der Universität Dortmund Chemietechnik und promovierte bei Fraunhofer UMSICHT. Seit 1998 ist er dort Kompetenzfeldleiter „Bioverfahrenstechnik“ und seit Januar 2004 Geschäftsfeldleiter „Nachwachsende Rohstoffe“. **Prof. Dr.-Ing. Klaus Gerhard Schmidt** ist wissenschaftlicher Leiter des IUTA und Lehrstuhlinhaber für Umweltverfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg. Privatdozent Privat-Dozent **Dr. Heinz-Martin Kuß** studierte Chemie an der RWTH Aachen. Er lehrt und forscht auf dem Gebiet Instrumentelle Analytik im Rahmen des Internationalen Bachelor/Master-Studienganges „Wasser: Chemie Analytik Mikrobiologie“ an der Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg. Er ist Mitherausgeber der CLB.

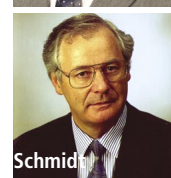
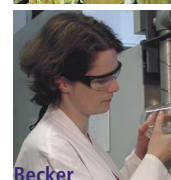
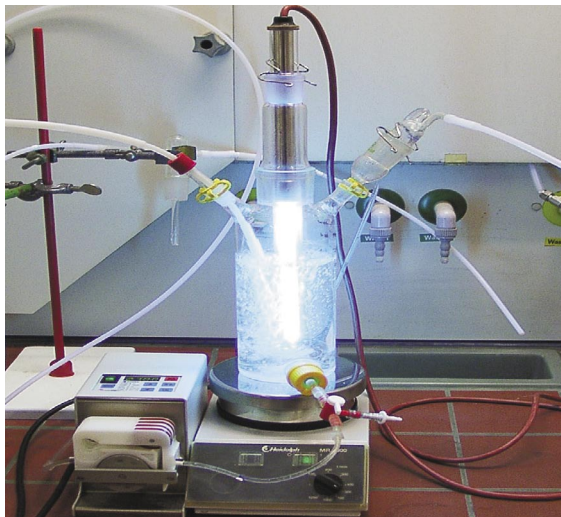


Abbildung 1:
Laboranlage zur
Abwasserbe-
handlung mit
Heraeus TNN 15/32
Quecksilber-Nieder-
druckstrahler (P =
15 W, $\lambda = 254$ nm).

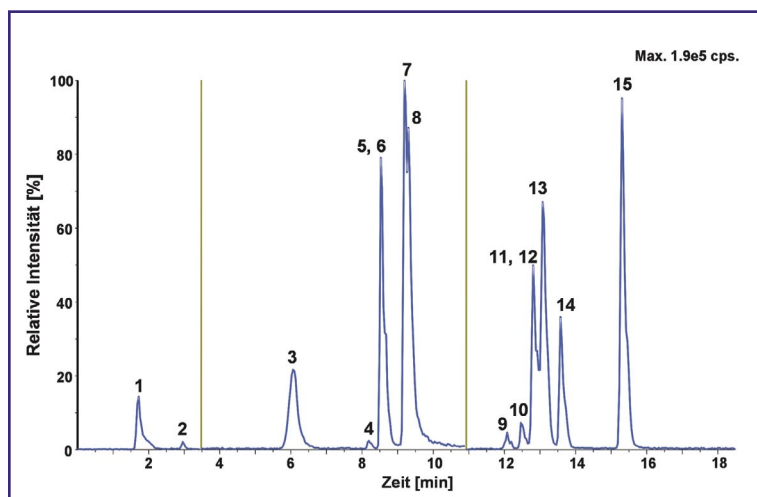


Analytik

Abbildung 2:
LC-MS/MS-Chro-
matogramm (TIC)
eines dotierten
Toilettenab-
wassers (100
 $\mu\text{g/L}$). Zytostatika:
Cytarabin (1),
5-Fluorouracil (2),
Chlorambucil (4),
Methotrexat (6),
Ifosfamid (11),
Cyclophosphamid
(13) und Etoposid
(14); Antibiotika:
Amoxicillin (3),
Trimethoprim (5),
Ofloxacin (7),
Ciprofloxacin (8),
Cefuroxim (9),
Sulfamethoxazol
(10), Chloram-
phenicol (12),
Penicillin V (15).

Die Analytik der im Spurenbereich vorkommenden, meist polaren, wasserlöslichen Pharmazeutika wurde erst durch die Weiterentwicklungen in der HPLC-MS-Gerätetechnik [24, 25] ermöglicht. Zur Kontrolle der Wirksamkeit eines neuen Behandlungsverfahrens war die Entwicklung einer einfachen und robusten Multi-Methode ohne aufwändige Probenvorbereitung notwendig.

Nach Filtration durch einen $0,45 \mu\text{m}$ Celluloseacetat-Spritzenfilter (Schleicher & Schuell) können die Proben direkt mittels LC-MS/MS analysiert werden. Die chromatographische Trennung erfolgt mit einem $0,1 \%$ Ameisensäure enthaltenden Wasser-Acetonitril-Gradienten auf einer $125 \times 2 \text{ mm}$ Nucleodur 100-5 C18 EC HPLC-Säule (Macherey-Nagel) mit einer Flussrate von $300 \mu\text{L/min}$ bei 30°C . Nach Ionisierung mittels TurboIonSpray bei 400°C erfolgt die Messung in drei Zeitfenstern mit Polaritätswechsel im positiven und negativen MRM-Modus (multiple reaction mode) mit einem API 3000 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (Applied Biosystems). Umschalt- (settling time) und



Verweilzeit (dwell time) betragen 700 bzw. 100 ms. Die Nachweisgrenzen dieser Multi-Methode liegen substanz- und matrixabhängig zwischen $0,2 \mu\text{g/L}$ und $5 \mu\text{g/L}$. Zur exakten Quantifizierung ist eine gewichtete Matrix-Kalibration ($1/x$) notwendig. In Abbildung 2 ist das LC-MS/MS-Chromatogramm einer dotierten Toilettenabwasserprobe dargestellt.

Verfahrensentwicklung

Für die Reduktion von Pharmazeutikabelastungen in der aquatischen Umwelt gibt es auf dem Weg der Wirksubstanzen vom Patienten zur Trinkwasseraufbereitung verschiedene Ansatzpunkte bezüglich des Einsatzortes der Behandlungsverfahren. Allen Ansätzen gemein ist nach einer entsprechenden Vorbehandlung die Anwendung von oxidativen Verfahren [8, 25]. Besonders hervorzuheben sind hierbei die sogenannten advanced oxidation processes (AOP). Bei diesen Verfahren werden die Wasserinhaltsstoffe mit Hilfe von Ozon oder Wasserstoffperoxid bzw. einer Kombinationen beider Oxidationsmittel in Verbindung mit UV-Strahlung oxidiert. Die Oxidation erfolgt hierbei im Wesentlichen über im UV-Licht entstehende Hydroxylradikale. Um mögliche ökotoxikologische Auswirkungen zu minimieren, ist eine frühzeitige Entfernung der Arzneimittel aus dem Abwasser anzustreben.

Die direkte Behandlung von Teilabwasserströmen hat im Gegensatz zur Behandlung des gesamten Abwassers den Vorteil, dass hier nur die mit Pharmazeutika hoch belasteten Toilettenabwässer, nicht aber die Spül-, Küchen- und Wäschereiabwässer von Krankenhäusern behandelt werden müssen. Auch sind die zu behandelnden Volumenströme wesentlich kleiner als bei Behandlung ganzer Kläranlagenabläufe.

Die im Rahmen des mit Mitteln des BMWA geförderten AiF-Forschungsvorhabens „Entwicklung eines Verfahrens zur oxidativen Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen – insbesondere zur Eliminierung von Zytostatika im Abwasser“ (AiF-Vorhaben-Nr. 13147) im Labormaßstab durchgeführte Verfahrensentwicklung ist Grundlage für den Bau einer Pilotanlage. Bei diesem ersten Teilvorhaben des zweistufig aufgebauten Projektes zeigten die Versuche, dass eine aufwändige Feststoffseparierung, wie sie z. B. die Membranfiltration darstellt, nicht notwendig ist. Nach 6 bis 10-stündiger Sedimentation des Toilettenabwassers ist eine direkte Behandlung des Überstandes möglich. In den Laborversuchen wurden für sieben Zytostatika und acht Antibiotika die Effektivität des Abbaus in Abhängigkeit von der verwendeten UV-Strahlung, Art und Menge des Oxidationsmittels, Behandlungsdauer und Temperatur sowie der Einfluss verschiedener Reaktionsvolumina mit der in Abbildung 1 dargestellten Versuchsanlage untersucht.

Die Versuche zeigten, dass ein Abbau ($> 99\%$) sowie eine Reduktion der ökotoxikologischen Eigenschaften mit verschiedenen Verfahren erreichbar ist. Je nach Art des eingesetzten Oxidationsmittels (Ozon O_3 oder Wasser-

stoffperoxid H_2O_2) und der verwendeten UV-Strahlung (Quecksilber-Niederdruckstrahler Hg-Nd oder -Mittel-druckstrahler Hg-Md) sind Behandlungszeiten zwischen 10 und 90 Minuten erforderlich. In der Tabelle sind die Ergebnisse der untersuchten Verfahrensvarianten zusammengestellt. Leitsubstanz für die Beurteilung der Kinetik mittels der Halbwertszeit τ ist das am schwersten zu oxidierende Cyclophosphamid (CP).

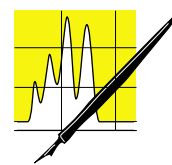
Als Fazit der Untersuchungen ist festzuhalten, dass nur einige Verfahren eine ausreichende Wirksamkeit aufweisen. Schlechte Ergebnisse erzielten die Kombinationen von Ozon/UV bzw. $O_3/H_2O_2/UV$. Diese Varianten werden daher für die weitere Betrachtung ausgeschlossen. Bei den anderen Verfahren (Hg-Nd/ H_2O_2 , Hg-Md/ H_2O_2 , und Ozon ohne UV-Strahlung) zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Laborergebnissen und ersten Untersuchungen mit halbtechnischen Anlagen. Diese sind zum einen in der deutlich höheren spezifischen Leistung der UV-Strahler (UMEX, Hg-Md) und zum anderen in der Verwendung eines besseren Gaseintragungssystems (Wedeco, O_3) begründet.

In einem Folgeprojekt sollen daher die aussichtsreichsten Technologien (Hg-Nd/ H_2O_2 , Hg-Md/ H_2O_2 und Ozon) im praxisnahen Betrieb getestet und im Hinblick auf Effektivität und insbesondere Wirtschaftlichkeit optimiert werden. Die Ergebnisse dieser F&E-Arbeiten, die Erstellung eines Funktionsmusters zur Behandlung von Toilettenabläufen und die Demonstration der Effektivität im realen Maßstab sind Voraussetzung für den Erfolg und die wirtschaftliche Einsetzbarkeit dieser neuen Technologie.

Literatur

- [1] Hirsch R, Ternes TA, Haberer K, Mehlich A, Ballwanz F, Kratz KL (1998) J. Chromatogr. A 812: 53-75.
- [2] Halling-Sørensen B, Nilsen N, Lanzky PF, Ingerslev F, Holten-Lützhof H-C, Jørgensen SE (1998) Chemosphere 36: 357-393.
- [3] Hirsch R, Ternes TA, Haberer K, Kratz K-L (1999) Sci Total Environ 225: 109-118.
- [4] Sacher F, Lange FT, Brauch HJ, Blankenhorn I (2001) J. Chromatogr. A 938: 199-210.
- [5] Daughton CG, Ternes TA (1999) Environment Health Persp. 107 (Supp. 6): 907-938.
- [6] Jørgensen SE, Halling-Sørensen B (2000) Chemosphere 40: 691-699.
- [7] Kümmerer, K. (Ed.): Pharmaceuticals in the Environment. 1. Aufl., Springer Heidelberg, New York, 2001.
- [8] Heberer T (2002) Toxicol Lett 131: 5-17.
- [9] Rönnefahrt I, Koschorreck J, Kolossa-Gehring M. Arzneimittel in der Umwelt, Mitteilungsblatt der Fachgruppe

- Umweltchemie und Ökotoxikologie, 8. Jahrg. 2002 / Nr. 4.
- [10] ATV-DVWK Merkblatt 775 „Abwasser aus Krankenhäusern und anderen medizinischen Einrichtungen“, ATV-DVWK, Februar 2001.
- [11] Giuliani F, Koller T, Wurgler FE, Widmer RM (1996) Mutation Research. Genetic Toxicology 368 (1): 49-57.
- [12] Hartmann A, Golet E, Gartiser S, Alder AC, Koller T, Widmer RM (1998) Environ Toxicol Chem. 17: 377-382.
- [13] Hartmann A, Alder AC, Koller T, Widmer RM (1999) Arch of Environ Contam Toxicol. 36: 115-119.
- [14] Golet EM, Alder AC, Hartmann A, Ternes TA, Giger W (2001) Anal Chem. 73(15): 3632-3638.
- [15] Kümmerer K, Al-Ahmad A, Steger-Hartmann T (1996) Umwelt-med. Forsch Prax. 1(3): 133-137.
- [16] Steger-Hartmann T, Kümmerer K, Hartmann A (1997) Ecotoxicology and Environmental Safety 36: 174-179.
- [17] Kiffmeyer T, Götze HJ, Jursch M, Lüders U (1998) Fresenius Journal of Analytical Chemistry 361: 185-191.
- [18] Ternes TA (2001) TrAC Trends in Analytical Chemistry 20 (8): 419-434.
- [19] McLachlan JA (2001) Endocrine Reviews 22: 319-341.
- [20] Kari FG, Eckhardt A, Hohl U (1999) gwa - Gas, Wasser, Abwasser 79: 443-453.
- [21] EU-Richtlinie 2003/63/EG vom 25.06.2003
- [22] Enviropharma, European conference on Human and Veterinary Pharmaceuticals in the Environment, 14.-16.04.2003, Lyon, Frankreich.
- [23] 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 19.-24.05.2003, Goslar.
- [24] Niessen WMA (1999) J. Chromatogr. A 856: 179-197.
- [25] Ternes TA, Stüber J, Herrmann N, McDowell D, Ried A, Kampmann M, Teiser B (2003) Water Research 37: 1976-1982.



AUFSÄTZE

Tabelle : Vergleich der untersuchten Oxidations-Varianten anhand der Halbwertszeit τ und des Substanzabbaus der Leitsubstanz Cyclophosphamid (CP) sowie der Toxizitätsreduktion nach umuC-Test.

Verfahren / Maßstab	τ (CP) [min] ¹	Zeit für Substanzabbau > 99 % [min] ¹	Toxizitätsreduktion (umuC-Test) [%]
Laborapparatur			
Hg-Nd (15 W/L)	-	kein Abbau	n.b.
Hg-Nd (15W/L) + 1 g/L H_2O_2	3,9	15	> 98 % nach 120 min
Hg-Md (150 W/L) + 2 g/L H_2O_2	26	> 40	n.b.
Hg-Md (150 W/L) + 80 mg /min $L^{-1}O_3$	-	kein Abbau	n.b.
Hg-Md (150 W/L) + 1 g/L H_2O_2 und 80 mg /min $L^{-1}O_3$	> 120	20 % Abbau nach 120 min	n.b.
O_3 (80 mg /min L^{-1})	-	kein Abbau	n.b.
halbtechnische Anlagen			
Md (2100 W/L) + 1 g/L H_2O_2 , Fa. UMEX	0,4	1,7	> 99 % nach 60 min
Nd (120 W/L) + 1 g/L H_2O_2 , Fa. UMEX	3,8	23	n.b.
Blasensäule, 25 mg O_3 /min L^{-1} , Fa. Wedeco	2,6	11	> 99 % nach 16 min

¹ bezogen auf 1 L Reaktorvolumen

² n.b. = nicht bestimmt

Festphasenmikroextraktion (SPME) in Kombination mit der GC

Friedrich Werres

Die Anzahl der in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) ist in den vergangenen Jahren nicht zuletzt aufgrund gesetzlicher Regelungen stark eingeschränkt worden. In den späten 80er Jahren besaßen noch etwa 1700 Produkte mit über 300 Wirkstoffen eine Zulassung. In den folgenden Jahren verringerte sich diese Zahl zwar; dennoch besitzen auch heute noch etwa 1000 Produkte mit mehr als 200 Wirkstoffen eine Zulassung.

Durch ständige Weiterentwicklung bestehender und Einführung neuer analytischer Bestimmungsmethoden wurde frühzeitig der Notwendigkeit Rechnung getragen, eine Vielzahl der in Grund-, Oberflächen- und Trinkwässern zunehmend gefundenen anthropogenen organischen Stoffe systematisch zu erfassen. Die Kapillargaschromatographie (GC) sowie die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit unterschiedlichen Detektionsarten und zum Teil hochtechnisierten Kopplungstechniken (GC-MS, HPLC-MS) gehören heute zum Stand der Technik und werden zur Lösung schwieriger analytischer Aufgaben herangezogen. Gestiegen sind aber auch die Anforderungen an die Probenaufbereitungstechniken, die einer instrumentellen Bestimmung organischer Wasserinhaltsstoffe im Spurenbereich in der Regel vorausgehen und häufig den Hauptaufwand des gesamten Bestimmungsverfahrens ausmachen. Insbesondere die unterschiedlichen Anreicherungsverfahren (Flüssig/flüssig-Extraktion bzw. Festphasenextraktion) und die mitunter bei polaren Stoffen notwendigen Derivatisierungsschritte sind für Untersuchungsstellen, die im Rahmen der Trinkwasserverordnung Untersuchungen durchführen, mit erheblichen Sachmittel- und Personalkosten sowie meist auch mit einem hohen Zeitbedarf verbunden.

Die Flüssig/flüssig-Extraktion ist die ältere der beiden genannten Methoden. Sie wird heute in den meisten typischen Anwendungsbereichen bereits durch die Festphasenextraktion ersetzt. Ihr größter Nachteil

ist der Verbrauch großer Volumina hochreiner (und teurer) sowie teilweise auch toxischer organischer Lösungsmittel, die anschließend einer sachgerechten Entsorgung zugeführt werden müssen. Die Festphasenextraktion hingegen ist heute im Bereich der Umweltanalytik weit verbreitet. Beide Verfahren erfordern jedoch für jede Probenaufarbeitung ein großes Probenvolumen von mindestens 1 bis 2 Liter des zu untersuchenden Wassers. Das Gelingen beider Verfahren, insbesondere die Reproduzierbarkeit (und damit die Kalibrierfähigkeit), hängt im entscheidenden Maß vom exakten Einhalten der Bedingungen einer Reihe arbeitsintensiver Verfahrensschritte ab. Der Zeitbedarf für die Aufbereitung einer Wasserprobe beträgt mehrere Stunden.

Prinzip der Festphasenmikroextraktion

Die Festphasenmikroextraktion (solid-phase microextraction / SPME) stellt seit einigen Jahren bereits für bestimmte Anwendungsgebiete eine kostengünstige Alternative zur Festphasenextraktion dar. Es handelt sich um eine einfach und schnell durchführbare Technik, die sich gleichermaßen für die Analytik einer Vielzahl leichtflüchtiger wie auch mittel- und schwerflüchtiger Komponenten eignet und eine Probenvorbereitung sogar ohne die Verwendung eines organischen Lösungsmittels ermöglicht.

Das Verfahren wurde erstmals von Pawliszyn und Mitarbeitern beschrieben [1]. Die Abbildung auf Seite 101 zeigt das Prinzip. Es handelt sich um eine Kombination der Probenvorbereitung mit der Chromatographie. Kernstück des Verfahrens bildet eine chemisch modifizierte fused-silica-Faser, die auf ihrer Oberfläche mit einem geeigneten Adsorbens (z.B. Polydimethylsiloxan oder Polyacrylat) beschichtet ist. Die Faser ist mit einem Metallstift verbunden und wird von einer Stahlnadel – ähnlich einer Injektionsnadel einer handelsüblichen GC-Spritze – umgeben, aus der sie jeweils während der Adsorption bzw. Desorption herausgeschoben werden kann. Zunächst durchsticht der Stahlmantel der modifizierten GC-Spritze das Septum des Probengefäßes, in dem sich nur wenige ml der Wasserprobe befinden müssen. Durch Eintauchen der Faser in die kräftig gerührte Flüssigkeit werden die Analyten aus der Probe extrahiert. Ähnlich wie bei der Festphasenextraktion geschieht dies auch hier zunächst durch eine Adsorption der Analyten an einem Adsor-



Der Autor

Friedrich Werres studierte an der Ruhr-Universität Bochum Chemie. Als Mitarbeiter des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Wasserforschung leitet er die Organisch Chemische Analytik des Instituts und ist aktiv in die Arbeit der nationalen und internationalen Normung von Analysenverfahren eingebunden.

CLB – Memory

Die CLB-Beilage für Ausbildung in Chemie, Labortechnik,
Chemietechnik, Biologie und Biotechnik

März 2004

Ein Vorschlag zur Behandlung im Chemie-Unterricht der Oberstufe Steroide – Aufbau, Wirkung und Analytik

Volker Wiskamp, FH Darmstadt;
Martin Holfeld, Kaufmännische
Schulen des Lahn-Dill-Kreises

Aktuelle Dopingaffären können aufgegriffen werden, um Oberstufenschüler neugierig auf „Chemie“ zu machen. Was sind anabole Steroide? Wie funktionieren und welche Nebenwirkungen haben sie? Wie werden sie nachgewiesen? Was ist das Besondere am Steroid-Grundgerüst? Wo begegnet es uns sonst noch?

Als die THG-Doping-Affäre im Jahr 2003 Schlagzeilen machte, wollten die Schüler eines Sport- und Chemiekurses mehr darüber wissen. Deshalb wurde eine Unterrichtseinheit durchgeführt, in der die Jugendlichen zunächst Referate über den Skandal, Allgemeines über anabole Steroide (Abbildung 1) und deren kraftfördernde Wirkung und schädliche Nebenwirkungen sowie über ihre analytische Bestimmung hielten. Danach betrachteten sie Modelle auch anderer Steroide wie Cholesterin und Chlolsäure, um ein Gefühl für Struktur/Eigenschaft-Korrelationen zu bekommen.

Hervorragendes Unterrichtsmaterial und vielseitige Doping-Informationen, speziell für Kinder und Jugendliche, befinden sich auf der Web-Seite des Instituts für Biochemie der Deutschen Sporthochschule Köln [1] (vgl. auch [2] und [3]).

Die THG-Affäre

Im Leistungssport geht es um viel Geld. Deshalb ist eine Leistungssteigerung durch Dopingmittel unlauterer Wettbewerb und strafbar.

Die Olympischen Spiele von 1988 wurden durch den gedopten 100-Meter-Sprinter Ben Johnson getrübt, dem der unerlaubte Gebrauch des anabolen Steroids Stanozolol nachgewiesen wurde. Der Fußballer Edgar Davids und der Tennisspieler Petr Korda dopten sich mit Nandrolon und so ließen sich weitere Vorfälle aufzählen.

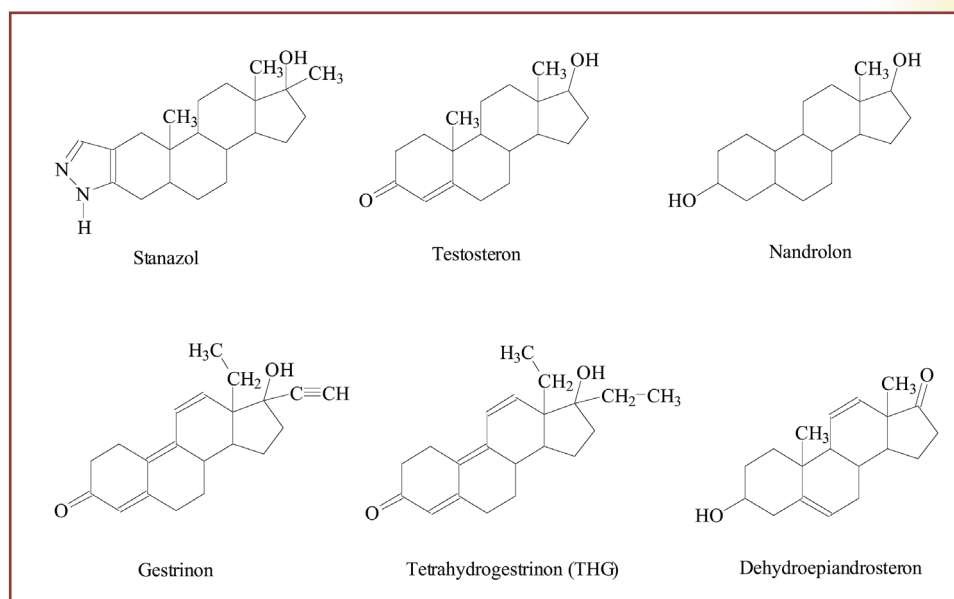
Der THG-Skandal aus dem Jahr 2003 hat eine neue kriminelle Dimension. Ein amerikanischer

Leichtathletik-Trainer behauptete, dass die Sportler eines Trainerkonkurrenten mit einem neuen Wirkstoff gedopt wären. Bei der Untersuchung einer anonym eingeschickten Spritze wurde Tetrahydrogestrinon identifiziert.

THG ist ein „Designer-Steroid“, das durch Modifikation des Dopingmittels Gestrinon hergestellt wird. Wahrscheinlich werden unter Verwendung eines geeigneten Katalysators zwei Moleküle Wasserstoff an die Ethinyl-Gruppe an der Position C-17 des Steroids addiert.

Manche Doping-Laboratorien bezeichnen THG auch als Doping-Maske. THG stand bis zum Zeitpunkt seines Nachweises in den

Abbildung 1:
Anabole Steroide



Urin-Proben von Sportlern auf keiner Dopingliste, obwohl es zu den anabol androgenen Steroid-Hormonen (siehe unten) zu zählen ist. Seit drei Jahren gibt es eine Welt-Antidoping-Agentur, und die Zahl der unabhängigen Kontrollinstitutionen wächst. Obwohl Experten seit einiger Zeit vor Doping-Masken warnen, wäre THG ohne den anonymen Hinweis wahrscheinlich nicht entdeckt worden.

Zuerst sah es so aus, als handele es sich um eine auf amerikanische Athleten beschränkte Affäre. Unter anderen wurde die Doppelweltmeisterin im 100- und 200-Meter-Sprint, Kelly White, überführt. Aber die Dopingwelle erstreckte sich auch nach Europa. Der britische 100-Meter-Europameister und -Rekordhalter Twain Chambers wurde ebenfalls positiv auf THG getestet.

Was sind anabole Wirkstoffe?

Anabole Wirkstoffe – kurz Anabolika – sind künstlich hergestellte Hormone. Sie leiten sich von dem männlichen Geschlechtshormon Testosteron ab. Beim Testosteron unterscheidet man eine androgene (die männlichen Geschlechtsmerkmale beeinflussende) und eine anabole (muskelaufbauende) Wirkung. Bei der Herstellung synthetischer Anabolika will man bevorzugt die anabole Wirkung auszunutzen, die androgene ist aber weiterhin vorhanden und kann folgende Nebenwirkungen hervorrufen:

- Allgemeine Nebenwirkungen: Ausbildung von Akne und Wassereinlagerungen im Gewebe.
- Schädigung des Herzkreislaufsystems: Unter Anabolika-Anwendung wird die Konzentration der HDL-Fetteiweiße im Blutplasma erniedrigt und gleichzeitig die der

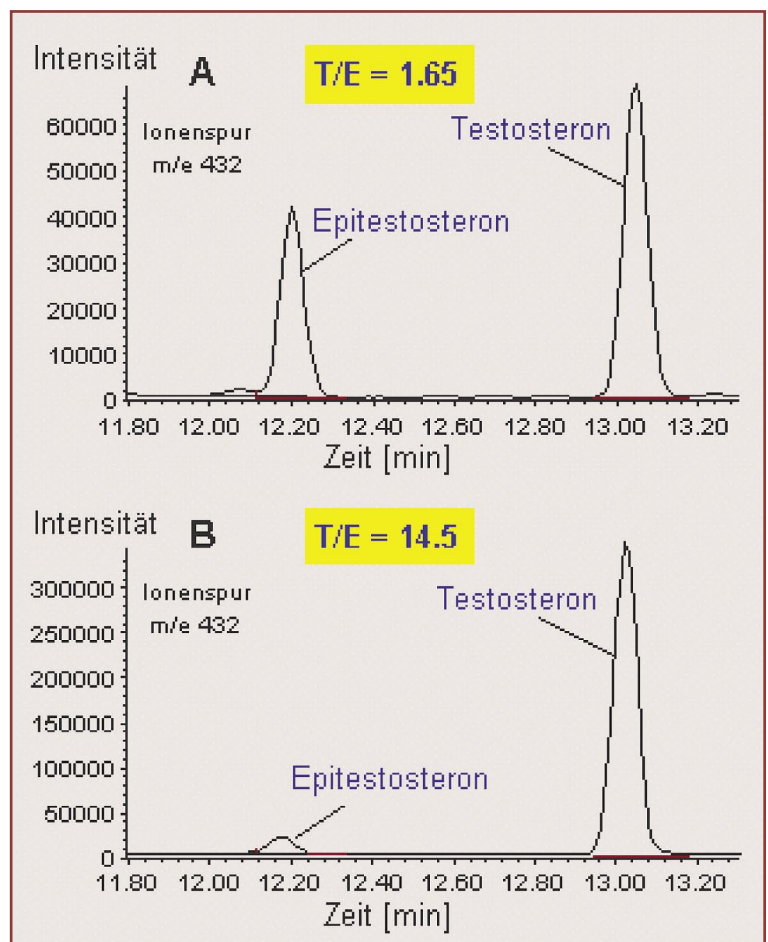
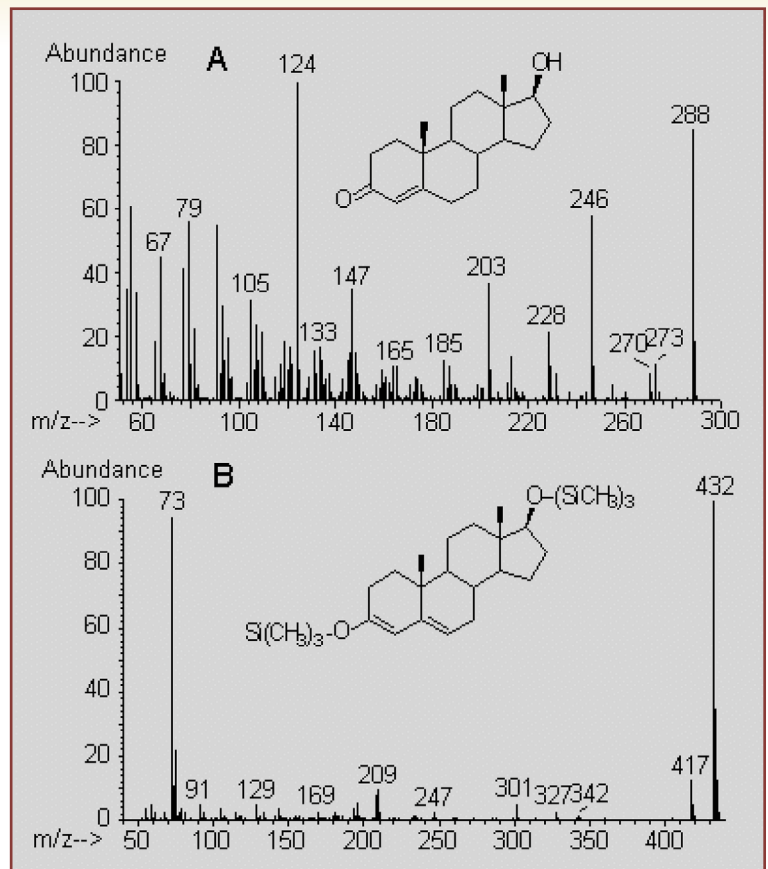


Abbildung 2 (oben): Massenspektren von Testosteron (A) und Testosteron-bis-TMS (B).

Abbildung 3 (unten): Gaschromatogramme von Blutproben eines nicht-gedopten (A) und eines gedopten (B) Sportlers (Quelle für beide Abbildungen: Institut für Biochemie der Deutschen Sporthochschule Köln).

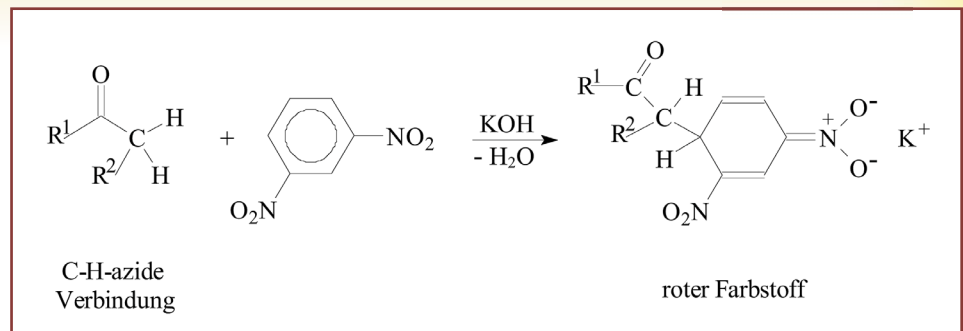
LDL-FetteiweiÙe erhöht. Damit erhöht sich der Quotient LDL/HDL, was als Risikofaktor zu sehen ist.

- Herzhypertrophie und Kapillarisation: Bei Hypertrophie der Herzmuskelzelle fehlt die notwendige Kapillarisation, wodurch es zu einem Sauerstoffmangel und zu Schädigungen kommt.
- Leberschäden: Anabolika über eine längere Zeit genommen, können zu irreversiblen Leberschäden führen. Besonders die an Position C-17 methylierten Steroide wie Stanozol sind gefährlich. Deshalb wird dieser Stoff heute so gut wie nicht mehr verwendet.
- Vermännlichung bei Frauen: Alle Anabolika verursachen bei Frauen eine Zunahme der Körperbehaarung, eine Veränderung der Stimme, Störungen des Menstruationszyklus und eine irreversible Klitoris hypertrophie.
- Verweiblichung beim Mann: Dies können eine abnormale BrustvergrÙerung oder Abnahme der Potenz bis zur Impotenz sein.
- Allgemeine Gefahren durch Schwarzmarktpreparate: Neben der Beschaffungskriminalität sind hier die Infektionsgefahr bei der Verwendung von nicht sterilen Spritzen und das Risiko der falschen Dosierung zu nennen.

Am Ende dieses Teil des Referates sind sich die Schüler sowohl der kriminellen Einstellung der gedopten Sportler (falsche Idole), deren Betreuern und der Dopingmittel-Hersteller als auch der Tatsache bewusst, dass Doping hochgradig gesundheitsschädlich ist.

Analytik von Steroiden

Der Nachweis von Steroid-Hormonen erfolgt – gegebenenfalls nach Derivatisierung mit Trimethylchlorosilan – ber Gaschromatografie in Kombination mit Massenspektroskopie (Abbildung 2).



Um zu unterscheiden, ob es sich zum Beispiel um körpereigenes Testosteron oder solches aus Dopingmitteln handelt, bestimmt man in präparierten Blutproben gaschromatografisch das Verhältnis von Testosteron und Epitestosteron, einem Stereoisomeren des Testosterons. Normalerweise ist der T/E-Quotient recht konstant. Liegt er über 6, so wurde vermutlich gedopt (Abbildung 3).

Dieser Teil des Referates überzeugt die Schüler von der Leistungsfähigkeit der modernen instrumentellen Analytischen Chemie.

Früher wurden 17-Ketosteroide im Urin mit 1,3-Dinitrobenzen und Kalilauge qualitativ nachgewiesen (Methode nach Zimmermann, Abbildung 4). Diese Methode eignet sich für ein lustiges Doping-Sünder-Suchspiel (Abbildung 5). Jeder Schüler gibt einen Modell-Urin ab.

Dieser enthält – bis auf einen Fall – 96%igen Alkohol. Lediglich der Modell-Urin des „Doping-Sünders“ beinhaltet zusätzlich 0,05% des Steroids Dehydroepiandrosteron (siehe Abbildung 1). Von jeder Probe wird 1 ml in einem Reagenzglas mit 1 ml 2%iger ethanolischer Dinitrobenzen- und 1 ml 3 mol/l Kaliumhydroxid-Lösung versetzt, gemischt und 15 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Dann ist der „Übeltäter“, dessen Probe sich verfärbt hat, erwischt. (Hinweis: Da das Ketosteroid Dehydroepiandrosteron teuer und nur mit Eigenverbleiberklrung im Chemikalienhandel erhältlich ist, kann das „Spiel“ auch mit Aceton durchgeführt werden, das ebenfalls ein C-H-azides Keton ist und entsprechend reagiert. Der Reaktionsmechanismus sollte allerdings am Beispiel des Ketosteroids diskutiert werden.)

Abbildung 4: Mit 1,3 Dinitrobenzen und Kalilauge kann man 17-Ketosteroide im Urin qualitativ nachweisen.

Abbildung 5: Schüler suchen den „Doping-Sünder“.



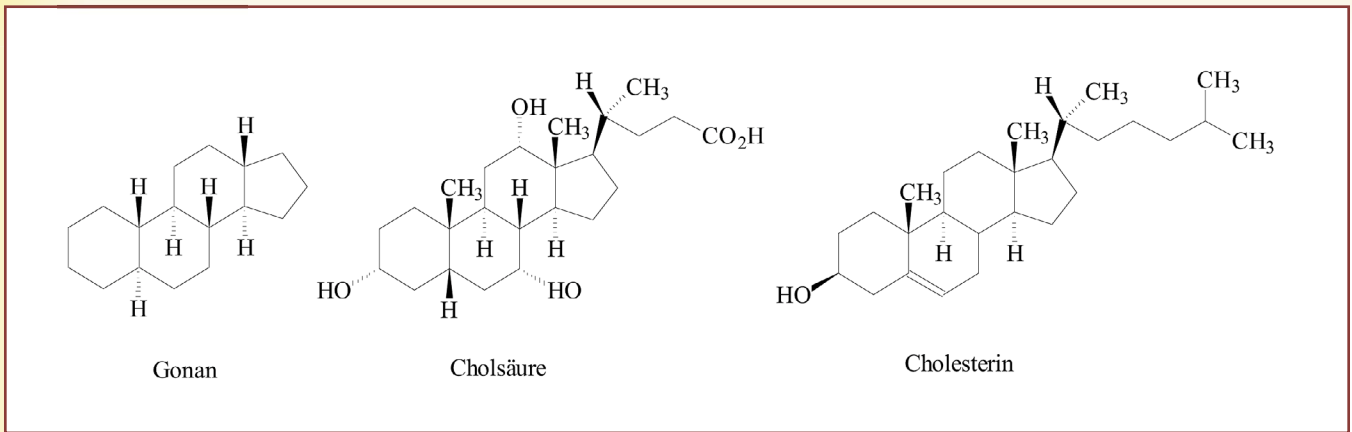


Abbildung 6:
Gonan, Cholsäure
und Cholesterin.

Bau von Steroid-Modellen

Für das Verständnis der chemischen Struktur und der Eigenschaften von Steroiden ist es förderlich, dass die Schüler mit einem Molekülbaukasten zunächst Gonan (Abbildung 6), den Grundbaustein der Steroide, basteln und mit dem Modell des Cyclohexans vergleichen. Während Cyclohexan von der Sessel- in die Wannenkonformation umklappen kann und umgekehrt, sind die verzahnten Ringe des Gonsans nur bedingt beweglich.

Wenn die Jugendlichen anschließend ein Cholsäure-Modell bauen (Abbildung 6), erkennen sie, dass die polaren OH-Gruppen und die Carboxyl-Gruppe auf einer Seite des Moleküls stehen und diesem amphiphilen Charakter und damit Tensid-Eigenschaften verleihen: Cholsäure ist eine Gallensäure, die Fett und Wasser im Verdauungstrakt miteinander kompatibel macht.

Am Modell des Cholesterins (Abbildung 6) erkennen die Schüler

ebenfalls einen polaren und einen unpolaren Molekülteil, und die Bedeutung des Cholesterins für den Aufbau vieler Zellmembrane (Einlagerung zwischen die Phospholipide) wird ihnen verständlich.

Ergänzende Themen

Ergänzend bieten sich z.B. folgende Themen der vielseitigen Steroid-Chemie für den Oberstufenunterricht (Schülerreferate) an:

- Von Isopren über Squalen zum Steroid
- Cholesterin im Blut
- Cortison – ein wichtiger Entzündungshemmer
- Wirkstoffe in der Anti-Baby-Pille

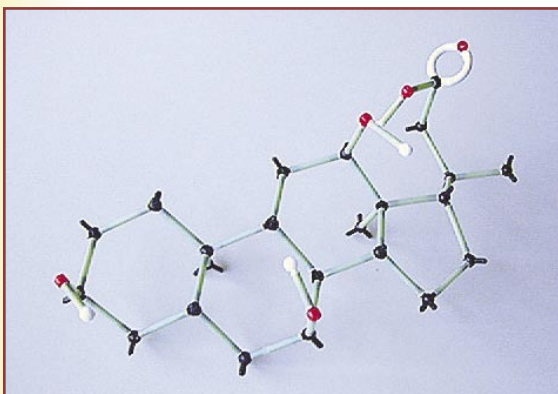
Dank

Besonderer Dank gebührt Prof. Dr. W. Schänzer, Biochemisches Institut der Deutschen Sporthochschule Köln, für seine fachlichen Informationen und für die Überlassung der Massenspektren und Gaschromatogramme.

Literatur

- [1] Schänzer, W.: Doping-Informationen des Instituts für Biochemie der Deutschen Sporthochschule Köln: www.doping-info.de; Links: „Doping-Aufklärung für Kinder- und Jugendliche“, „THG – Tetrahydrogestrinon“, „Nebenwirkungen“, „Analytik“
- [2] Schänzer, W.: Doping und Dopinganalytik, Chemie in unserer Zeit 31 (1997), Heft 5, S. 218-228.
- [3] Thevis, M. und Schänzer, W.: Dopinganalytik mittels GC-MS und LC-MS/MS, CLB 54 (2003), Heft 5, S. 180-183.

Abbildung 7:
Cholsäure im
Mint-Modell.



Hochschullehrernachwuchs-Preis für Polymerforschung

Die Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie, Dechema, hat Dr. Oliver Brüggemann von der TU Berlin den Hochschullehrernachwuchs-Preis 2004 zuerkannt. Er erhält den Preis für seinen Vortrag „Herstellung und Anwendung molekular geprägter Polymere“, den er auf dem siebten Vortragstreffen des Hochschullehrer-Nachwuchses für Technische Chemie und Biotechnologie hielt. Es ist einer von zwei Vorträgen, die ausgezeichnet wurden. Brüggemann studierte an der Universität Hannover am Institut für Technische Chemie und promovierte dort 1997. Nach Stationen an der ETH Lausanne und dem der Universität Lund in Schweden habilitiert Brüggemann seit 1999 am Fachgebiet Technische Chemie der Technischen Universität Berlin. Im Vorjahr würdigte die Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH seine innovative Arbeit zu Polymeren mit dem Wissenschaftspreis 2003. Der Hochschullehrernachwuchs-Preis wird jährlich von der Dechema an bis zu drei Wissenschaftler vergeben, deren Vorträge besondere Anerkennung gefunden haben.

Rosten unter anaeroben Bedingungen

Sulfatreduzierende Bakterien korrodieren Eisen

Manfred Schlösser, Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie

Eisen ist wohl das technologisch wichtigste Metall, hat aber einen Nachteil: Ungeschütztes Eisen rostet. Hauptschuld daran trägt der Sauerstoff der Luft, der Eisen in nasser Umgebung angreift. In vollständig wassergefüllten Rohrleitungen und Behältern, wo nur Wasser aber keine Luft vorhanden ist, wäre Eisen im Prinzip recht lange beständig. Doch statt von Sauerstoff wird das Eisen unter diesen Verhältnissen oft von Bakterien angegriffen, die speziell an ein Leben ohne Sauerstoff angepasst sind.

Man spricht dann von anaerober Biokorrosion. Diese ist seit Jahrzehnten bekannt und höchst unerwünscht, zum Beispiel in der Erdöltechnologie. Weniger bekannt ist, welche Bakterienarten die Hauptübeltäter sind und welcher Mechanismus dabei abläuft. Jetzt wurden Bakterien entdeckt, die Eisen deutlich schneller als bisher bekannte Arten korrodieren, aber dennoch bislang offensichtlich übersehen worden sind. Experimente sprechen dafür, dass diese Bakterien auf eine noch ungeklärte Weise, aber auf jeden Fall im engen Kontakt mit dem Eisen diesem Elektronen entziehen, und Elektronenzug aus einem Metall heißt, dass dieses korrodiert.

Mit der ersten Herstellung von Eisen vor vermutlich fünftausend Jahren wurde der Menschheit das auch heute noch wichtigste Gebrauchsmetall beschert: Eisen, besonders in Form von Stählen, ist fest, elastisch, gut zu verarbeiten, härtbar und zudem preiswert. Eisen hat nur einen gravierenden Nachteil: Ohne Schutzanstrich oder Legierung mit anderen, teureren Metallen rostet es, das heißt, der Sauerstoff (O_2) der Luft oxidiert das feste metallische Eisen (Fe) in

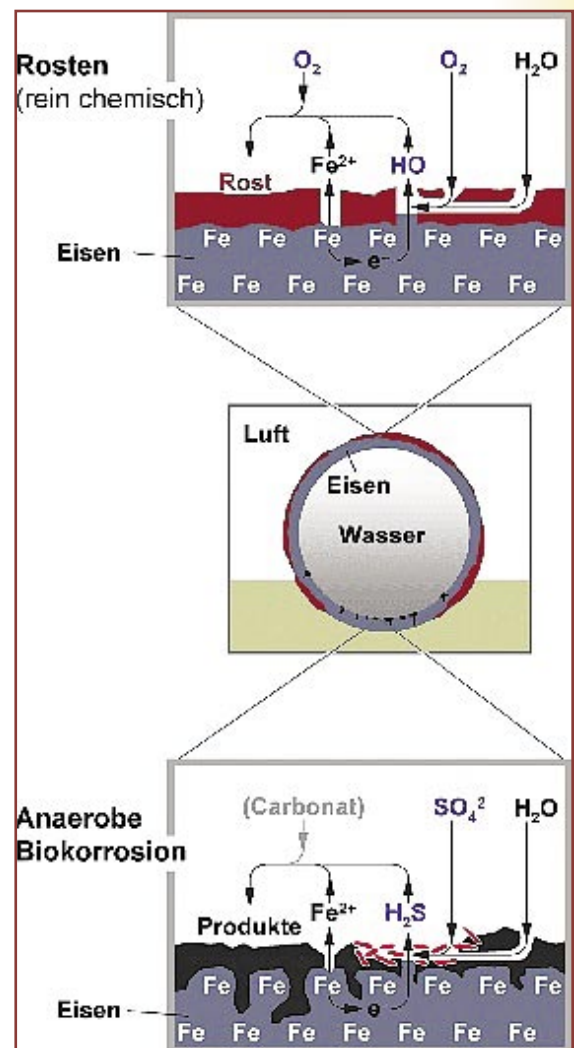
nasser Umgebung fortschreitend zu bröseligen, wasserhaltigen Oxiden, wobei – chemisch gesehen – das nullwertige Metall dreiwertig (Fe^{3+}) wird (Abbildung 1). Doch auch unter Ausschluß von O_2 ist Eisen nicht beliebig beständig, sondern wird von Wasser (H_2O) allein angegriffen; dabei entstehen flockige Formen des zweiwertigen Eisens (Fe^{2+}) und Wasserstoff (H_2). Zum Glück ist diese Korrosion unter Luftausschluß – im Vergleich zum Rosten an der Luft – sehr langsam. Deshalb hat man auch lange Zeit zum Beispiel für Heizungsrohre einfaches Eisen verwendet. Solange sie innen mit Wasser gefüllt und luftfrei blieben, trat meist über Jahrzehnte kein nennenswerter Korrosionsschaden auf.

Bei der Auflösung des Eisens, ob mit oder ohne Sauerstoff, handelt es sich um elektrochemische Prozesse, das heißt, die chemischen Reaktionen sind mit dem Fließen elektrischer Ströme verbunden. Da mag es zunächst überraschen, dass auch Mikroorganismen, also kleinste einzellige Lebewesen, bei der Eisenkorrosion eine Rolle spielen können. Tatsächlich weiß man aber schon seit mehr als siebzig Jahren, dass die sonst erstaunlich lange Haltbarkeit von Eisen sich in luftfreiem Wasser durch bestimmte Bakterien dramatisch verkürzt. Überhaupt verfügen diverse Mikroorganismen-Arten über Mechanismen, etliche harte Materialien wie beispielsweise Kalksandstein oder die Substanz unserer Zähne aufzulösen. Während die Auflösung letzterer Materialien relativ einfach allein durch Einwirkung ohne Beteiligung von elektrischen Strömen erklärt werden kann, ist die Auflösung von Eisen durch Mikroorganismen ein komplexer elektrochemischer Prozess. Dieser macht sich nicht so sehr als flächige Korrosion sondern eher als Lochfraß bemerkbar, zum Beispiel in Pipelines, und kann kostspielige

Schäden verursachen. Hauptverursacher sind sulfatreduzierende Bakterien. Sie sind überall in Gewässern verbreitet und können aber weder Mensch noch Tier noch Pflanze infizieren. Bei diesen Bakterien gibt es zwei Korrosionsmechanismen:

Der eine Korrosionsmechanismus ist offensichtlich: Diese Bakterien leben davon, dass sie das in natürlichen Wässern häufige Sulfat (SO_4^{2-}) zu Schwefelwasserstoff (H_2S) reduzieren. Bei Arbeiten in schlecht belüfteten Abwassersystemen fürchtet man H_2S zu Recht. Als Reduktionsmittel für die Umwandlung von SO_4^{2-} zu H_2S dienen diesen Bakterien Produkte aus natürlichen Verwesungsprozessen,

Abbildung 1: Aerobes und anaerobes Korrosionsschema für Eisen (Abbildungen: MPI, Bremen).



zum Beispiel im häuslichen Abwasser, die dabei zu Kohlendioxid (CO_2) oxidiert werden. H_2S greift dann das Eisen an, wobei sich pechschwarze Reaktionsprodukte bilden.

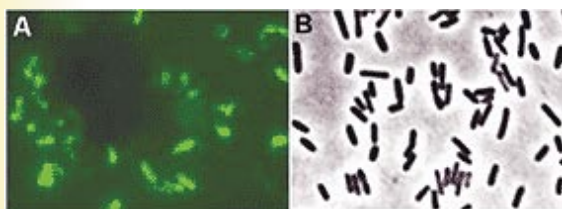
Der andere Korrosionsmechanismus ist weniger klar, obwohl schon um 1930 Modellvorstellungen dazu entwickelt wurden. Sulfatreduzierende Bakterien verwenden nämlich auch H_2 , um SO_4^{2-} zu reduzieren. Weil sich auf Eisen in Wasser langsam H_2 , „kathodischer Wasserstoff“, als Produkt bildet, wurde lange angenommen, dass dessen Verbrauch durch die sulfatreduzierenden Bakterien die Auflösung des Metalls im Wasser

beschleunigt. Ein solches Prinzip ist aus der Chemie wohlbekannt: Wird das Produkt aus einer antriebschwachen chemischen Reaktion in einer zweiten, sich anschließenden Reaktion gleich weiter verbraucht, kommt die erste Reaktion auf Touren. Im Falle der Biokorrosion von Eisen ist jedoch diese verlockende Vorstellung offensichtlich nicht haltbar. Am Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie, Bremen, wurden in Zusammenarbeit mit dem Materialprüfungsamt in Bremen und dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Bakterien entdeckt, welche Eisen deutlich schneller korrodieren, als es durch Verbrauch von Wasserstoffgas jemals möglich wäre. Alles spricht dafür, dass sie im engen Kontakt mit dem Eisen diesem direkt Elektronen entziehen und so gewissermaßen den Umweg über „kathodischen Wasserstoff“ umgehen. Und Elektronenentzug aus Eisen bedeutet Korrosion. Wie

ein Elektronenfluss über die winzig kurze, aber dennoch über eine „Stromleitung“ zu überbrückende Strecke zwischen Eisen und Bakterienzellen zustande kommt, ist noch unbekannt. Versteht man erst einmal deren Biochemie, wird man auch gezielter forschen können, um Schutzmaßnahmen zu entwickeln.

Man darf annehmen, dass die neu entdeckten Bakterien eine wichtige, aber bisher übersehene Rolle bei der biologischen Eisenzerstörung spielen. Das Ausgangsexperiment für das Aufspüren dieser Bakterien war recht einfach: Zunächst wurden kleine Eisenstücke in Meeresschlamm in sauerstofffreien Flaschen gesteckt. Nach mehreren Wochen wurden die Bakterien, die auf dem allmählich dahinschwindenden Metall wuchsen, analysiert. Die eigentlich korrosiven Arten erwiesen sich dabei allerdings als schwieriger zu isolieren als begleitende Arten.

Abbildung 2: Mikroskopische Aufnahme der kürzlich entdeckten sulfatreduzierenden Bakterien.



Lehreinheiten und Multimedia-Bausteine für den Chemieunterricht Vernetztes Studium – jetzt für die Schule

Am Rande der Chemiedozententagung Anfang März in Dortmund stellte das Fachinformationszentrum Chemie Berlin (FIZ) elektronische Unterrichtseinheiten für die Chemieausbildung vor. Die multimedialen Lehrmittel wurden von wissenschaftlichen Teams an Chemielehrstühlen entwickelt. Jeder Baustein behandelt ein in sich abgeschlossenes Thema. Lehrkräfte und Ausbilder können fertige Unterrichtsmodule nutzen oder eigene Lehrangebote aus Texten und multimedialen Visualisierungen erstellen und sie über das Hochschul- oder Firmennetz für die Studierenden online verfügbar machen. Interessierten bietet das FIZ einen kostenlosen Test an.

Viele der Unterrichtseinheiten sind interaktiv aufgebaut. So lassen sich zum Beispiel Strukturformeln per Mausklick drehen und/oder in ihrem Molekülaufbau verändern. Experimente und der Umgang mit Laborgeräten können simuliert werden; Videosequenzen zeigen Reaktionsabläufe. Das Lehrmaterial erlaubt Studierenden beispielsweise, mit einem Gas-Chromatographen zu experimentieren (siehe CLB 07/2003, Seite M55), neue Arzneimittel zu modellieren („Drug Design“), Phasengleichgewichte am Bildschirm zu verändern und die Auswirkungen zu beobachten oder auch nur fasziniert zuzugucken, wie die Vorgänge der Nuklearmagnetischen Resonanz (NMR) am Computer sichtbar werden.

Dabei handelt es sich um Unterrichtseinheiten und Lerndatenbestände aus dem BMBF-Leitprojekt „Vernetztes Studium – Chemie“ (VS-C). Mit diesem Projekt fördert das Bundesforschungsministerium (BMBF) seit 1999 und noch bis zum Herbst dieses Jahres den Aufbau einer interaktiven, webbasierten Lernplattform für verschiedene Chemie-Ausbildungsmodelle. In diesem Rahmen haben rund 150 wissenschaftliche Autoren und Entwickler bereits mehrere Tausend Lehr- und Lernmodule geschaffen. Die Unterrichtsbausteine decken Lehrstoff für die Chemie, die Biochemie, Medizin, Pharmazie, Physik, Mathematik, Messtechnik und Informatik ab. Details zu VS-C gibt es im Internet unter www.vs-c.de oder unter www.chemistry.de.

Nützliche Ratgeber 7: Broschüre der GDCh

„Chemie studieren“

Chemie studieren – ist es das, was ich machen will? Was erwartet mich im Studium und wie sehen die Berufsperspektiven aus? Antworten auf diese Fragen bietet die völlig überarbeitete Neuauflage der Broschüre „Chemie studieren“, herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh).

Die GDCh-Broschüre „Chemie studieren“ wendet sich vor allem an Oberstufenschüler, die Freude und Interesse an den Naturwissenschaften haben und ein Studium der Chemie, der Biochemie, der Lebensmittelchemie oder des Lehramts Chemie in Erwägung ziehen.

Sie dient darüber hinaus Studienanfängern als Orientierung, weil sie mögliche Teildisziplinen der Chemie aufgreift und beschreibt. Weiterhin informiert die Broschüre über neue Studiengänge in der Chemie, die nicht mehr mit dem Diplom, sondern mit dem Bachelor- und Mastertitel abschließen – sowohl an Universitäten als auch an Fachhochschulen. Auf über 100 Seiten sind Fakten und Wissenswertes zusammengefasst, ergänzt durch persönliche Stellungnahmen und Erfahrungen von Hochschul- und Industriechemikern.

Die kostenlose Broschüre ist erhältlich unter E-Mail: ab@gdch.de.

Befragung von Schulabgängern 2002

Studierfreudigkeit steigt wieder

Nach kontinuierlichem Rückgang in den 90er Jahren ist die Studierbereitschaft wieder angestiegen. Nahezu drei Viertel (73 Prozent) aller studienberechtigter Schulabgänger haben sich für einen Universitäts- oder Fachhochschulabschluss als Ziel der beruflichen Qualifizierung entschieden.

Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Bundesländern sehr groß: Zwischen dem Land mit der höchsten und dem mit der niedrigsten Studierneigung liegen 19 Prozentpunkte. Dies sind zentrale Ergebnisse der von der Hochschul-Informationssystem GmbH Hannover durchgeführten Befragung von Schulabgängern, die im Jahr 2002 ihre Hochschulreife erworben haben. Befragt wurde eine auf Bundes- und Länderebene repräsentative Stichprobe von 12 300 Personen. Die Untersuchung wurde Ende 2002/Anfang 2003 durchgeführt.

Mit 73 Prozent im Minimum liegt die Studierquote um sieben Prozentpunkte über der des zuvor untersuchten Jahrgangs 1999 und damit fast wieder auf dem hohen Niveau von Beginn der 90er Jahre (zwischen 76 und 74 Prozent). Wichtiger Grund für die gestiegene Studierfreudigkeit sind die wieder deutlich optimistischeren Einschätzungen der Arbeitsmarkt- und Berufsaussichten für Hochschulabsolventen. Zwar ist der jüngste Anstieg der Studierfreudigkeit in fast allen Bundesländern zu beobachten (am stärksten bei den Studienberechtigten aus Hamburg, Saarland und Sachsen-Anhalt). Dennoch bleiben die Niveauunterschiede zwischen den einzelnen Bundesländern erheblich: Die aktuell höchsten Studierquoten wurden für Bremen (82 Prozent) und Bayern (80 Prozent), die niedrigsten für Niedersachsen, Thüringen (jeweils 68 Prozent) und Brandenburg (63 Prozent) ermittelt.

Aus der Bildungslandschaft

- Die Zentrale Einrichtung für Weiterbildung der Universität Hannover (ZEW) bietet ein berufsbegleitendes **Weiterbildungsprogramm im Bereich Qualitätsmanagement** an. Das Programm richtet sich an Führungskräfte sowie Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter aus Industrie- und Dienstleistungsunternehmen, die für qualitätsrelevante Tätigkeiten zuständig sind, ein Qualitätsmanagement-System in die Praxis umsetzen oder diese Aufgabe neu übernehmen und gestalten sollen. Nähere Informationen gibt Britta Orzol unter Telefon 0511 76219108 oder per E-Mail: b.orzol@zew.uni-hannover.de.

- Das Mikro- und Nanotechnologie-Netzwerk MNT der Euregio Bodensee bietet ein postgraduales Masterstudium. Es richtet es sich an Diplomingenieure aus den Bereichen Naturwissenschaften, Elektronik und Maschinenbau, die sich berufsbegleitend in Spezialgebieten der **Mikro- und Nanotechnologien** vertiefen wollen. Der Studiengang beginnt im Oktober 2004 und wird vorwiegend an der FH Vorarlberg FHV durchgeführt. Das Weiterbildungsangebot des MNT-Netzwerks ist ein grenzüberschreitender Masterstudiengang nach österreichischem Recht. Er ist nach internationalem Standard konzipiert. Die wissenschaftliche Leitung hat Prof. Dr. Andreas Stemmer, ETH Zürich.

- Mit mehr als 30 000 Nutzern allein an der Universität Heidelberg spricht die **E-Learning-Plattform .LRN(TM)** jetzt auch viele Sprachen. Mit der Version 2.0 hält die Internationalisierung in diese Lehr- und Lernplattform Einzug und erlaubt die weltweite Verwendung dieses Open-Source-Projektes in 13 Sprachräumen, darunter Arabisch und Chinesisch – 20 weitere sind derzeit in Entwicklung.

- Die erste Max-Planck-Forschungsgruppe, die direkt an einer Universität arbeiten soll, wurde nun in Erlangen eröffnet. Ziel der **„Max-Planck-Forschungsgruppe für Optik, Information und Photonik“** ist es, die gesamte Bandbreite der modernen Optik von der klassischen Optik bis zur Quantenkommunikation unter einem Dach zu vereinen.

- Bremen und Bremerhaven bilden als Schwesterstädte die **„Stadt der Wissenschaft 2005“**. Mit der Auszeichnung ist eine Förderung in Höhe von 125 000 Euro verbunden. In der Begründung der Jury heißt es, dass die Städte ihr wissenschaftliches Potenzial in „vorbildlicher Weise für den Strukturwandel“ einsetzen. Die Jury hob insbesondere die Tatsache hervor, dass Wissenschaft, Wirtschaft, Kultur und Stadt bei diesem Prozess eng zusammenarbeiten. Die Verantwortlichen in Bremen/Bremerhaven wollen in die Stadtteile hinein- und bei Schulen auch auf jüngere Schüler zugehen.

Lösungen zu Seite M24: 1 B; 2 E; 3 B C D; 4 B; 5 C; 6 D; 7 A C; 8 E; 9 C; 10 C

Rund ums Massenwirkungsgesetz

Es kann mehr als eine Antwort richtig sein

1 Das Löslichkeitsprodukt für Magnesiumhydroxid ist $2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3$. Was bedeutet das?

- A** $[\text{Mg}^{2+}] (\frac{1}{2}[\text{OH}])^2 = 2 \cdot 10^{-11}$
B $[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}]^2 = 2 \cdot 10^{-11}$
C $[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}] = 2 \cdot 10^{-11}$
D $[\text{Mg}^{2+}] (2[\text{OH}])^2 = 2 \cdot 10^{-11}$
E $\frac{1}{2} [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}]^2 = 2 \cdot 10^{-11}$

2 Mischt man eine Lösung von Calciumchlorid mit einer Lösung von Oxalsäure, so entsteht ein Niederschlag von Calciumoxalat. Für diesen Vorgang gilt folgende Gleichung: $\text{CaCl}_2 + (\text{COOH})_2 \rightarrow (\text{COO})_2\text{Ca} + 2 \text{HCl}$. Bei welchem Vorgang löst sich der Niederschlag wieder auf?

- A** Rühren der Mischung
B Zugabe eines Katalysators
C Zugabe von mehr Oxalsäure
D Zugabe von mehr CaCl_2 -Lösung
E Zugabe von konz. Salzsäure

3 In welcher Lösung ist ein Mol der gelösten Substanz enthalten?

- A** 0,5 l H_2SO_4 , $c = 1 \text{ mol/l}$
B 0,5 l NaOH , $c = 2 \text{ mol/l}$
C 1,0 l HCl , $c = 1 \text{ mol/l}$
D 10 l NaCl , $c = 0,1 \text{ mol/l}$

4 0,15 mol Essigsäureanhydrid werden in destilliertem Wasser gelöst und im 1-l-Messkolben bis zur Marke aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung titriert man mit Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) unter Indikatorzusatz (Phenolphthalein).

Welches Volumen Natronlauge wird für die Titration benötigt?

- A** 60 ml
B 30 ml
C 15 ml
D 10 ml

5 Welches Volumen resultiert, wenn man 100 cm^3 Kohlenstoffmonoxid mit 50 cm^3 Sauerstoff verbrennt?

- A** 200 cm^3
B 150 cm^3
C 100 cm^3
D 50 cm^3

6 Mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser wird elektrolysiert. In welchem Verhältnis stehen die Volumina der entstandenen Gase Sauerstoff und Wasserstoff?

- $\text{O}_2 : \text{H}_2$
A 3 : 2
B 1 : 1
C 2 : 3
D 1 : 2
E 2 : 1

7 Welche Verbindung erfordert zur vollständigen Verbrennung das Dreifache ihres eigenen Volumens an Sauerstoff und liefert dabei das Doppelte ihres eigenen Volumens an Kohlenstoffdioxid?

- A** C_2H_4
B CH_3COOH
C $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
D CH_3CHO

8 Wasserstoffperoxid liefert in wässriger Lösung beim Erwärmen Sauerstoff: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Gegeben ist eine wässrige H_2O_2 -Lösung, von der 200 ml nach obiger Gleichung $2,8 \text{ l O}_2$ (unter Normbedingungen) liefern. Wieviel Mol H_2O_2 pro Liter enthält die Lösung?

- A** 0,1 mol/l
B 0,125 mol/l
C 0,25 mol/l
D 1,25 mol/l
E 2,5 mol/l

9 Es wurden 9 g Natriumchlorid in Wasser gelöst. Dabei entstanden 34 g einer bei 20°C gesättigten Lösung. Welche Löslichkeit für Natriumchlorid bei dieser Temperatur errechnet sich hieraus?

- A** 250 g / 1000g Wasser
B 300 g / 1000g Wasser
C 360 g / 1000g Wasser
D 391 g / 1000g Wasser
E 400 g / 1000g Wasser

10 Welchen pH-Wert besitzt eine Lösung mit der Wasserstoffionen-Aktivität $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$? (Es gilt $\log 3,2 = 0,5$).

- A** 3,0
B 3,2
C 3,5
D 4,0
E 4,5
F 5,0

Des Rätsels Lösung (aus Heft 02/2004)

Das Lösungswort des Rätsels aus der CLB 02/2004 lautet KIRCHHOFF.

Die Antworten auf die einzelnen Fragen lauten:

Infrarotstrahlung bezeichnet man auch als Wärmestrahlung.

Der optische Bereich endet etwa bei einem Pikohertz.

Quarz zeigt im Infrarot-Bereich nahezu metallische Reflektionseigenschaften.

Frequenz ist ein anderes Wort für Schwingungszahl.

Wenn ein Elektron in einen angeregten Zustand übergeht, wird ein Photon absorbiert.

Heutige Computer arbeiten im Gigahertzbereich.

Ozon spielt in der Atmosphärenchemie eine große Rolle.

Cäsium wurde als erstes Element mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt.

FIR – Fernes Infrarot entspricht dem Terahertz-Bereich.

bens geeigneter Polarität; jedoch werden die Analyten mittels SPME nicht vollständig aus der Wasserprobe extrahiert. Es stellt sich vielmehr ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den in der wässrigen Probe gelösten und an der stationären Polymerphase adsorbierten Analytmoleküle ein. Der diffusionskontrollierte Stofftransport in das Adsorbens ist primär nicht vom Probenvolumen abhängig. Die Anzahl der in das Adsorbens übergehenden Analytmoleküle ist vielmehr direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe [2]. Da in der praktischen Anwendung die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes nicht abgewartet werden muss, solange die Extraktionszeiten konstant gehalten werden, kann die für eine Analyse notwendige Extraktion der Analyten bereits in wenigen Minuten abgeschlossen sein [3]. Für leicht- und mittelflüchtige Stoffe eignet sich auch die sogenannte Headspace-SPME, bei der die Faser nicht in die Flüssigkeit eintaucht, sondern die Analyten aus der Gasphase oberhalb der Wasserprobe extrahiert. Nach Abschluss des Extraktionsvorgangs wird die Faser wieder in die Nadel eingezogen, aus dem Probengefäß entfernt und direkt in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. In der beheizten Zone des Injektors erfolgt durch thermische Desorption eine Ablösung der Analyten von der Faser und der Transfer auf die GC-Säule.

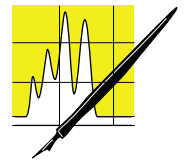
Beispiele aus der Wasseranalytik und Erarbeitung eines normungsfähigen Verfahrens

Es wurden bereits verschiedene Anwendungen aus dem Bereich der Umweltanalytik beschrieben. Insbesondere konnten hydrophobe und einige mittelpolare Stoffe aus dem Bereich der PBSM mittels SPME und Gaschromatographie in hinreichend niedrigen Konzentrationen aus Wasserproben nachgewiesen werden [4, 5]. Im IWW wurden Experimente mit aufgestockten Trink-, Grund- und Oberflächenwässern durchgeführt, die mit mehr als 50 phosphor-, stickstoff- sowie halogenhaltigen Herbiziden und Insektiziden in unterschiedlichen Kombinationen dotiert waren. Die Ergebnisse zeigten, dass die meisten der untersuchten Stoffe sich mit der SPME-Technik empfindlich (unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung von $0,1 \mu\text{g/l}$) nachweisen lassen. Im Mittelpunkt des Interesses stand die Optimierung verschiedener Einflussfaktoren und die Validierung des Verfahrens. Es zeigte sich, dass die Linearität für die untersuchten Stoffe mit der SPME-Technik in einem weiten Konzentrationsbereich gegeben ist und niedrige Wiederholstandardabweichungen erreicht werden können. Weitergehende Untersuchungen an stark polaren PBSM und ausgewählten pharmazeutischen Wirkstoffen ergaben, dass mittels Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) oder Diazomethan auch eine Kombinationen der SPME mit einem Methylierungsschritt gelingt.

Mittels TMSH erfolgt die Reaktion im heißen GC-Injektor zeitgleich mit der Thermodesorption, während man zur Reaktion mit Diazomethan die Faser nach der Anreicherung der Analyten in gasförmigem Diazomethan exponiert [6].

Im Normenausschuss Wasserwesen (NAW I.3) des DIN beschäftigt sich der Arbeitskreis AK 5 (Pflanzenbehandlungsmittel, GC-Verfahren) im UA 2 (organische Verbindungen) mit der Erarbeitung eines Normentwurfs für die „Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel, Biozide und Abbauprodukte mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und Gaschromatographie (GC-MS)“. Das Verfahren ist vorgesehen für die Bestimmung der oben genannten Stoffe in Trink-, Grund- und Oberflächenwässern unter Berücksichtigung der Anforderungen aus der europäischen Trinkwasserrichtlinie (Richtlinie 98/83/EG) und der ab Januar 2003 gültigen neuen Trinkwasserverordnung. Die Tabelle auf Seite 102 zeigt für 25 Wirkstoffe vorläufige Validierungsergebnisse aus dem Kreis der teilnehmenden Labore. Die Fasern PDMS/DVB-65 (Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol) und PA-85 (Polyacrylat) eigneten sich für die Anreicherung am besten, so dass in beiden Fällen nach einer Anreicherungszeit von 60 min hinreichend niedrige Bestimmungsgrenzen erhalten werden. Die relativen Wiederholstandardabweichungen der Flächeneinheiten von 10 Wiederholmessungen s_r liegen meist bei Werten von 5 oder sogar niedriger und die Korrelationskoeffizienten r aus der Linearitätsbestimmung weisen in allen Fällen Werte $> 0,99$ auf. Weitere experimentelle Einzelheiten können der Tabelle entnommen werden.

Das erarbeitete Verfahren ist schneller als entsprechende konventionelle Verfahren, d.h. es können mehr Proben pro Zeiteinheit bearbeitet werden. Die erforderliche Analysensicherheit wird durch den Einsatz der GC-MS gewährleistet. Neben einer Effizienzsteigerung, die mit der vollständigen Automatisierung einhergeht, weist die SPME-Methodik gegenüber herkömmlichen Techniken einige ökologische und ökonomische Vorteile auf. Durch den Verzicht auf organische Lösungsmittel und diverse Einwegmaterialien lassen sich erhebliche Kosten vermeiden. Da nur sehr geringe Probenvolumina benötigt werden, sind weitere Einsparungen durch eine starke Vereinfachung von Probentransport, Lagerung und Kühlung möglich.



AUFSÄTZE

Abbildung: Prinzip der Festphasenmikroextraktion (SPME).

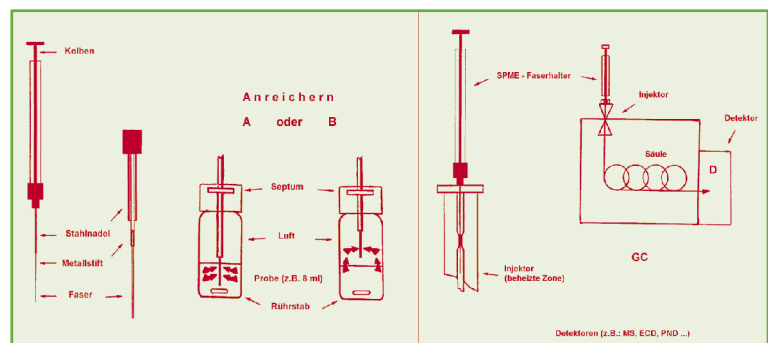


Tabelle: Vorläufige Ergebnisse zur SPME-Verfahrensvalidierung aus der Normungsarbeit des DIN Arbeitskreises AK 5 (PSM, Biozide und Abbauprodukte). Mit „< 0,01“ gekennzeichnete Bestimmungsgrenzen liegen stets unter 0,01 µg/l.

Bezeichnung	Ausgewählte Qualifier- und Quantifizierungs-Ionen (fett) (m/z)	Polyacrylat-Faser (PA 85)		Bestimmungsgrenze (BG) S/N = 3	
		Linearität im Bereich 0,05 – 0,3 µg/l (5 Niveaus) (r)	sr (%) (n = 10)	PDMS/DVB 65 (µg/l)	PA 85 (µg/l)
Dichlobeni	136, 171, 173	0,9991	2,65	< 0,01	< 0,01
Desisopropylatrazin	68, 158, 173	0,9972	10,78	0,30	0,20
Desethylatrazin	172, 174, 187	0,9977	5,73	0,10	0,03
2,6-Dichlorbenzamid	173, 175, 189	0,9979	4,49	0,28	0,10
Desethylterbutylazin	186, 188, 201	0,9978	3,43	< 0,01	< 0,01
Simazin	173, 186, 201	0,9971	3,91	0,02	0,01
Atrazin	173, 200, 215	0,9982	2,20	< 0,01	< 0,01
Lindan	109, 181, 219	0,9986	2,38	< 0,01	0,01
Terbutylazin	173, 214, 229	0,9996	2,02	< 0,01	< 0,01
Metribuzin	144, 198, 214	0,9984	5,00	0,05	0,03
Parathion-methyl	109, 125, 263	0,9986	5,99	0,05	0,05
Heptachlor	272, 274, 337	0,9971	6,58	0,05	0,01
Terbutryn	185, 226, 241	0,9989	3,56	< 0,01	< 0,01
Aldrin	261, 263, 265, 293	0,9986	6,85	0,01	0,01
Metolachlor	162, 238, 240	0,9989	3,77	< 0,01	< 0,01
Parathion-ethyl	109, 235, 291	0,9957	3,90	0,03	0,02
Cyanazin	68, 225, 240	0,9993	4,26	0,20	0,10
exo-Heptachlorepoxyd	353, 355, 357	0,9984	4,09	< 0,01	< 0,01
Pendimethalin	252, 281	0,9990	6,41	0,02	0,01
endo-Heptachlorepoxyd	183, 353, 355	0,9989	2,01	0,05	0,02
Triclosan	218, 288, 290	0,9988	5,02	0,01	< 0,01
Dieldrin	79, 263, 277	0,9973	6,30	0,01	0,01
Carfentrazon-ethyl	312, 340, 411	0,9979	3,45	0,02	0,02
Diflufenican	266, 394	0,9980	3,80	< 0,01	< 0,01
Mefenpyr-diethyl	253, 255, 299	0,9988	3,17	< 0,01	< 0,01
Probenvolumen:	8 ml (Zugabe von 2,4 g NaCl)				
Probengefäß:	10 ml Headspace-Glas mit 0,9 mm starkem Septum				
Fasern:	Polyacrylat, 85 µm (PA 85) bzw. Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol (PDMS/DVB 65) 23 gauge, Faserlänge 1 cm				
Anreicherungstemp.:	30 °C				
Anreicherungsdauer:	60 min				
Rührgeschwindigkeit:	250 U/min (Faserrotation)				
Desorption:	10 min bei 280 °C (Injektion splitless, Split auf nach 6 min)				
GC-MS:	Agilent 6890+5973 MSD, Gerstel MPS-2, Gerstel KAS (60-280 °C mit 10 °C/sec)				
Säule:	Phenomenex ZB 5 30 m x 0,25 mm; Film 0,25 µm (Trärgas Helium, ca. 1 ml/min)				
Ofen:	60 °C (2 min), 4 °C/min bis 220 °C, 10 °C/min bis 300 °C				

Literatur

- [1] Belardi, R. P. u. Pawliszyn, J.: The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns. *Water Pollution Res. J. Can.* 24, 179-191 (1989).
- [2] Louch, D., Motlagh, S. u. Pawliszyn, J.: Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. *J. Anal. Chem.* 64, 1187-1199 (1992).
- [3] Eisert, R. u. Levsen, K.: Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 351, 555-562 (1995).
- [4] Eisert, R., Levsen, K. u. Wünsch, G.: Multi-Rückstandsmethode zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen aus wässrigen Proben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie. *Vom Wasser* 86, 1-17 (1996).
- [5] Popp, P., Mothes, S. u. Brüggemann, L.: Nachweis von Pestiziden in Wässern mit Festphasenmikroextraktion (SPME) und Gaschromatographie. *Vom Wasser* 85, 229-240 (1995).
- [6] Werres F., Stien J., Balsaa P., Schneider A., Winterhalter P., Overath H.: Automatisierte Bestimmung polarer Arzneimittelrückstände in Wässern mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und Derivatisierung. *Vom Wasser* 94, 135-147 (2000).

Automatische Analyse von Wässern und Prozesslösungen



Alfons Essing

Anhand verschiedener Beispiele aus der Praxis werden unterschiedliche Automatisierungskonzepte im Bereich der Wasser- und Prozessbadanalytik dargestellt. Bei der Analytik von Wässern und Prozesslösungen fallen typischerweise eine große Bandbreite an unterschiedlichsten Proben an. Die Variation an unterschiedlichsten Matrices reicht von sehr sauberen, salzarmen Wässern über stark verunreinigte Abwässer oder Eluate bis hin zu hochkonzentrierten Prozesslösungen.

Einleitung

Gleichzeitig erfordern die zu analysierenden Parameter häufig, insbesondere für die Anionen und die Summenparameter, jeweils einen separaten Analysengang. Zum einen sind häufig Separations- und/oder Anreicherungs-schritte erforderlich, zum anderen sind oft spezifische Derivatisierungsreaktionen durchzuführen um beispielsweise fotometrisch messbare Verbindungen zu erhalten.

So sind zum Beispiel Stickstoffverbindungen in den unterschiedlichsten Oxidationsstufen, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , zu analysieren, oder ein und dieselbe Species erfordert unterschiedliche Probenvorbereitung, wenn beispielsweise zwischen Cyanid_{leichtflüchtig} und Cyanid_{gesamt} unterschieden werden soll.

Trotz dieser wenig automationsfreudigen Voraussetzungen stehen mittlerweile verschiedene Möglichkeiten zur Automatisierung auch komplexer Analysenverfahren zur Verfügung.

Anhand ausgewählter Beispiele aus der Praxis werden im Folgenden verschiedene Möglichkeiten zur Automatisierung der Analytik von Wässern und Prozessbädern sowohl in der Laboranwendung als auch On-Line Applikation vor Ort beschrieben.

Tabelle 1: Typische Probenvielfalt bei der Analytik von Wässern und Prozesslösungen.

- VE-Wässer, Kondensate, Kessel- und Speisewässer
- Kühl-, Prozess-, Roh- und Brunnenwässer
- Abwässer, Eluate
- Entfettungsbäder, Elektrolytlösungen, Chromatier- und Phosphatbäder etc.

Automation verschiedener Parameter im Labor und On-Line

Automation der BSB-Analytik

Der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) ist als „die Massenkonzentration an gelöstem Sauerstoff, die unter festgelegten Bedingungen von Mikroorganismen benötigt wird um die organische Substanz (und/oder anorganische Stoffe) eines Wasserkörpers aerob abzubauen“ definiert. Die vorbereitete Wasserprobe wird für einen festgelegten Zeitraum bei 20°C im Dunkeln inkubiert. Aus der Konzentration an gelöstem Sauerstoff vor und nach der Inkubation wird der BSB (in mg/L) berechnet. Wegen der relativ guten Reproduzierbarkeit der Werte wird meist ein Inkubationszeitraum von fünf Tagen (BSB₅) verwendet, andere Zeiträume sind aber ebenfalls möglich.

Aufgrund der vielen Verdünnungsschritte und der großen zu handhabenden Volumina ist die Bestimmung des BSB manuell [1] äußerst aufwendig. Mit der Vollautomation dieser Bestimmung konnte ein erhebliches Rationalisierungspotential realisiert werden.

In Abbildung 1 ist das Fließschema zur Abarbeitung der Proben dargestellt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde darauf geachtet, daß alle wesentlichen Schritte mit der konventionellen Vorschrift [1] kompatibel sind.

Als manuelle Vorbereitung ist lediglich die Kalibration der O₂-Elektrode und die Überprüfung des „Pumpenfaktors“ der Probendosierpumpe notwendig. Zur Probendosierung wird eine digital ansteuerbare Schlauchpumpe verwendet. Eine Umdrehung des Pumpenkopfes entspricht etwa 7 mL Probe, Teilschritte sind möglich. Als Schlauchmaterial werden äußerst formstabile Siliconschläuche verwendet. So ist sichergestellt, dass Proben volumina zwischen 6 mL und 80 mL sehr exakt dosiert werden können. Andere, kommerziell erhältliche Dosiersysteme, waren für diese Anwendung mit sehr großen zu dosierenden Probevolumina nicht anwendbar.

Die Abarbeitung der Proben erfolgt dann entsprechend dem Fließschema in Abbildung 1. Nach fünf Tagen Lagerung bei 20°C wird anschließend der resultierende O₂-Gehalt, ebenfalls vollautomatisch, gemessen

Der Autor

Dr. Alfons Essing studierte Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster; Diplomarbeit und Promotion folgten am Lehrstuhl für Analytische Chemie an der WWU. Derzeit ist Dr. Essing Bereichsleiter der Chemischen Laboratorien im Werkstoffkompetenzzentrum der ThyssenKrupp Stahl AG in Duisburg.



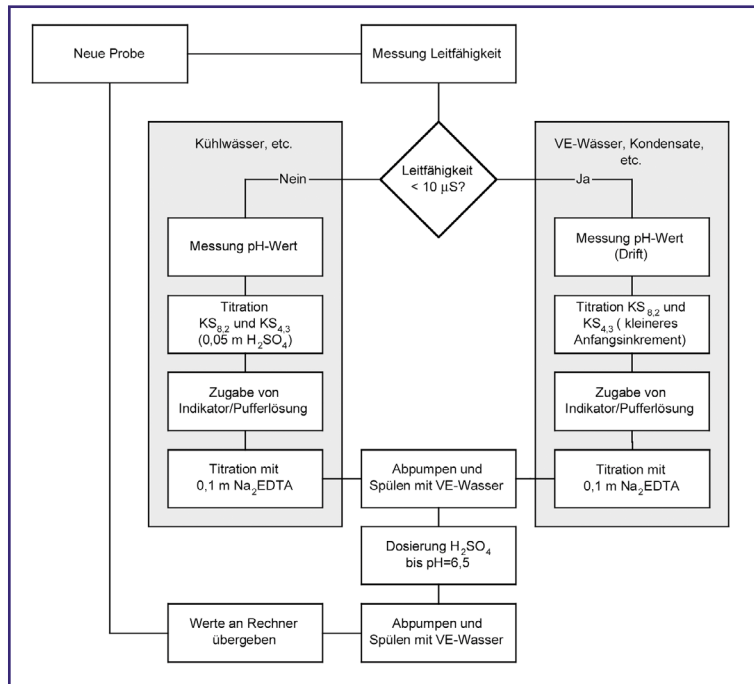


Abbildung 3: Fließschema zur Bestimmung von Lf, pH, $KS_{4,3}$, $KS_{8,2}$ und Gesamthärte aus einer Probe.

und der BSB_5 -Wert kalkuliert. Abbildung 2 zeigt den Geräteaufbau sowie die für die Probendosierung verwendete Schlauchpumpe. Bei vier Verdünnungsschritten können bis zu 35 Proben (= 140 Verdünnungen inklusive Sauerstoffmessung) in acht Stunden abgearbeitet werden. Im Rahmen der Qualitätssicherung werden je Probenserie jeweils ein Standard nach DIN in drei Verdünnungsschritten sowie drei Blindwerte (Verdünnungswasser + ATH) mitgemessen.

Messung der Parameter Lf, pH, $KS_{4,3}$, $KS_{8,2}$ und Gesamthärte aus einer Probe

Im Kühl- und Brauchwasserbereich dienen unter anderem die Parameter Leitfähigkeit (Lf), pH-Wert, Säurekapazitäten bis $pH=4,3$ beziehungsweise $pH=8,2$ ($KS_{4,3}$, $KS_{8,2}$) sowie Gesamthärte essentiell zur Beschreibung der Wasserqualität. Dies gilt sowohl hinsichtlich Tendenz zur Bildung von Härteablagerungen als auch zur Beurteilung der Korrosivität.

Unter Nutzung eines handelsüblichen Titrationsgerätes mit automatischem Probengeber können obige Parameter direkt aus einer Probe bestimmt werden. Der logische Ablauf ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Der grundsätzliche Ablauf ist dabei, egal ob es sich um hochreine Kesselspeisewässer oder um mehrfach eingedickte Kühlwässer handelt, identisch. Bei hochreinen Wässern ist allerdings naturgemäß ein entsprechendes Driftverhalten der pH-Elektrode zu berücksichtigen und auch die Titerdosierung ist anzupassen. Entsprechend

Abbildung 1: Fließschema zur automatischen BSB_5 -Bestimmung (ATH: Allylthioharnstoff zur Nitrifikationshemmung).

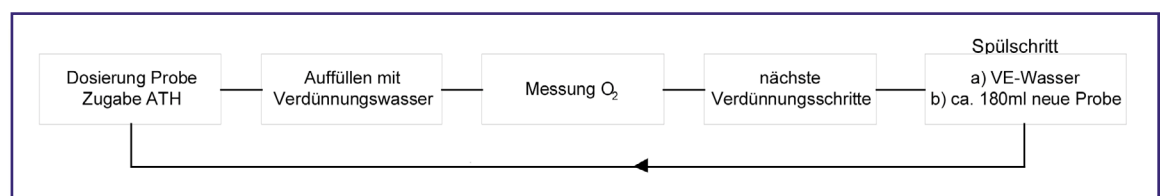


Abbildung 2: Aufbau der automatischen BSB_5 -Bestimmung
Kleines Bild: Schlauchpumpe zur Probendosierung.

der gemessenen Leitfähigkeit, die über einen separaten Messkopf gemessen wird, erfolgt die Auswahl des entsprechenden Analysenprogramms.

Die Indizierung der restlichen Parameter, das heisst pH-Elektrode und Phototrode, ist in einem zweiten Messkopf untergebracht. Da der Probenbecherinhalt durch die Pufferlösung für die Bestimmung der Gesamthärte alkalisch ($pH=12$) ist, beinhaltet der Spülschritt nach Beendigung der Bestimmungen ein leichtes Ansäuern mit Schwefelsäure. Nur so lassen sich alle Proben- und Reagenzienreste restlos von den Messelektroden entfernen. Die Spüllösungen werden abgesaugt, so dass sich am Ende des Spülvorganges reines VE-Wasser im Probenbecher befindet. Der Spülvorgang wird über die Messung der Leitfähigkeit kontrolliert. Es ist möglich, ohne Querkontaminationen beispielsweise Kondensate mit Leitfähigkeiten $< 10 \mu S/cm$ zu messen, auch wenn direkt vorher hoch salzhaltige Proben mit Leitfähigkeiten $> 5000 \mu S/cm$ bestimmt wurden.

On-Line Überwachung von Chrom (VI), Ni^{2+} und Zn^{2+}

Zur kontinuierlichen Überwachung einer ordnungsgemäßen Abwasserbehandlung werden die Parameter Chrom (VI), Ni^{2+} und Zn^{2+} on-line fotometrisch gemessen. Abbildung 4 zeigt die entsprechende Messvorrichtung. Zur fotometrischen Messung werden hier moderne LED-Photosensoren eingesetzt. Im Messmodus ist eine Matrixeliminierung eingebaut, so dass Eigenfärbungen der Proben kompensiert werden.

Messbereich:

- Cr(VI): 0,05 mg/L – 0,3 mg/L
- Zn^{2+} : 0,2 mg/L – 1 mg/L
- Ni^{2+} : 0,5 mg/L – 2 mg/L

Der Messzyklus beträgt 20 Minuten. Über entsprechende Ventile werden verschiedene Probennahmestel-

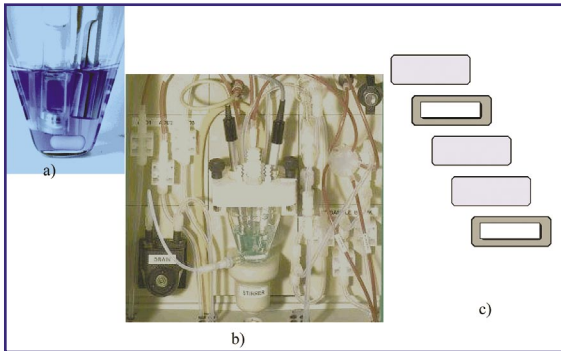


Abbildung 4:
On-Line Überwachung von Chrom (VI), Ni²⁺ und Zn²⁺
a) Meßgefäß mit Phototrode und Heizstab
b) Meßvorrichtung
c) Eliminierung von Matrixeffekten.

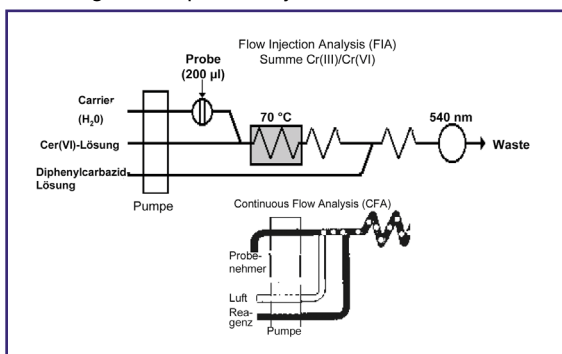
len angesteuert, das heisst, nicht nur das Endergebnis der Abwasserbehandlung sondern auch Zwischenstufen werden erfasst. Cr(VI) wird an vier Probenahmestellen gemessen, für die Parameter Ni²⁺ und Zn²⁺ wird an zwei Stellen Probe entnommen. Somit kann bei Störungen frühzeitig eingegriffen werden.

Fließanalytische Verfahren

Die wohl vielfältigsten Möglichkeiten zur Automatisierung auch komplexer analytischer Abläufe bieten fließanalytische Verfahren. Das Prinzip fließanalytischer Verfahren ist in Abbildung 5 am Beispiel der Bestimmung der Summe von Cr(III) und Cr(VI) über Flow Injektion Analysis (FIA) (in Anlehnung an [2]) dargestellt. Die Probe wird über ein entsprechendes Ventil in den Carrier-Strom eingebracht. Nach Zugabe von Cr(VI)-Lösung folgt ein bei 70 °C temperiertes Mischcoil, in dem Cr(III) zu Cr(VI) oxidiert wird. Im weiteren Verlauf wird das Farbreagenz (Diphenylcarbazid) eingeschleust. Die Detektion erfolgt fotometrisch bei 540 Nanometer.

In unseren Laboratorien wird die Variante „Continuous Flow Analysis“ (CFA, kleines Bild in Abb. 5) eingesetzt. Hier wird der Fließstrom über das Einbringen von Luftblasen segmentiert, weshalb diese Variante, in Abgrenzung zur FIA, manchmal auch als „Segmented Flow Analysis“ bezeichnet wird. Es können nahezu alle gängigen Analyseschritte wie z.B. Säureaufschluss, Thermischer Aufschluss, UV-Aufschluss, Oxidation/Reduktion, Destillation, Extraktion, Dialyse, und so weiter

Abbildung 5: Prinzip fließanalytischer Verfahren.



in das Fließsystem eingebaut werden. Dadurch ergeben sich vielfältigste Möglichkeiten zur Automatisierung auch komplizierter Analysengänge sowohl für Einzelparameter als auch beispielsweise für Summenparameter. Für viele Parameter liegen mittlerweile genormte DIN- oder ISO-Vorschriften vor, so dass fließanalytische Verfahren auch im gesetzlich geregelten Bereich Anwendung finden.

Aktuell wird die CFA im Labor für die Parameter Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ortho- und Gesamtphosphat (auch Aufschluss), HNO₂⁻, NO₃⁻, Phenolindex, Cr(VI), SiO₂, CN_{ges}⁻ und CN_{fr}⁻ (auch Destillation) eingesetzt. Im On-Line Betrieb wird unter anderem ein CFA-Gerät zur automatischen Vor-Ort-Bestimmung von Cyanid_{fr} in Prozesswässern eingesetzt.

On-Line ICP-Analytik

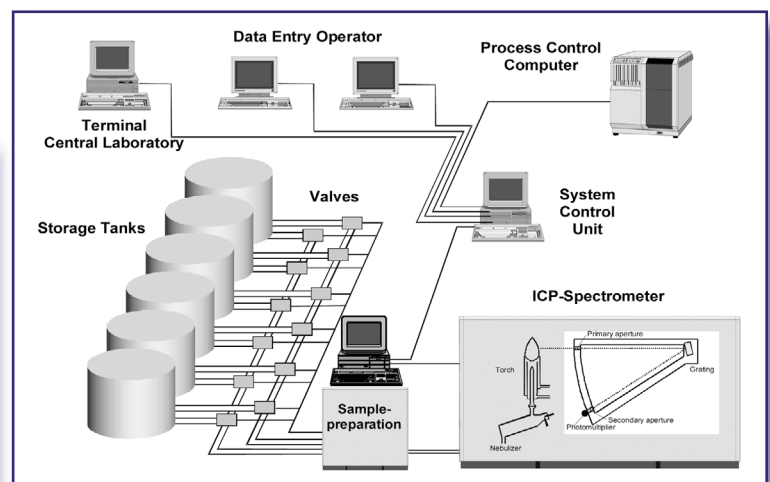
Im Rahmen der Investition einer Reinigungsstufe zur Entfernung von Spurenverunreinigungen aus Salzsäureabbeize wurde ein ICP-Gerät zur On-Line Überwachung der Qualität der gereinigten Abbeize installiert. In Abbildung 6 ist der schematische Aufbau der On-Line ICP wiedergegeben. Das System arbeitet von der Probenahme bis zum fertigen Analysenergebnis vollautomatisch. Über eine entsprechende Ventilansteuerung können insgesamt sechs Vorrattanks beprobt und der automatischen Analyse zugeführt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Systems ist bereits früher publiziert worden [3].

Literatur

- [1] DIN EN 18899-1 (H51) Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSBn) Teil 1: Verdünnungsmethode.
- [2] Normentwurf ISO/WD 23 913 Water quality –Determination of chromium (VI) and the sum of chromium (III) and chromium (VI) by Flow Analysis (CFA and FIA).
- [3] Essing, A.; Flock, J.; Sommer, D.: Stahl und Eisen 120 (2000) Nr.:11, S. 93.



Abbildung 6:
On-Line ICP zur
Überwachung
gereinigter
Abbeize.



Analytical Procedures Using AAS

Mária Žemberyová, Jana Barteková and Erika Žkulová

The speciation of water soluble Cr(VI) and Cr(III) in model samples and soil/sludge water extract samples using solid phase extraction performed by Empore Anion Exchange Extraction Disks was developed. Cr(VI) was separated from Cr(III) and preconcentrated. The results obtained for speciation by the proposed method in water extracts of soils and sludges are in agreement with the values obtained by a reference method, using coprecipitation of Cr(VI) with lead sulfate.

Introduction

Speciation of chromium in environmental samples has received considerable attention owing to the fact that Cr(III) and Cr(VI) are characterized by different toxicity.

Cr(III) is considered as an essential trace element for the proper functioning of living organisms [1]. It is essential for the maintenance of an effective glucose, lipid and protein metabolism in mammals, while Cr(VI) is toxic for biological systems even at low concentrations [2]. Water soluble Cr(VI) is extremely irritating and toxic to human body tissue owing to its oxidizing potential and easy permeation of biological membranes [3-5].

Industrial effluents from industrial processes, plating, tanning etc., contain significant quantities of Cr(VI) and could be the main source of chromium contamination in natural waters [6]. The methods suitable for determination of trace amount of chromium in water can be divided into two main groups, the methods enabling direct determination of one in two chromium species (UV/VIS, electrochemistry), or the methods for total determination of chromium. Atomic spectrometric detection, either alone or coupled with other techniques to

preconcentrate and separate the two chromium species, Cr(III) and Cr(VI), is the most widely used technique reported in the literature [7].

According to the different pretreatments employed, taking into consideration whether they were carried out in the liquid or solid phase, chromium speciation using atomic spectrometric techniques could be classified into three groups, 1) preconcentration on column, ion exchange, adsorption; 2) complex formation, oxidation-reduction, extraction; 3) other treatments such as precipitation, filtration, centrifugation, acid digestion, microwave treatments. Pretreatments from group 3 are commonly used with the pretreatments from groups 1 and 2 [7].

Chromium contents in waters, soil and sludge extracts are usually at trace or ultratrace levels, therefore, atomic absorption spectroscopy with flame or electrothermal atomisation is an analytical technique of the required sensitivity.

In this work the separation and speciation procedures for Cr(VI) and Cr(III) in model water samples are investigated and applied to soil and sludge water extracts. The procedures used for preconcentration and speciation of chromium were the solid phase extraction and coprecipitation.

Experimental

Apparatus and reagents

A Perkin Elmer 1100B equipped with electrothermal atomizer HGA-700 and automated sampler AS-70 was used for the absorbance measurements. The solid-phase extraction was carried out using 3M Empore™ Extraction Disks (Varian) with Anion Exchange-SR with 47 mm extraction apparatus. All used reagents were analytical grade.

Instrumental parameters

Absorbance measurements were carried out with a chromium hollow-cathode lamp at 357.9 nm, slit 0.7 nm, lamp current 25 mA. An amount of 20 μ l sample was injected into pyrolytic graphite tube.

Die Autoren

Assoc. Prof. Dr. Maria Žemberyová lehrte und forschte im Fachgebiet Analytische Chemie der Universität Bratislava, Slowakei. Zum Team von Maria Žemberyová gehören Jana Barteková und Erika Žkulová.

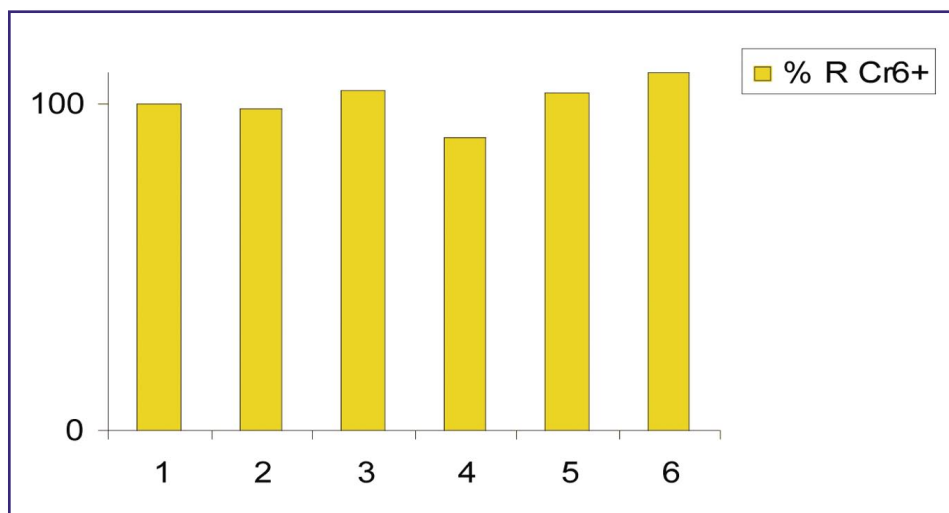


Figure 1: Separation of Cr(VI) and Cr(III) on the Empore Extraction Disks.

The furnace program was selected as follows: drying step, 90°C, 20s and 130°C, 30 s respectively; ashing step, 1000°C, 35 s; atomization step, 2300°C, 3 s. No difference between the Cr(III) and Cr(VI) signals by this instrumental conditions was observed.

Speciation procedures for model water samples and soil/sludge water extracts.

The following procedures for speciation of chromium were used and compared:

1. Solid phase extraction using Empore Extraction Disk (anion exchange for separation and preconcentration of Cr(VI))

2. Separation of Cr(VI) and Cr(III), Cr(VI) can be precipitated with PbSO₄ at pH 3 [8]. Cr(III) was measured in the filtrate.

1. Solid – phase extraction procedure: Water sample (water soil or sludge extract) was introduced into the extraction disk previously activated with 10 ml of methanol and washed with 10 ml of deionized water. After soaking liquid sample adjusted to pH 4 - 5 through the disk, Cr(VI) was eluted with 5 ml of 20 % HNO₃. The process was repeated with a second aliquot of eluting solvent and the sample was diluted to 25 ml with deionized water.

2. Procedure for speciation of chromium using coprecipitation: 10 ml of water sample was given to 25 ml volumetric flask. 1 ml of CH₃COOH (1:10) was added and pH adjusted to 3. 1 ml of (NH₄)₂SO₄ (100 g/l) was given and the solution was mixed. Then 1 ml of Pb(NO₃)₂ (33 g/l) was added and mixed again. After 5 minutes the precipitate was filtrated and washed on the filtrate with small amounts of CH₃COOH (1:100). The filtrate was set up to 25 ml with deionized water. The calibration curve was done with the same procedure using Cr(III) standard solutions.

Results and discussion

Solid – phase extraction procedure

Speciation of chromium in model water samples using solid phase extraction and preconcentration of Cr(VI) has been carried out using Empore Extraction Disks. The use of solid phase extraction permits simultaneous preconcentration and separation of Cr(VI) from Cr(III). The concentrations of chromium species were determined by electrothermal atomic absorption spectrometry.

Model water samples for determination of chromium at the concentration level for ETAAS were prepared. The sample volume was 250 ml. The preconcentration factor for Cr(VI) was 10 and Cr(III) was determined after soaking through the disk directly. The results obtained by SPE from model water chromium standards Cr(VI) and Cr(III) are in Table 1.

Table 1: Results obtained by SPE from model water chromium standards Cr(VI); Cr(VI)+Cr(III).

Volume of sample [ml]	Chromium added [µg/l]	Chromium determined [µg/l]	Recovery [%]
250	Cr(VI) 2.00	18.44±1.56	92.2
	Cr(III)		
250	Cr(VI) 2.00	20.17±1.71	101
	Cr(III) 20.0	18.8±0.58	94.0
n= 4 (number of speciation procedures) RSD/% (3-8) preconcentration factor for Cr(VI)=10			

Volume of sample [ml]	Chromium added [$\mu\text{g/l}$]	Chromium determined [$\mu\text{g/l}$]	Recovery [%]
10	Cr(III) 25.0	10.13 \pm 0.71	101
	Cr(VI)		
10	Cr(III) 25.0	10.84 \pm 0.17	108
	Cr(VI) 10.0		
n= 4 (number of speciation procedures) RSD/% (1-8) Cr(III) determined after precipitation of Cr(VI); dilution factor for Cr(III)=2.5			

Table 2: Results obtained by coprecipitation from water chromium standards Cr(III); Cr(VI)+Cr(III).

Figure 1 shows the six simultaneously repeated separation of Cr(VI) and Cr(III) and preconcentration procedures of Cr(VI) on the Empore Extraction Disks. Cr(VI) recovery in %. Preconcentration factor for Cr(VI) = 10.

Procedure for speciation of chromium using coprecipitation

Coprecipitation is an established technique for speciation of chromium. Lead sulfate can be used for precipitation of Cr(VI) at pH 3. Cr(III) can be determined in the filtrate and Cr(VI) can be calculated as the difference from total chromium determination. However, the method does not involve preconcentration and the detection limit is at the level of the detection methods used, in our case electrothermal and flame atomic absorption spectrometry. The results obtained by coprecipitation from model water chromium standards Cr(VI) and Cr(III) are in Table 2.

Table 3: Comparison of Cr(VI) and Cr(III) determination by ETAAS using SPE and coprecipitation.

	sol. Cr [$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	SPE + Coprec.	%
LM	0.230 \pm 0.027	0.190 \pm 0.028	0.028 \pm 0.004	0.218	- 5.2
WT	0.616 \pm 0.047	0.267 \pm 0.032	0.354 \pm 0.016	0.621	+ 0.8
SPE – Solid Phase Extraction; for Cr(VI) preconcentration factor 4 Coprecipitation; for Cr(III) dilution factor 2.5					

Speciation procedure of chromium in soil/sludge water extracts using SPE and coprecipitation

For the speciation of chromium in soil/sludge water extracts as real samples, the soil from the vicinity of leather factory (LM) and sludge from city water treatment (WT), where higher amounts of chromium were supposed, were chosen. Water extracts of soil/sludge were prepared according to the procedure recommended by Slovak environmental agency. The ratio of soil to water volume was 2g/50 ml and for sludge 1g/50 ml deionized water. The contact of soil with water was 24 hours. Six hours by extraction procedure, 17 hours without extraction, then the last hour the sample has been extracted again. Water extracts were filtered through a membrane of 0.45 μm to exclude insoluble particles. The results obtained for speciation of chromium and preconcentration of Cr(VI) in soil/sludge water extracts using SPE and coprecipitation are in Table 3. A good agreement between the amounts of Cr(VI) and Cr(III) and total water soluble chromium in soil/sludge water extracts was achieved using these two various procedures for speciation of chromium.

Conclusion

The speciation of Cr(VI) and Cr(III) was performed on model water samples and water extracts of soils and sludges by solid phase extraction using anion exchange empore disks, Cr(VI) can be preconcentrated.

Coprecipitation technique was used for Cr(III) determination in water samples and water extracts of soils and sludges. Cr(VI) can be calculated from the difference of total water soluble chromium, but preconcentration is not possible.

References

- [1] Gjerde DT, Wiedelin DR, Smith FG, Mattson BM (1993) *J Chromatogr A* 640:73-78
- [2] Prasad AS, Oberleas D (1976) *Trace Elements in Human Health and Disease*, Academic Press, New York, p 79
- [3] Mugo RK, Orians KJ (1993) *Anal Chim Acta* 271:1-9
- [4] Beceiro-Gonzales E, Barciela-Garcia J, Bermejo-Barreira P, Bermejo-Barrera A (1992) *Fresenius J Anal Chem* 344:301-305
- [5] Batley GE, Matousek JP (1980) *Anal Chem* 52:1570-1574
- [6] Pretty JR, Blubaugh EA, Caruso JA, Davidson TM (1994) *Anal Chem* 66:1540-1547
- [7] Marques MJ, Salvador A, Morales-Rubio A, de la Guardia M (2000) *Fresenius J Anal Chem* 367:601-613
- [8] Lochovsky P (1988) *Hydrochemistry* 88:89-98



Teil 5: Kleine Helferlein

Röbbe Wünschiers

Bevor wir uns im nächsten Teil ausführlich mit regulären Ausdrücken beschäftigen, möchte ich Ihnen in dieses Mal, quasi zum Luft holen, kleine nützliche Helferlein vorstellen.

Kalender

Es ist Zeit für die Planung des Sommerurlaubs. Auch dabei kann Ihnen Unix/Linux ein klein wenig helfen. Wie in Terminal 1 gezeigt, können Sie sich mit dem Befehl `cal` einen Kalender des aktuellen Monats anzeigen lassen.

Terminal 1

```
01  $ cal
02      March 2004
03  S  M Tu  W Th  F  S
04      1  2  3  4  5  6
05      7  8  9 10 11 12 13
06     14 15 16 17 18 19 20
07     21 22 23 24 25 26 27
08     28 29 30 31
09
10  $
```

Der Befehl kennt nur wenige Optionen. `cal` zeigt den aktuellen Monat des aktuellen Jahres an. `cal 2005` zeigt einen Kalender für das kommende Jahr an. `cal -j` (*julian dates*) zeigt ebenfalls einen Kalender des aktuellen Jahres an, allerdings sind die Tage vom 1. Januar an durch gezählt. Mit `cal 7 2008` können Sie sich den Juli im Jahre 2008 ansehen. Frohe Ferien.

Shell-Prompt

In Teil 2 der Unix/Linux Serie (CLB 12/2003) haben Sie bereits die Grundlagen für den Umgang mit der Bash-Shell kennen gelernt. Dabei haben wir auch über das Eingabezeichen (*shell prompt*) gesprochen. Das ist jenes Zeichen, oder Zeichenkette, das am Anfang jeder Zeile steht. In den Beispielterminalen in dieser Ausgabe ist dies immer das Dollarzeichen. Viel häufiger besteht das Eingabezeichen aber aus einer Zeichenkette die neben dem Dollar-

zeichen ihren Benutzernamen und den Rechnernamen, in den Sie eingeloggt sind, enthält; etwa: `[Freddy@Nukleus]$`. Ich habe Ihnen bereits in Teil 2 dieser Serie gezeigt, dass Sie das Eingabezeichen selbst einstellen können. Dazu mussten wir den Inhalt der Shell-Variablen `PS1` verändern. Generell ist zu sagen, dass die Funktionalität der Bash-Shell, sowie vieler anderer Programme, durch den Zustand so genannter Shell-Variablen gesteuert wird. Lassen Sie sich zunächst den aktuellen Inhalt von `PS1` anzeigen. Dies erreichen Sie mit dem Befehl `echo $PS1`. Den `echo` Befehl haben wir bereits in Teil 3 (CLB 01/2004) verwendet um die Funktion von Wildcards zu testen. Den Inhalt von Shell-Variablen zeigt `echo` an, wenn Sie dem Variablennamen ein Dollarzeichen voranstellen. Nach der Ausführung des eben beschriebenen Befehls sehen Sie wahrscheinlich etwas von der Art: `[\u@\h]$`. Die Backslash- (\) Buchstaben-Kombinationen bedeuten: `\u` = Benutzer (*user*) und `\h` = Rechnername (*host*). Des weiteren gibt es: `\t` = aktuelle Zeit (*time*), `\d` = aktuelles Datum (*date*), `\w` = Pfad zum aktuellen Verzeichnis (*working directory*), `\W` = aktuelles Verzeichnis (*working directory*) und `\$` = das \$-Zeichen für normale und das #-Zeichen für den Systemadministrator (*root*). Natürlich können Sie diese Zeichenketten mit gewöhnlichem Text verknüpfen, etwa: `Hallo \u, es ist \t Uhr. \$`.

Terminal 2

```
01  $ PS1="Hallo \u, es ist \t
    Uhr. \$"
02  Hallo rw, es ist 09:31:44
    Uhr. $ echo $PS1
03  Hallo \u, es ist \t Uhr. \$
04  Hallo rw, es ist 09:32:00
    Uhr. $ PS1="\$"
05  $ PS1="\[\033[34m\]\n\w
    \n\[\033[0m\]\$"
06
07  ~
08  $ cd GenoMap
09
10  ~/GenoMap
11  $
```

Terminal 2 verdeutlicht die Vorgehensweise zur Veränderung des Eingabezeichens (Shell-Prompt). Bitte beachten Sie, dass die Zeilen 1, 2, 4 und 5 aus Platzgründen umgebrochen sind. Auf Ihrem Monitor soll alles in einer Zeile stehen. In Zeile 1 verknüpfen wir Text mit den oben genannten Zeichenkombinationen und kreieren so ein sehr langes Shell-Prompt. *PS1* ist die Variable der wir mittels des Gleichheitszeichens (=) einen Wert (Hallo \u, es ist \t Uhr. \\$) zuweisen, den wir in Anführungszeichen (") setzen müssen. Bitte beachten Sie, dass das Gleichheitszeichen nicht von Leerzeichen umgeben sein darf. In Zeile 2 sehen wir den Effekt unseres neuen Prompts. Mit **echo \$PS1** fragen wir den Inhalt von *PS1* nochmal ab. Beachten Sie: Bei der Abfrage, nicht aber bei der Zuweisung, wird der Variablen *PS1* (und allen anderen Variablen) das Dollarzeichen vorangestellt. In Zeile 4 stellen wir mit dem Befehl **PS1="\\$"** wieder das ursprüngliche Shell-Prompt her. Der Grund, weshalb ich Ihnen all dies zeige kommt in Zeile 5. Hier definieren wir ein Eingabezeichen, das blau gefärbt den Pfad zum aktuellen Verzeichnis und in einer neuen Zeile das Dollarzeichen anzeigt. Ich nutze fast ausschließlich dieses komfortable Prompt. Wenn Ihr Terminal einen schwarzen Hintergrund hat, dann werden Sie die blaue Farbe schlecht erkennen können. Verwenden Sie in diesem Fall "`\[\033[33m]\n\w\n\[\033[0m]\$`". Hier ist die `34m` durch `33m` ersetzt – schon ist die Farbe gelb. Gelb mögen Sie nicht? Verwenden Sie `32m`, dann ist die Farbe grün.

Eigene Befehle: alias

Sie haben nun schon eine Reihe Befehle kennen gelernt. Manche sind einfacher, andere schwerer zu bedienen oder zu merken. Mittels des **alias** Befehls können Sie beliebig komplizierte Befehle mit einem einfachen Kürzel aufrufen. Sehen wir uns ein einfaches Beispiel an. Mit **ls -l** listen Sie den Inhalt des aktuellen Verzeichnisses mit Dateidetails (-l) auf (siehe Teil 2 in CLB 12/2003). Terminal 3 zeigt, wie Sie mit **alias** ein Kürzel zu diesem Befehl generieren.

Terminal 3

```
01 $ alias
02 $ alias l="ls -l"
03 $ alias
04 alias l='ls -l'
05 $ l
06 total 4
07 drwxrwxrwx  2 rw  staff
   1024 Sep  4  2003 Files
08 drwxr-xr-x  6 rw  staff
   1024 Sep  4  2003 Mail
09 $ unalias l
```

```
10 $ l
11 bash: l: command not found
12 $
```

In Zeile 1 von Terminal 3 testen wir mit dem Befehl **alias**, ob bereits Kürzel definiert sind. Auf meinem System ist das nicht der Fall, bei Ihnen kann das anders sein. Dann erzeugen wir mit **alias** ein Kürzel auf den Buchstaben **l**. Diese Zuordnung gleicht weitgehend dem Verfahren, wie wir in Terminal 2 der Variablen *PS1* einen Wert zugewiesen haben. In Zeile 3 in Terminal 3 testen wir ob der **alias** Befehl erfolgreich war. Jetzt reicht der Befehl **l** aus um **ls -l** auszuführen. Mit **unalias** heben Sie das Kürzel, wie in Zeile 9 gezeigt, wieder auf. Das Kürzel **l** existiert nicht mehr und erzeugt ab sofort eine Fehlermeldung. Insbesondere bei sehr langen Befehlen ist es sehr angenehm Kürzel zu haben.

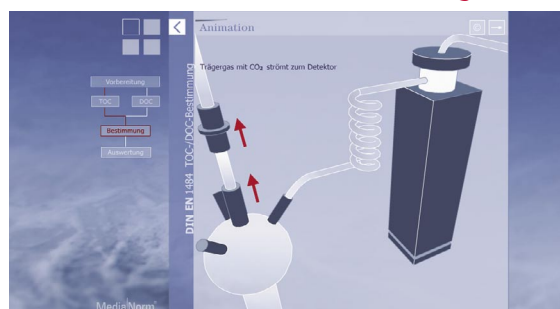
Speichern der Konfiguration

Nun haben Sie sich ein schönes Shell-Prompt und vielleicht eine Reihe Kürzel erzeugt – wenn Sie sich das nächste Mal in Ihr System einloggen ist alles weg. Um solche Änderung auch für spätere Sitzungen zu speichern, müssen sie in eine Konfigurationsdatei namens *.bash_profile* eingetragen werden. Erinnern Sie sich? Der Punkt vor dem Dateinamen macht die Datei für den **ls** Befehl unsichtbar – sie lässt sich aber mit **ls -a** (*all*) anzeigen. Diese Datei befindet sich wahrscheinlich schon in Ihrem Home-Verzeichnis (mit **cd**, ohne Angabe eines Verzeichnisses, wechseln Sie in Ihr Home-Verzeichnis), andernfalls müssen Sie sie, z.B. mit **vi**, erstellen (siehe Teil 4, CLB 02/2004). In diese Datei fügen Sie einfach die Befehle (z.B. Terminal 2, Zeile 5 und Terminal 3, Zeile 4) zur Erzeugung des Shell-Prompt oder der Kürzel ein.

Neue Befehle in dieser Ausgabe

cal ruft den Kalender auf
alias erzeugt ein Kürzel zu einem Befehl

Ein multimediales Lehr- und Lernprogramm etwa für die TOC-/DOC-Bestimmung jetzt kostenlos für ein CLB-Abo. Wie: Siehe hintere Umschlagseite!



BIOMS in Heidelberg eröffnet Mittel für den Nachwuchs

Das erste Zentrum für Modellierung und Simulation in den Biowissenschaften (BIOMS) in Deutschland wurde kürzlich in Heidelberg eröffnet. Dank Computersimulationen kann man biologische Prozesse nicht mehr nur „in vivo“ (am lebenden Organismus) oder „in vitro“ (im Reagenzglas), sondern auch verstärkt „in silico“ (mit Hilfe von Computerprogrammen) erforschen. Die Mittel des Zentrums fließen ausschließlich in die Förderung von Nachwuchswissenschaftlern.

Beteiligt sind das Deutsche Krebsforschungszentrum (DKFZ), die EML Research (European Media Laboratory), das Forschungsinstitut der Klaus Tschira Stiftung, das European Molecular Biology Laboratory (EMBL), das Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung und die Universität Heidelberg. Mit 2,5 Millionen Euro finanziert die Klaus Tschira Stiftung ein Drittel des Zentrums, ein weiteres Drittel steuert das Land Baden-Württemberg bei. Die restlichen Mittel erbringen die Universität und beteiligte Forschungsinstitute. Der Förderungszeitraum erstreckt sich auf fünf Jahre.

Für einen weiteren Fortschritt in den Biowissenschaften sei es notwendig, Modellvorstellungen zu entwickeln, wie komplexe Systeme des Lebens funktionieren. Diese Modelle müssten mathematisch formuliert und am Computer simuliert werden. Anschließend könne man Experimente viel effizienter planen und durchführen, waren sich alle Redner auf der Eröffnungsveranstaltung einig.

Die Mittel des BIOMS fließen ausschließlich in die Förderung von Nachwuchswissenschaftlern, einer jungen Elite. Mit jungen Wissenschaftlern für eine junge Wissenschaft wollen die Initiatoren mehr Flexibilität und Verständnis unter den Forschern erreichen. Auch Internationalität ist angestrebt.



Prof. Willi Jäger (IWR), Koordinator des Zentrums für Modellierung und Simulation in den Biowissenschaften (Foto: Klaus Tschira Stiftung).

So betonte Prof. Dr. Willi Jäger vom Interdisziplinären Zentrum für wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg als Koordinator des BIOMS, dass es nicht um „deutsche Forschung“ sondern um „Forschung in Deutschland“ gehe. Im Brennpunkt der Forschung von BIOMS stehe die Frage, wie das Verhalten eines biologischen Systems letzten Endes aus dem Wechselspiel von Molekülen in Zellen hervorgeht, wie zum Beispiel die in Genen codierte Information in biologische Prozesse eingreift. Mögliche Themenbereiche sind unter anderem Prozesse an biologischen Membranen, Bewegung von Zellen, Programmierter Zelltod und Zellgedächtnis.

Zu dem Erfolg von BIOMS wird entscheidend die Vernetzung aller beteiligten Wissenschaftler in Heidelberg beitragen. Zunächst sind die Nachwuchsgruppen beim DKFZ, dem EMBL und dem IWR angesiedelt. 2006 ist der Umzug in das noch zu erstellende Gebäude „Bioquant“ geplant, das Wissenschaftler unter einem Dach versammeln soll, die auf dem Gebiet der quantitativen Analyse molekularer und zellulärer Biosysteme miteinander arbeiten. MB

Proteine, Gene und Hormone

Der Einsatz des Wachstumsfaktors GM-GSF, eines Lockstoffs für weiße Blutkörperchen, führt zu einer Erweiterung umliegender, kleinerer Arterien, wenn der Hauptversorgungsweg eingeengt ist. Forschergruppen des Universitätsklinikums Freiburg und des MPI für Neurologische Forschung in Köln zeigten damit die Möglichkeit eines „biologischen Bypass“ auf, als Therapie und zur Vorbeugung von Herzinfarkten und Schlaganfällen.

Die erbliche, erhöhte Blutungsneigung ist auf einen Mangel einer entscheidenden Komponente des nun entdeckten Proteinkomplexes Vitamin K-Epoxid-Reduktase (VKOR) zurückzuführen. Mehrere Forschergruppen aus Deutschland zeigten, dass die Aufgabe des neu entdeckten Proteins darin besteht, verbrauchtes, inaktives Vitamin K wieder in seine aktive Form zu überführen. Ist das Gen mutiert, fehlt aktives Vitamin K, wodurch sich die Blutungsneigung erklärt.

Das „polypyrimidine tract-binding protein“ (PTB) reguliert die Bildung wie auch die Ausschüttung des Insulins in der Bauspeicheldrüse. Eine höhere Aktivität des PTB bewirkt eine verstärkte Bildung von insulin-speichernden Komponenten in Bauspeicheldrüsen von Ratten. Umgekehrt senkt eine verminderte PTB-Aktivität die Ausschüttung von Insulin. Ein Forscherteam der Medizinischen Fakultät an der TU Dresden hält ein auf die Aktivierung des PTB zielendes Medikament für eine Therapieoption bei Diabetes vom Typ II.

Das Protein Geminin ist Mitglied mehrerer Multiproteinkomplexe, die bei der Entwicklung von Lebewesen eine wichtige Rolle spielen. Wenn Geminin mit Hox-Genen interagiert, hemmt es ihre Funktion bei der Definition der Körperachse. Wenn es mit der DNA-Replikation interagiert, reguliert es den geordneten Verlauf der Zellteilung. Diese Doppelfunktion stellt einen wirksamen Kontrollmechanismus dar, mit dem beide Prozesse koordiniert werden. Wissenschaftler am MPI für biophysikalische Chemie in Göttingen haben das Zusammenspiel von Hox-Genen und Zellzyklus im bebrüteten Hühnerei untersucht.

Das Genom von Saccharopolyspora erythraea ist von Aventis und MWG Biotech AG vollständig sequenziert worden. *S.erythraea* ist ein Produktionsstamm zur industriellen Herstellung des Antibiotikums Erythromycin. Die Genomsequenz bildet die Grundlage für innovative Ansätze zur Entwicklung neuer Produktionsstämme.

Die Regulierung zwischen Wachstum einerseits und Zell-Spezialisierung andererseits wurde von Forschern des Interfakultären Instituts für Zellbiologie der Universität Tübingen am Beispiel der glatten Muskelzelle erhellt. In Verbindung mit dem schon bekannten Serum Response Factor (SRF) wirken die Ternärkomplexfaktoren Myocardin und Elk-1 als molekulare Gegenspieler. Myocardin regt die Gene der Muskelzelle zur Zelldifferenzierung an, während Elk-1 das Wachstum und die Zellteilung aktiviert.

Vom Molecular Modeling zur Produktion maßgeschneiderter Materialien Materialien nach Kundenwunsch

Die makroskopischen Eigenschaften von Kunststoffen, pharmazeutischen Wirkstoffen und Hightech-Materialien stehen in direktem Zusammenhang mit der dreidimensionalen Gestalt der Moleküle, aus denen sich das Material aufbaut. Setzt man die Computersimulation zur Modellierung von Molekülen wirkungsvoll ein, lassen sich wesentliche produktrelevante Eigenschaften vorhersagen. Im Idealfall sind die Eigenschaften und Funktionen neuer Verbindungen bekannt, bevor auch nur ein Milligramm davon existiert.

In Forschung und Entwicklung chemischer oder pharmazeutischer Unternehmen werden mit Hilfe von Molecular Modeling viele ressourcenintensive Laborversuche eingespart. Das Screening großer Substanzbibliotheken wird so auch zur zielgerichteten Entwicklung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften eingesetzt, um aus der Vielzahl potenzieller Basismoleküle besonders aussichtsreiche Kandidaten für das eigentliche Laborexperiment zu selektieren. Moderne Computer-

programme verwenden dafür unterschiedliche Deskriptoren, die zum Beispiel aus der dreidimensionalen Struktur der Verbindungen abgeleitet werden können. Bevorzugt werden topologische Eigenschaften zur Beschreibung interpretierbarer und physikalisch-chemischer Deskriptoren, wie van der Waals-Volumina, molares Volumen, Löslichkeitsparameter, Dichten, elektrische, optische und magnetische Eigenschaften, herangezogen.

Nadeln im Heuhaufen aufspüren

In der Vergangenheit wurden einfache Screening-Verfahren, Inkrement-Verfahren, genutzt, bei denen sich die gewünschte Eigenschaft lediglich als Summe der im Molekül vorhandenen chemischen Gruppen aufaddiert. Die heute für die Beschreibung quantitativer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen eingesetzten topologischen Deskriptoren berücksichtigen neben rein geometrischen Eigenschaften vor allem auch die atomare Umgebung im molekularen System einschließlich der elektronischen Struktur der einzelnen Atome in den Verbindungen. Damit lässt sich die „Eigenschaft“ einer bestimmten Verbindung auf der Basis von physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten berechnen. Nach dieser Vorauswahl werden die aussichtsreichsten Kandidaten mit aufwändigeren Simulationsverfahren, wie quantenmechanischen Berechnungen, Molekulardynamik, Molekularmechnik- oder Monte-Carlo-Simulationen bezüglich der geforderten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (QSPR) detaillierter charakterisiert. Mit Hilfe dieser Verfahren lassen sich eine große Anzahl industriell relevanter Fragestellungen innerhalb kurzer Zeit beantworten, beispielsweise die Optimierung von Löslich-

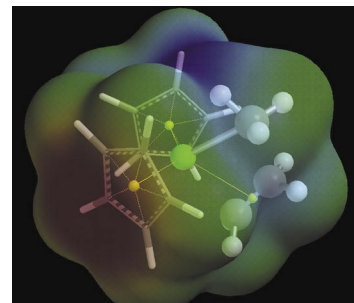


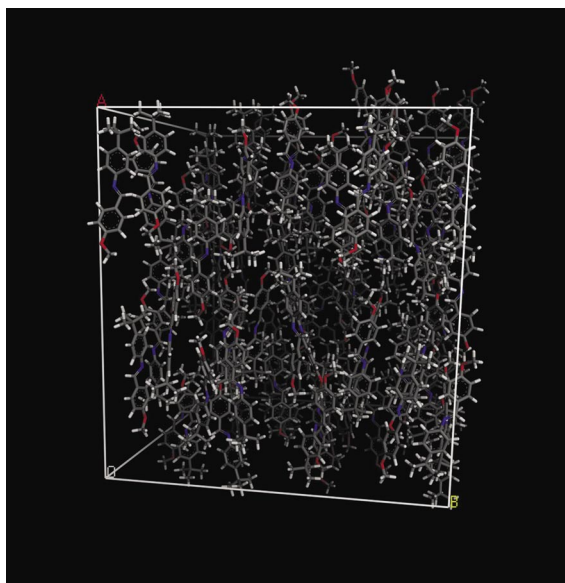
Abbildung 1 (Titelbild): Die quantenmechanische Berechnung molekularer Eigenschaften liefert wichtige Daten für die Vorhersage von Materialeigenschaften (Abbildungen: InfraServ Knappsack).

keiten organischer Verbindungen in Polymermaterialien durch die Einbringung entsprechender Seitengruppen sowie die Entwicklung hocheffizienter Darreichungsformen von Wirkstoffen oder neuer, mikroskopisch verstärkter Hochleistungswerkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Auch komplexe Fragen aus den Bereichen der Formulierungstechnik oder der Oberflächeneigenschaften wie beispielsweise der Adhäsion können beantwortet werden. Als Input für die Computersimulationen dient lediglich die molekulare Struktur der zu untersuchenden Substanz.

Löslichkeit am Computer erhöhen

Ein Beispiel ist die Vorhersage von Lösemittelleffekten, mittels der klassischen thermodynamischen Ansätze zur Betrachtung binärer Polymer/Lösemittel/Additiv-Systeme, wie sie unabhängig voneinander von P.J. Flory und M.L. Huggins entwickelt wurden. Diese Ansätze basieren auf einer Gittertheorie, die den Einfluss der unterschiedlichen Größenskalen von Polymermolekülen und Lösemittel- bzw. Additivmolekülen auf die Mischungsentropie beschreibt. Die quantitative Betrachtung der

Abbildung 2: Durch Computersimulationen lassen sich die Eigenschaften neuer Materialien bestimmen, bevor nur ein Gramm der Verbindung synthetisiert wurde.



Mischungs-entropie bzw. die thermodynamische Beschreibung der Eigenschaften von Polymerlösungen führte zur Einführung einer dimensionslosen Größe, dem so genannten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter N . Dieser Parameter berücksichtigt die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten und den Lösemittel- bzw. Additivmolekülen.

Mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie können die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösemittel bzw. einem Additiv durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter beschrieben werden. Für die Freie Mischungsenthalpie ΔG_M ergibt sich damit:

$$\Delta G_M = RT[x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + N_1 \phi_2 x_1]$$

Berücksichtigt sind hierbei die allgemeine Gaskonstante R , die absolute Temperatur T , die Molfraktion x_i , die Volumenfraktion ϕ_i sowie der Wechselwirkungsparameter N , der von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Die ersten beiden Terme resultieren aus der kombinatorischen Entropie des binären Systems unter Berücksichtigung der stark unterschiedlichen Molekülgrößen. Der letzte Term resultiert nach der Flory-Huggins-Theorie aus der Mischungsenthalpie. Damit beide Komponenten, d.h. Polymer und Lösemittel bzw. Additive mischbar sind, muss die Freie Mischungsenthalpie ΔG_M negativ sein. Da die beiden ersten Terme negative Beiträge liefern, muss der dritte Term im Falle eines positiven Wechselwirkungsparameters N kleiner als diese kombinatorischen Entropiebeiträge sein. Unter dieser Bedingung sind Polymer und Lösemittel bzw. Additiv mischbar. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, treten zwei Phasen auf.

Im Rahmen von Computersimulationen zur Untersuchung der Mischbarkeit von Polymeren mit Lösemitteln bzw. Additiven werden die Koordinationszahlen einer sehr großen Anzahl möglicher molekularer Anordnungen ermittelt. Die Koordinationszahlen

und die entsprechenden Wechselwirkungsenergien werden hierbei für alle möglichen Kombinationen von Molekülen berechnet. Da die Daten auf Grund bekannter physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten berechnet werden, kann bei der Berücksichtigung physikalisch bzw. chemisch sinnvoller Randbedingungen ein großer Teil grundlegender Arbeiten im chemischen Labor und damit viel Zeit gespart werden. Beispielsweise werden zur Charakterisierung einer einfachen Polymer-Mischung mit dem Computermodell etwa drei bis vier Tage, im Labor jedoch ein Personalaufwand von drei bis vier Mannwochen benötigt.

Konstruktion neuer Werkstoffe

Neben der Vorhersage von Mischungseigenschaften ermöglichen atomistische Computersimulationen auch die Vorhersage komplexer Materialparameter wie z.B. mechanischer, thermischer oder optischer Eigenschaften. Hierzu werden zunächst dreidimensionale Molekülmodelle der interessierenden Materialien im Computer aufgebaut. Mit geeigneter Simulationsverfahren lassen sich anschließend die entsprechenden Materialparameter berechnet. Durch die Korrelation mit z.B. empirischen Daten lassen sich so für einen spezifischen Anwendungsbereich maßgeschneiderte Materialien entwickeln. Unerlässlich ist jedoch der permanente Abgleich der Eigenschaften des Computermodells mit denen des real existierenden Materials.

Scale-up für Synthese neuer Materialien

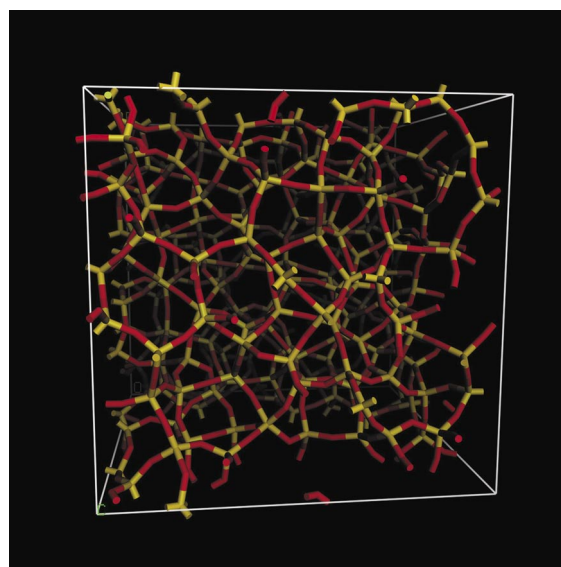
Da der zunehmende Konkurrenzdruck in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eine drastische Reduktion der Entwicklungszeiten und eine signifikante Effizienzsteigerung bei der Durchführung von Projekten erfordert, werden mit einer wie der hier gezeigten Entwicklung neuer Produkte zunehmend externe Dienstleister beauftragt. Infraser Knapsack zum Beispiel bietet

unter dem Namen Smart R&D in Zusammenarbeit mit dem Start-up-Unternehmen Q-Chem Dr. Esch & Wegerhoff eine Dienstleistung an, die beim molekularen Konzept einer neuen Verbindung beginnt und sowohl die Synthese erster Substanzmengen im Labormaßstab als auch die Planung und Konstruktion der Produktionsanlage zur Herstellung der Verbindung in größeren Mengen umfasst.

In der Regel erhält man aus dem Ergebnis der beschriebenen Simulationen, d.h. einer bereits stark reduzierten Anzahl von möglicher Strukturen, sehr detaillierte Informationen über besonders aussichtsreiche Kandidaten, die für die Erreichung der gewünschten Eigenschaft eingesetzt werden könnten. Bis die ersten Chargen des theoretisch ermittelten neuen Produkts hergestellt werden können, ist es auch nach erfolgreich abgeschlossener Simulationen noch ein weiter Weg.

Um die Ergebnisse aus den Computersimulationen umzusetzen, werden bei Q-Chem Dr. Esch & Wegerhoff zunächst Referenzsubstanzen hergestellt und Synthemöglichkeiten entwickelt. Hat sich ein Syntheseweg im Labor bewährt, beginnen die Infraser-Mitarbeiter mit der Auslegung zunächst der Technikums- und schließlich der großtechnischen Produktionsanlage. Dr. Nicole Mauser (nicole.mauser@infraser-knapsack.de).

Abbildung 3: Dreidimensionale Molekülmodelle ermöglichen die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen am Computer.



Zuwächse bei thermoplastischen Polymeren

Biologisch abbaubare stark im Kommen

Im internationalen Markt für thermoplastische Polymere rechnet die Unternehmensberatung Frost & Sullivan in den Sektoren für biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW), Flüssigkristallpolymere (LCP), Cycloolefin-Copolymere (COC) und Polyketon (PK) mit erheblichen Zuwächsen.

Die höchsten Umsätze sind im innovativen BAW-Sektor zu erwarten, der 2009 bereits mehr als 700 Millionen US-Dollar erwirtschaften soll. Während BAW bislang nur in Lebensmittelverpackungen, Landwirtschaftsfolien und verschiedenen Kleinanwendungen verwendet wurde, werden sie im Elektronikmarkt derzeit zur Herstellung umweltfreundlicher Notebookgehäuse oder zur Verpackung von Siliziumchips eingesetzt. LCP finden zunehmend Verwendung bei der Herstellung von Linsenhaltern für Optical-Pickup-Elemente von CD-ROM- und DVD-Geräten. Damit erschließt sich dem derzeit auf 249,3 Millionen Dollar (2003) bezifferten LCP-Markt eine wichtige neue Ertragsquelle.

Die Hersteller von COC entwickeln momentan Produkte mit verbesserter Stoß- und Hitzebeständigkeit für die leitenden Schichten in LCDs und Autoscheinwerfern. Hier könnten durchschnittliche Jahreswachstumsraten von 3,8 Prozent und Umsätze in Höhe von 59,8 Millionen US-Dollar im Jahr 2009 möglich sein.

Ein regelrechter Boom ist im PK-Sektor zu erwarten, dessen Wert momentan bei 116 Millionen US-Dollar (2003) liegt. Hier kamen im vergangenen Jahr innerhalb von sechs Monaten 249 neue Anwendungen auf den Markt, weitere 1380 Produkte sind noch in der Pipeline. Das neue Schlagwort der Branche heißt Spritzguss, dicht gefolgt von Folien-Stangpressen und Blasformen. Wichtige Impulse liefern hier vor allem die Absatzmärkte für Elektronik und elektrische Teile, weil sich mit PK unter anderem hochwertige Materialien für Transport und Schutz von Mikrochips und Elektronik herstellen lassen. Gleichzeitig verstärkt sich auch

die Nachfrage aus dem Energiesektor und dem Markt für medizinische Geräte.

Viele Chemiewerkstoff-Hersteller setzen auf geographische Expansion, um ihre Marktposition zu stärken. Große multinationale Unternehmen erhöhen derzeit ihre Präsenz sowohl im Raum Asien-Pazifik als auch in Nordamerika und Europa.

Trotz zahlreicher Vorteile konnten sich innovative Polymere aufgrund ihres hohen Preises bisher nicht als Massenprodukt durchsetzen.

Sensoren und Biochips

Der 1995 gestartete DFG-Sonderforschungsbereich der TU Chemnitz „Mikromechanische Sensor- und Aktorarrays“ wird auch von 2004 bis 2006 mit jährlich über einer Million Euro weiter gefördert. Zahlreiche neuartige Sensor- und Aktorarrays und Verfahren zu deren Herstellung wurden hier entwickelt. Elektrotechniker, Maschinenbauer und Physiker sind an insgesamt neun Teilprojekten beteiligt.

Ein neuer **Keramiksensoren** soll Dieselmotoren künftig noch effizienter, ruhiger und emissionsärmer machen. Er arbeitet nach dem piezo-elektrischen Prinzip und gibt unter Druckeinwirkung elektrische Signale ab. Diese werden von der Steuerungselektronik verwendet, um den Druckverlauf im Zylinder zu überwachen. Die Partner Siemens VDO und der US-Automobilzulieferer Federal Mogul wollen den Sensor ab 2006 in Serie produzieren.

Ein **optischer Biochip** kann die Konzentrationen von acht Proteinen und DNA-Stücken mit Hilfe von Antikörpern und Oligonukleotiden als Fängermoleküle gleichzeitig messen. Damit eignet sich der Biochip etwa für die Prozessüberwachung in der Pharma- und Lebensmittelindustrie und das Monitoring von umweltrelevanten Stoffen, sowie für Medizinlabors und Arztpraxen. Am EU-Projekt Bioanalytical System Based on an Optical Biochip kooperieren acht Forschungsteams in Griechenland, Dänemark, Italien und am Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik IBMT.

„**FoodExpert-ID**“, der erste Genchip zum Testen von Tierprodukten, ist von der französischen Firma bioMérieux auf den Markt gebracht worden. Es können sowohl rohe als auch gekochte Lebensmittel von 33 Wirbeltierarten getestet werden. Der Chip, auf dem sich 80000 Oligonukleotide befinden, wird den Lebensmittel- und Tierfutterindustrien helfen, die europäischen und US-Gesetze einzuhalten.

Große Anzeigen zu teuer?

Einträge im Bezugsquellenverzeichnis kosten nur 4,50 Euro pro Zeile, ein Millimeter pro Spalte 2,25 Euro!

Anfragen bitte an anzeigen@clb.de

Forschungsprojekt des WSI fordert Unvoreingenommenheit Diskussion über Mindestlöhne sinnvoll

Für eine unvoreingenommene Diskussion über gesetzliche Mindestlöhne hat sich das Wirtschafts- und Sozialwissenschaftliche Institut in der Hans-Böckler-Stiftung ausgesprochen. In vielen europäischen Ländern gibt es positive Erfahrungen mit diesem Instrument. Es kann eine sinnvolle Ergänzung zu tariflichen Mindeststandards sein und das Abrutschen des Lohngefüges verhindern.

Folgende Gründe sprechen aus Sicht des WSI für die Einführung eines gesetzlichen Mindestlohnes: In Deutschland besteht entgegen einer weit verbreiteten Meinung schon lange ein erhebliches Ausmass an Niedriglohnbeziehern selbst unter den Vollzeitbeschäftigten: Allein in Westdeutschland verdienen 12 Prozent von ihnen

weniger als 50 Prozent des Vollzeiddurchschnittslohns und können als arm trotz Vollzeitarbeit gelten. Der Anteil der Beschäftigten, die ohne Schutz tariflicher Mindeststandards arbeiten, hat im Laufe der vergangenen Jahre zugenommen. Die Tarifbindung ist zurückgegangen und erfasst in Westdeutschland derzeit noch 70 Prozent, in Ostdeutschland nur noch 55 Prozent der Beschäftigten. Die Verhinderung von Schmutzkonzurrenz und Lohndumping in Niedriglohnbranchen durch die Allgemeinverbindlicherklärung von Tarifverträgen, die auf Antrag der Tarifparteien von den Arbeitsministerien verfügt werden kann, wird aufgrund der Blockadehaltung vieler Arbeitgeberverbände immer schwieriger.

Aber auch die Existenz von Tarifverträgen und ihre mögliche All-

gemeinverbindlichkeit bedeuten nicht in jedem Fall hinreichenden Schutz vor Niedriglöhnen: In einer Reihe von Tarifbereichen gibt es tarifliche Stundenlöhne zwischen 6 und 10 Euro. Vier von fünf Betriebsräten halten eine Flankierung der Tarifpolitik durch einen gesetzlichen Mindestlohn für sinnvoll. Lediglich 9 Prozent halten dies nicht für sinnvoll. Das ergab eine repräsentative Befragung des WSI. In der Mehrzahl der europäischen Länder gibt es, parallel zu tarifvertraglichen Regelungen, gesetzliche Mindestlöhne, die nachweislich positive Wirkungen auf das Einkommensniveau aufweisen und keine Gefährdung der Arbeitsplätze bewirkt haben. In Holland und England beispielsweise ist die Arbeitslosenquote trotz eines gesetzlichen Mindestlohns deutlich niedriger als hierzulande.

Bericht des Deutschen Instituts für Wirtschaftsforschung

2003 ein stagnierender Primärenergieverbrauch

Der Primärenergieverbrauch in Deutschland war im Jahre 2003 mit rund 489 Millionen Tonnen SKE (Steinkohleinheiten, entsprechen 14 334 Petajoule) etwa so hoch wie im Jahr zuvor. Während die schwache Konjunktur dämpfend auf den Verbrauch wirkte, führte insbesondere die kalte Witterung im ersten Quartal zu einer erhöhten Energienachfrage. Temperaturbereinigt ist der Primärenergieverbrauch um 1 Prozent niedriger gewesen als 2002.

Bei leicht rückläufiger gesamtwirtschaftlicher Leistung (-0,1 Prozent) hat sich die Energieproduktivität der Volkswirtschaft temperaturbereinigt im vergangenen

Jahr um 0,9 Prozent verbessert, ein etwas schwächerer Anstieg als im langfristigen Durchschnitt (1991 bis 2002: +1,3 Prozent). Im Unterschied zum Primärenergieverbrauch hat der Bruttostromverbrauch mit 1,2 Prozent vergleichsweise kräftig zugenommen. Die Bruttostromerzeugung übertraf 2003 das Vorjahresniveau um 2,7 Prozent. Nach der Kernenergie folgen Braunkohle und Steinkohle, dann Windkraftanlagen, die etwa 3 Prozent des Stroms ausmachten. Die Ölpreise, die im Jahre 2002 kräftig gestiegen waren, verharrten 2003 auf hohem Niveau. Bei steigendem Wechselkurs des Euro schlugen sich die höheren Weltmarktpreise nur abgeschwächt in der deutschen Importbilanz nie-

der. Die Importpreise für Erdgas blieben etwa auf dem Niveau von 2002, dagegen legten die Preise für Steinkohlenimporte zu. Das Jahr 2003 war gekennzeichnet durch heftige Preisbewegungen bei der elektrischen Energie. Die Grosshandelspreise für Spotprodukte an der Leipziger Strombörse waren im Jahresdurchschnitt um 30 Prozent höher als im Vorjahresmittel; am Terminmarkt lagen die Strompreise zum Jahresende um ein Drittel über denen zu Beginn des Jahres. Mit dieser Entwicklung sind die erheblichen Preissenkungen insbesondere für industrielle Sonderabnehmer, die nach Beginn der Liberalisierung realisiert worden waren, wieder weitgehend rückgängig gemacht worden.

Mehr Präzision bei der Partikel-Größenmessung

Whitehouse Scientific produziert einen neuen polydispersen Standard zur Verwendung mit der Hydro Mikro-P Kleinvolumen-Probindispersiereinheit, die für das Partikelgrößenanalysegerät Mastersizer 2000 von Malvern erhältlich ist.



In zahlreichen Labors muss die Partikelgröße in extrem kleinen Probenmengen gemessen und häufig auch der Lösungsmittelverbrauch so niedrig wie möglich gehalten werden. Für die Gewährleistung der Messgenauigkeit bei sehr geringen Probenmengen ist ein wesentlich höherer Grad an Präzision bei der Probenahme und Messung erforderlich als bei Messungen großer Volumen. Mit der Entwicklung der Hydro Mikro-P wurde der Präzisionsanforderung bei der Messung von Probenmengen im Milligrammbereich bei nur 18 Milliliter Lösungsmittel Rechnung getragen. Whitehouse Scientific hat Qualitätsprüfungsstandards im Gewichtsbereich von fünf Gramm bis 0,25 Gramm produziert. Mit der Einführung einer

Kleinvolumen-Dispersiereinheit wurde es notwendig, das Probengewicht bis auf 70 Milligramm weiter zu reduzieren und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit zwischen einzelnen Proben zu gewährleisten. Der 100-stufige Rotations-Riffelteiler hat sich bei der Produktion von Standards mit eng definierten Partikelgrößenverteilungen von 15 bis 115 Mikron als genau und effizient erwiesen und eignet sich deshalb für die Kontrolle von Geräte- und Bedienerleistung.

Whitehouse Scientific Ltd
Waverton, Chester, GB
Tel +44 (0) 1244 33 2626
Fax +44 (0) 1244 33 5098
www.whitehousescientific.com

Schnelle automatische Neutralisierung saurer und alkalischer Abwässer

Schnell und zuverlässig neutralisiert die FRIDURIT Neutra-Anlage C100 der FRIATEC AG aus Mannheim alle im Laborbetrieb anfallenden sauren und alkalischen Abwässer. Die kompakte, vielfach bewährte Anlage arbeitet vollautomatisch und weitgehend wartungs-

frei. Sie ist sehr leise und lässt sich problemlos in Abzüge oder unter Arbeitstische installieren. Eine Vielzahl besonderer Details kennzeichnet die neue Generation: Keine Störung empfindlicher Mess- und Analysengeräte, da EMV-geprüft, bedienerfreundlich durch selbster-

klärende Menüführung, gut ablesbare Display-Anzeige, unempfindliche Folientastatur, servicefreundlich durch Inspektionsöffnung und Infrarot-Schnittstelle zum Austausch wartungsrelevanter Daten. Mit der FRIDURIT Neutra-Anlage C100 lassen sich alle gesetzlichen Bestimmungen zur

Einleitung von Abwässern in die öffentliche Kanalisation erfüllen, ohne dass der tägliche Laborbetrieb beeinträchtigt wird. Selbstverständlich ist die Anlage CE-konform und entspricht voll dem ATV-Regelwerk Abwasser-Abfall. Die Fertigung ist gemäß DIN ISO 9000-2000 zertifiziert. Eine Vielzahl von Arbeitsplätzen kann an eine Anlage, die bis zu 200 l/h leistet, angeschlossen werden. Mit Hilfe eines zusätzlichen Vorlagebehälter lassen sich größere Mengen sporadischen Stossbetriebs problemlos abpuffern. Für einen reibungslosen Betrieb sorgt der umfangreiche und zuverlässige Herstellerservice.



FRIATEC AG
FRIDURIT Labortechnik
68222 Mannheim
Postfach 710261
Telefon 0621/486-1879
Fax 0621/4861605
E-Mail info-fridurit@friatec.de
Internet <http://www.friatec.de>

Metalle und Forschungschemikalien

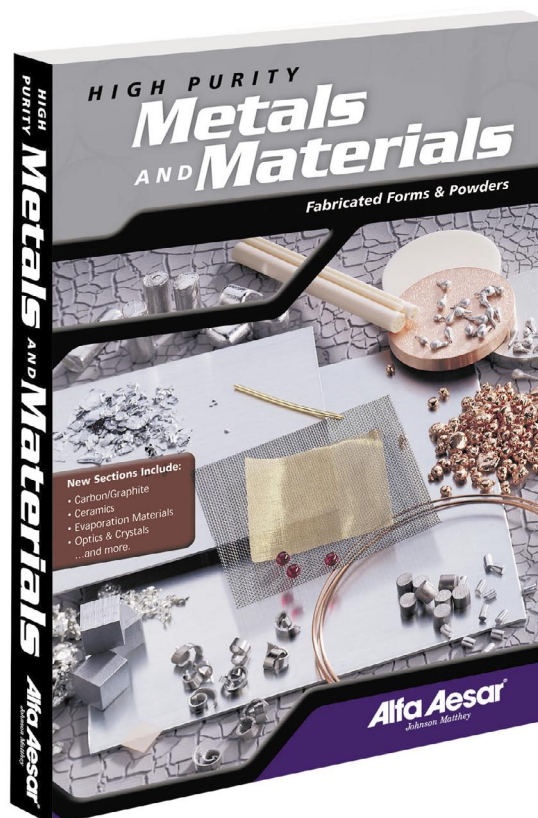
Alfa Aesar hat einen neuen, 300-Seiten starken Katalog publiziert, der die gesamte Produktpalette an Metallen und Legierungen von Aluminium bis Zirkon mit Reinheiten von bis zu 99.9999 Prozent illustriert. Die Produkte werden als Drähte, Foilien, Granulat, Targets, Pulver, Thermodrähte und ähnliches angeboten.

Zusätzlich enthält der Katalog neue Kapitel wie Kohlenstoff/Graphit, Brennstoffzellen, Keramik, Optische Materialien und Einkristalle, Aufdampfmaterialien und Geräte.

Die Publikation enthält außerdem Referenzdaten wie physikalische Eigenschaften, eine Tabelle mit Meshgrößen in Inch und Millimetern, ein Periodensystem, eine

Tabelle mit Atomgewichten und mehr. Die meisten Produkte sind auch in Größen oder Abmessungen, die über die Katalogpackungseinheit hinausgehen, erhältlich. Die Katalogprodukte werden im Internet unter www.alfa-chemcat.com angezeigt.

Alfa Aesar
Geschäftsbereich der Johnson Matthey
Management GmbH & CoKG
76185 Karlsruhe
Tel 0800 4566 4566
Fax 0800 4577 4577
www.alfa-chemcat.com



Schnelle, orientierende Proteinquantifizierung

Das neue EZQ Protein Quantitation Kit von Molecular Probes wurde speziell konzipiert, um die Proteinquantifizierung vor der Gelelektrophorese zu vereinfachen. Dieser Fluoreszenztest kann auch zur raschen Beurteilung des Proteingehalts bei Proteinreinigungs- und Fraktionierungsverfahren verwendet werden. Die einfache Methode kann bei Anwesenheit von Farbstoffen, Reinigungsmitteln, Harnstoff und Reduktionsmitteln angewandt werden.

Bei Verwendung von nur einem Mikroliter Probenflüssigkeit können 50 Nanogramm bis fünf Mikrogramm Protein detektiert werden, wobei die Linearität bis zu einem Mikrogramm pro Milliliter Protein gewährleistet ist.

Das Kit besteht aus einer 96er-Mikroplatte, die in von oben oder unten lesenden Mikroplattenlesern auf Fluoreszenzbasis sowie in

Laserscannern und UV-Transilluminatoren verwendet werden kann. Probenkonzentrationen unter fünf Milligramm pro Milliliter brauchen nicht verdünnt zu werden, außerdem werden keine zusätzlichen Schläuche benötigt.

Es wird ein Mikroliter der Proteinprobe auf das mitgelieferte Papier gegeben, mit Methanol fixiert, 40 Minuten lang angefärbt und gewaschen. Anschließend kann die Fluoreszenz gelesen werden. Obgleich die Methode primär zur Verwendung mit der 96er-Mikroplatte gedacht ist, können angefärbte Spots auch aus dem Filterpapier herausgeschnitten und in einem Fluorimeter gelesen werden.

Molecular Probes Europe BV
2333 AA Leiden, The Netherlands
Tel +31 71 524 1894
Fax +31 71 524 1883
www.probes.com



Mini-Tauchsonde für den manuellen Einsatz in Lösungsmitteln

Die Hellma Transmissionssonde mit austauschbaren Schichtdicken-Einsätzen wurde für den manuellen Einsatz im Labor entwickelt. Durch einfaches Auswechseln der Einsätze kann die Schichtdicke auf 2 Millimeter, 5 Millimeter oder 10 Millimeter eingestellt werden. Durch den Einbau in eine Klemmring-Verschraubung (beispielsweise Swagelok) kann die Tauchsonde auch für kontinuierliche Messungen in einem Reaktor verwendet werden.

Die medienberührenden Teile sind aus Edelstahl, Quarzglas und Kalrez gefertigt. Auf Verwendung von Klebstoffen in Probenkontakt konnte verzichtet werden. Die Tauchsonde ist daher ideal geeignet für Messungen in Lösungsmitteln, die Klebstoffe angreifen würden. Bei einer Messung durchdringt der kollimierte Lichtstrahl das Medium zweimal. Der getrennte Strahlengang und die Verwendung eines

Umlenkprismas mit zwei totalreflektierenden Flächen führen zu sehr geringen Streulichtwerten.

Die Produktpalette der Hellma-Tauchsonden reicht von Ultra-Mini-Sonden mit einem Durchmesser von 3,2 Millimeter bis zu den Hochdruck/Hochtemperatur-Sonden mit einem Durchmesser von 32 Millimeter. Es stehen Sonden zur Verfügung, die vollständig aus Quarzglas gefertigt sind und solche mit austauschbaren Spitzen. Hier kann die Schichtdicke, je nach Anwendung, bequem verändert werden. Die Range wird ständig ausgebaut, und wenn ein Kunde eine sehr spezielle Messaufgabe hat,



dann wird eine maßgeschneiderte Sonde konstruiert und gefertigt.

Hellma GmbH & Co. KG
79379 Müllheim
Tel +49 7631 182 14
Fax +49 7631 182 332
www.hellma-worldwide.com

Komfortables FT-IR-Spektrometer, einfach zu bedienen

Bruker Optik kündigt die Markteinführung des neuen FT-IR-Spektrometers Vertex 70 für anspruchsvolle Anwendungen im Analytik- und F&E-Bereich an. Es

zeichnet sich durch eine komfortable und einfache Bedienung aus, die mit der eines Routine-Spektrometers vergleichbar ist. Die Proben werden mit dem bestmöglichen Signal-zu-Rausch-

Verhältnis vermessen, gewährleistet durch die neuartigen DigiTect-Detektoren mit integriertem 24-Bit A/D-Wandler.

Wählen Sie einen der beiden Quellen- beziehungsweise Detektorpositionen an oder selektieren einen der zwei

Strahleingänge oder fünf IR-Ausgänge. Das Gerät überprüft dabei automatisch alle vorgenommenen Einstellungen auf Konsistenz und korrekte Funktion. Dieses Konzept nennen wir BRAIN, Bruker Artificial Intelligence Network. Der Spektralbereich kann vom FIR über das MIR und NIR bis in den sichtbaren Spektralbereich erweitert werden.

Bruker Optik GmbH
76275 Ettlingen
Tel +49 7243 504 600
Fax +49 7243 504 698
www.brukeroptics.de



Bezugsquellenverzeichnis

ANALYSEN

Analytische Laboratorien
Prof. Dr. H. Malissa u. G. Reuter GmbH
Postfach 1106, D-51779 LINDLAR
Tel. 02266 4745-0, Fax 02266 4745-19

Ilse Beetz
Mikroanalytisches Laboratorium
Postfach 1104, D-96301 Kronach
Industriestr. 10, D-96317 Kronach
Tel. 09261 2426, Fax 09261 92376

ARÄOMETER

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



ARBEITSSCHUTZARTIKEL

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060



BSB-BESTIMMUNG

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0 Fax 0881 62539

CHEMIKALIEN

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060



GERBU Biotechnik GmbH
Am Kirchwald 6, D-69251 Gaiberg
Tel. 06223 9513 0, Fax: 06223 9513 19
www.gerbu.de, E-mail: gerbu@t-online.de

DEUTERIUMLAMPEN

LOT
0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com



DICHTUNGSSCHEIBEN AUS

GUMMI WÖHLEKE GmbH
Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim
Teletex 5 121 845 GUMWOE
Tel. 05121 7825-0

FTIR-SPEKTROMETER-ZUBE-

LOT
0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com



GEFRIERTROCKNER

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 8380-80
Internet: <http://www.zirbus.de>

GEFRIERTROCKNUNGSANLAGEN

CHRIST
Gefriertrocknungsanlagen
Martin Christ GmbH
Postfach 1713
D-37507 Osterode/Harz
Tel. 05522 5007-0
Fax 05522 5007-12



STERIS®

Steris GmbH
Kalscheurener Str. 92
D-50354 Hürth/Germany
Tel. 02233 6999-0
Fax 02233 6999-10



HOHLKATHODENLAMPEN

LOT
0 61 51/88 06 - 0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com



KÜHL- UND TIEFKÜHLGERÄTE

Hettich
ZENTRIFUGEN
Gartenstr 100
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com

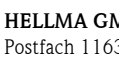


Kendro
Quality Products – Lifetime Care
Kendro Laboratory Products GmbH
Herausstr. 12-14, D-63450 Hanau
Tel. 01805 536376 Fax 01805 112114
www.kendro.de, info@kendro.de



KÜVETTEN

HELLMA GMBH & CO. KG
Postfach 1163
D-79371 Müllheim
Tel. 07631 182-0
Fax 07631 135-46
www.hellma-worldwide.com
aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser



LABORCHEMIKALIEN

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060



LABOREINRICHTUNGEN

Köttermann GmbH & Co KG
Industriestr. 2-10
D-31311 Uetze/Hänigsen
Tel. 05147 976-0 Fax 05146 976-844
www.koettermann.com, info@koettermann.de

Waldner Laboreinrichtungen
GmbH & Co. KG
Haidösch 1, D-88239 Wangen
Tel. 07522 986-480, Fax 07522 986-418
www.waldner.de, labor@waldner.de

Wesemann GmbH & Co. KG
Postfach 1461, D-28848 Syke
Tel. 04242 594-0, Fax 04242 594-222
<http://www.wesemann.com>

LABORHILFSMITTEL

Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060



LABOR-SCHLÄUCHE UND - STOPFEN AUS GUMMI

GUMMI WÖHLEKE GmbH
Siemensstr. 25, D-31135 Hildesheim
TeleTex 5121845 GUMWOE
Tel. 05121 7825-0

LABORZENTRIFUGEN, KÜHLZENTRIFUGEN

Hettich
ZENTRIFUGEN
Gartenstr 100
D-78532 Tuttlingen
Tel. 07461 705-0, Fax 07461 705-125
www.hettichlab.com
info@hettichlab.com



Kendro
Quality Products – Lifetime Care
Kendro Laboratory Products GmbH
Herausstr. 12-14, D-63450 Hanau
Tel. 01805 536376 Fax 01805 112114
info@kendro.de, www.kendro.de



Sigma Laborzentrifugen GmbH
Postfach 1713
D-37507 Osterode/Harz
Tel. 05522 5007-0
Fax 05522 5007-12

Große
Anzeigen zu
teuer? Hier
kostet ein
Eintrag nur
4,50 Euro
pro Zeile,
ein Milli-
meter pro
Spalte 2,25
Euro!

LEITFÄHIGKEITS-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

LEITFÄHIGKEITSMESSUNG

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

MIKROSKOPE



**Labor- und Routine-
Mikroskope
Stereolupen und
Stereomikroskope**

Helmut Hund GmbH
Postfach 1669 · 35526 Wetzlar
Telefon: (0 64 41) 20 04-0
Telefax: (0 64 41) 20 04-44

OLYMPUS OPTICAL CO. (EUROPA) GMBH

Produktgruppe Mikroskope
Wendenstr. 14-18
D-20097 Hamburg
Tel. 040 237730
Fax 040 230817
email: microscopy@olympus-europa.com

OPTISCHE TAUCHSONDEN

HELLMA GMBH & CO. KG
Postfach 1163
D-79371 Müllheim
Tel. 07631 182-0
Fax 07631 135-46
www.hellma-worldwide.com
aus Glas, Spezialgläser, Quarzgläser

PARTIKELANALYSE



0 61 51/88 06-0
Fax 0 61 51/89 66 67
www.LOT-Oriel.com

PH/REDOX-ISE-MESSUNG

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

PH-MESSGERÄTE

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

PHOTOMETR. WASSERANALYSE GERÄTE UND TESTSÄTZE

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

POLARIMETER



SCHMIDT + HAENSCH GmbH & Co
Waldstr. 80/81; D-13403 Berlin
Tel: 030 417072-0; Fax 030 417072-99

REFRAKTOMETER



SCHMIDT + HAENSCH GmbH & Co
Waldstr. 80/81; D-13403 Berlin
Tel: 030 417072-0; Fax 030 417072-99

REINIGUNGSMITTEL FÜR LA-



Carl Roth GmbH + Co.
Postfach 21 11 62
D-76161 Karlsruhe
Tel. 0721 56060

SAUERSTOFF-MESSGERÄTE



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

STERILISATOREN

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080
Internet: <http://www.zirbus.de>

TEMPERATUR-MESSGERÄTE

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



HANNA Instruments
Deutschland GmbH
Lazarus-Mannheimer-Straße 2-6
D-77694 Kehl am Rhein
Tel. 07851 9129-0 Fax 07851 9129-99

WTW, Weilheim
Tel. 0881 183-0, Fax 0881 62539

THERMOMETER

Amarell GmbH & Co KG
D-97889 Kreuzwertheim
Postfach 1280
Tel. 09342 9283-0
Fax 99342 39860



TIEFSTTEMPERATURMESSUNG

Cryophysics GmbH
Dolivostr. 9, D-64293 Darmstadt
Tel. 06151 8157-0, Fax 06151 8157-99
info@cryophysics.de

VAKUUMKONZENTRATOREN

Zirbus technology
D-37539 Bad Grund
Tel. 05327 8380-0, Fax 05327 838080
Internet: <http://www.zirbus.de>

WASSERDESTILLIERAPPARATE



Ges. f. Labortechnik mbH
Postfach 1152
D-30927 Burgwedel
Tel. 05139 9958-0
Fax 05139 9958-21
info@GFL.de
www.GFL.de

Große
Anzeigen zu
teuer? Hier
kostet ein
Eintrag nur
4,50 Euro
pro Zeile,
ein Milli-
meter pro
Spalte 2,25
Euro!

Otto Hahn zum Gedächtnis

in Übereinstimmung mit der geltenden Lehrmeinung die künstliche Aufspaltung von Atomen für unmöglich hielt. Seine Vorlesung wurde schlecht besucht, aber sein Humor und seine Fähigkeit, auch schwierige Dinge verständlich darzustellen, waren so eindrucksvoll, daß ich mich gemeinsam mit einem Freund entschloß, bei ihm zu promovieren. So fuhren denn eines Tages zwei frisch gebackene Diplomchemiker auf dem gleichen Weg nach Dahlem, den auch *Hahn* benutzen mußte, um in der Hessischen Straße seine Vorlesung zu halten. Zu Fuß ging es zur nächsten U-Bahn-Station Oranienburger Tor, in Stadtmitte hieß es umsteigen in Richtung Thielplatz und von dort waren es noch einmal zehn Minuten zum Institut. Das dauerte eine Stunde. Ein Auto oder gar einen Dienstwagen hatte *Otto Hahn*, wie damals alle Professoren, nicht. Nur der Physiker *Walter Nernst* leistete sich diesen Luxus. Wie bescheiden auch sonst die Verhältnisse waren, zeigt, daß ein *Liebig*-Stipendium für zwei promovierte Assistenten von *Otto Hahn* im Monat ganze 125 RM brachte. Er fand es großzügig, daß er es nach einem Bericht auf einer internationalen Tagung auf 150 RM erhöhte. So ganz hat er wohl nie verstanden, daß die meisten seiner Mitarbeiter auf das bescheidene Gehalt angewiesen waren, das er ihnen unter den gegebenen Verhältnissen geben konnte.

Die Arbeitsgruppe „*Hahn-Meitner*“, wie sie allgemein hieß, arbeitete in dem nicht sehr großen Institut im Erdgeschoß und der ersten Etage. In der zweiten arbeitete ein Organiker mit seinen Leuten, der auch einen Teil der Dienstvilla hatte. *Hahn* selbst besaß ein Haus in einiger Entfernung, kam meist zu Fuß, benutzte aber auch gerne sein Fahrrad. Auch die Hilfsmittel im Institut waren noch denkbar primitiv. Die Messung der Radioaktivität erfolgte in Elektroskopen, das waren an Konservendbüchsen erinnernde Messingrohre, durch deren oberen Deckel ein isolierter Metallstab geführt war, auf den im Innern des Elektroskops ein Streifen von hauchdünnem Aluminium geklebt war. Mit Hilfe eines auf dem Kopfhaar des Beobachters durch Reibung aufgeladenen Hartgummistabes wurde dann durch Berühren auch dieser Metallstab aufgeladen und dadurch das Aluminiumblättchen zum seitlichen Abspreiten gebracht. Die Strahlung der radioaktiven Substanzen be-



Die Abbildung zeigt von links nach rechts Fritz Straßmann, Otto Hahn und Heinz Haber vor dem *Hahn*schen Arbeitstisch im Deutschen Museum. Der Arbeitstisch mit Geräten zur Spaltung schwerer Atomkerne ist ein viel beachtetes Ausstellungsstück.

Foto: Deutsches Museum, München

wirkte dann durch Ionisierung der Luft eine von Menge und Intensität abhängende Entladung, d. h. ein Absinken des Blättchens. Das wurde durch in das Gehäuse eingelassene Fenster beobachtet und mit der Stoppuhr von Hand gemessen. Die Erfindung des *Geigerzählers* brachte später einen fast als Revolution empfundenen Fortschritt. Von automatischen, selbstregistrierenden Meßgeräten hätte keiner zu träumen gewagt.

Hahn war übrigens ein sparsamer Mann und legte Wert auf Pflege der Geräte. Deshalb mußte sich jeder in den ersten Jahren seine Stoppuhr selber kaufen. Damit es die richtige war, ging *Hahn* selber mit, und so haben wir damals bei *Hartmann*, Unter den Linden, für 25 RM die Stoppuhr gekauft, die noch heute geht. Die Sparsamkeit des Chefs zeigte sich auch darin, daß er es zwar als selbstverständlich betrachtete, Versuche und Messungen bis in den Abend fortzuführen, aber bemängelte, daß man dann Verabredungen telefonisch absagte. Eine Postkarte, meinte er, wäre billiger und belastete nicht den sehr knappen Institutsetat. Dieses Problem löste ein Telefonautomat. Der Kaufmannssohn hielt eben – aus der Tradition des Elternhauses verständlich – die Pfennige zusammen, sogar gegenüber *Lise Meitner*. Dennoch war das Klima im Institut ausgezeichnet, nicht zuletzt unter dem Ein-

fluß der klugen, ausgleichenden *Lise Meitner*, die offiziell nur für die physikalische Abteilung verantwortlich war.

Hahn selbst war ein von Natur aus froher und liebenswürdiger Mann, immer zu Scherzen bereit und keineswegs ein weltfremder, zergrübelter Einzelgänger. Die Zusammenarbeit mit *Lise Meitner* war sehr eng, und er schaltete sie fast immer ein. Wenn man etwas zu besprechen hatte, was irgendwie problematisch war, dann erklärte er: „Da müssen wir erst Frau *Meitner* fragen, die ist viel schlauer als wir.“ So gut das in vielen Fällen sein mochte, er hatte auch eine negative Seite, denn die hervorragende Theoretikerin war experimentell unsicher, was sich für die Weiterentwicklung der Gruppe „*Hahn-Meitner*“ negativ auswirkte.

Dann kam das Jahr 1933. *Otto Hahn* war als Austauschprofessor in Ithaca/USA, die Institutsleitung hatte in seiner Vertretung *Lise Meitner*. Die Tochter einer angesehenen jüdischen Wiener Familie war inzwischen weltweit anerkannt, glücklicherweise aber noch immer österreichische Staatsangehörige, so daß sie zunächst unbehindert weiter arbeiten konnte. Die wissenschaftlichen Mitarbeiter des Instituts waren sich einig, daß sie zu ihr stehen mußten und behaupteten von da an, daß sie nur Halbjüdin wäre.

Bald nach 1933 zeichnete sich ab, daß die Physiker in aller Welt anfangen, die Probleme der Atomphysik

Chemie für Labor und Betrieb, 30. Jahrgang, Heft 3/1979

93

mit Teilchenbeschleunigern anzugreifen. Die Mitarbeiter des Instituts besprachen das immer wieder miteinander und gingen eines Tages geschlossen zu *Otto Hahn*, um ihm vorzuschlagen, die erforderlichen Einrichtungen zu beschaffen. Dieser, dem die Experimental-Physik immer fremd geblieben ist, konnte sich lange nicht entschließen, zumal *Lise Meitner* bremsete. Das Ergebnis war schließlich eine viel zu kleine, unbefriedigende Anlage. Diese hatte ihre Kinderkrankheiten noch nicht überwunden, als der Anschluß Österreichs für *Lise Meitner* zur Gefahr wurde. Ihre Vorbereitungen zur Flucht wurden von einem Mitbewohner der Institutsvilla verraten. Glücklicherweise gab es jedoch im berüchtigten Sicherheitsdienst auch zwei vernünftige Leute. Diese beauftragten

einen Wissenschaftler der Dahlemer Institute, dessen Einstellung sie kannten, mit der Überprüfung. Erst als *Otto Hahn* diesem berichtete, daß Frau *Meitner* in Stockholm angekommen wäre, ging die Anzeige in den Dienstweg zurück. Die Hauptbeteiligten haben das nie erfahren, der Denunziant ist schon lange tot.

Für *Otto Hahn* blieb es auch nach der Emigration von *Lise Meitner* selbstverständlich, den gewohnten Kontakt mit ihr aufrechtzuerhalten. Sie erfuhr also frühzeitig von den Versuchen, die er gemeinsam mit *Straßmann* machte. Seine Veröffentlichung in den „Naturwissenschaften“ über die Entdeckung der Atomkernspaltung zeigt, daß *Hahn* auch da noch mit Unsicherheit kämpfte und die physikalischen Konsequenzen in vollem Umfang nicht erkannte. Auch das

erklärt, warum er als erste *Lise Meitner* informierte. Seine Mitarbeiter haben von dem Erfolg erst aus den „Naturwissenschaften“ erfahren. Es ist kaum bekannt, daß unter dem dadurch entstandenen Zeitdruck ein junger Physiker des Instituts die Energiebilanz in einer Berliner Tageszeitung veröffentlichte.

Die wirkliche Größe *Otto Hahns* haben auch seine Mitarbeiter erst danach erkannt. Er blieb trotz häuslicher Sorgen, was er schon vorher war: ein bescheidener, das Leben beherrschender Mensch. Er genoß den Erfolg, aber ein Halbgott wollte und konnte er nicht sein. Die Physik blieb ihm bei allem Bemühen fremd. Dennoch hat er ihr als Chemiker einen neuen Anfang und neue Ziele gebracht.

Fortsetzung von Umschlagseite 2

CLB

FAX-Hotline: 06223-9707-41

Für nur 87 Euro pro Jahr (incl. 7 % MWSt., zzgl. Versandkosten) erhalten Sie als persönlicher Abonnent monatlich die CLB mit dem MEMORY-Teil (Firmenabos nach Staffelpreis; siehe www.clb.de).

Top-Angebot: Jetzt gibt es für jedes neue persönliche Abonnement eine der vier in der nebenstehenden Anzeige angebotenen CD-ROMs nach Wahl gratis.

Neue Firmenabonnenten erhalten sogar den kompletten Satz mit allen vier CD-ROMs kostenlos!

Abo-Bestellcoupon

- JA, ich möchte die CLB abonnieren. Ich erhalte als persönlicher Abonnent die CLB zunächst für ein Jahr (=12 Ausgaben) zum Preis von 87 Euro zzgl. Versandkosten (Inland: 12,80 Euro, Ausland: 23,20 Euro). Das Abonnement verlängert sich automatisch um ein weiteres Jahr, wenn es nicht bis acht Wochen vor Ende des Bezugsjahres gekündigt wird.
- JA, ich möchte zusätzlich zu dem Abo für nur 10 Euro Versandkosten (incl. MWSt.) eine 10-cm-Ecosphere-Kugel.

Datum / 1. Unterschrift

Name / Vorname

Widerrufsrecht: Diese Vereinbarung kann ich innerhalb von 20 Tagen beim Agentur und Verlag Rubikon Rolf Kickuth, Bammertaler Straße 6-8, 69251 Gaiberg, schriftlich widerrufen. Zur Wahrung der Frist genügt die rechtzeitige Absendung des Widerrufs. Gesehen, gelesen, unterschrieben. Ich bestätige die Kenntnisnahme des Widerrufsrechts durch meine 2. Unterschrift.

Straße / Postfach

Land / PLZ / Ort

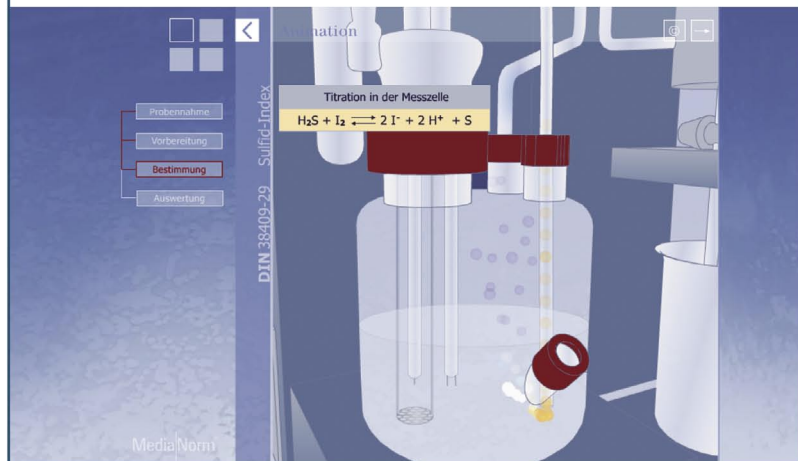
Datum / 2. Unterschrift

Telefon oder e-Mail

Multimediale Lehr- und Lernsoftware

Wasseranalytik

- CSB-Küvettest nach DIN ISO 15705
- TOC/DOC nach DIN EN 1484
- SAK nach dem Norm-Entwurf zur DIN 38404-3
- Sulfid-Index nach dem Norm-Entwurf zur DIN 38409-29



Animation aus der Lernsoftware zur DIN 38409-29 (Sulfid-Index)

Bausteine der Software

Eine *Animation* zeigt das Verfahren in Kurzform und bietet so einen idealen Einstieg.

Im *Seminar* werden die theoretischen Grundlagen und praktische Hinweise zur Methode anschaulich und unterhaltsam vermittelt.

Im *Katalog* wurden für Einsteiger und Fortgeschrittene Informationen zum Verfahren selbst und zu dessen Umfeld auf einzeln wählbaren Seiten zusammengefasst. Hier findet der Nutzer auch die Geräte- und Reagenzienübersichten.

Im Abschnitt *Erfahrungen* wurden Erkenntnisse von Fachleuten, die mit dem jeweiligen Verfahren arbeiten, zusammengetragen. Mögliche Probleme werden genannt und zweckmäßige Lösungsvorschläge angeboten.

Bezugsmöglichkeiten über www.media-norm.de

CD-ROM mit allen vier Analysenverfahren:

149,00 Euro (zzgl. MwSt.)

Lernprogramme einzeln bzw. individuell kombinierbar:

49,00 Euro (zzgl. MwSt.) je Analysenverfahren

MediaNorm®

MediaNorm GmbH

Weinbergweg 23 | D-06120 Halle (Saale) |

Telefon: +49 (345) 27 99 06-0 | Fax: +49 (345) 205 1222 |

www.media-norm.de | E-Mail: info@media-norm.de