

# Abschlussbericht

**Vermeiden von Emissionen aus der Textilveredlung in  
das Abwasser durch Anwenden der Erkenntnisse  
einer neuartigen Nachweismethode zu den Strukturen  
oxidativ abgebauter chemischer Hilfs- und Farbstoffe**

an das

*Ministerium für  
Umweltschutz und Naturschutz und  
Landwirtschaft und Verbraucherschutz  
(MUNLV)*

vorgelegt von der

**Bergischen Universität Wuppertal  
Analytische Chemie**

Wuppertal  
Juli 2004

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
1.1	Gesetzliche Grundlagen für die Reinigung von Abwässern der Textilindustrie (Anhang 38 der Abwasserverordnung.).....	5
1.2	Reaktivfarbstoffe.....	6
1.3	Reaktivanker.....	6
1.4	Hydrolyse von Reaktivfarbstoffen.....	9
1.5	Chemische Oxidation.....	10
1.5.1	Ozon.....	10
1.5.2	Peroxodisulfat.....	15
1.6	Analytik von Reaktivfarbstoffen, Produkten der Hydrolyse und des oxidativen Abbaus.....	16
1.6.1	Möglichkeiten der LC-QTOF-Kopplung.....	17
2	Ergebnisse.....	19
2.1	Untersuchung einer möglichen Sekundärbelastung durch das Oxidationsverfahren .. .....	19
2.2	Auswahl und Hydrolyse der Reaktivfarbstoffe.....	21
2.2.1	Hydrolysebedingungen.....	24
2.3	Vergleich von Handelsware und Hydrolysat.....	25
2.4	Flüssigchromatographie (LC).....	31
2.5	Festphasenextraktion (SPE-Anreicherung).....	32
2.6	Entfärbung mit Ozon.....	34
2.6.1	Entfärbungsverfahren.....	34
2.6.2	Zeitlicher Verlauf der Entfärbung.....	35
2.6.3	Charakterisierung der mittelpolaren Abbauprodukte.....	38
2.6.3.1	LC-QTOF / ESI-negativ.....	38
2.6.3.2	LC-QTOF / ESI-positiv.....	44
2.6.3.3	LC-QTOF / APCI-negativ.....	44
2.6.3.4	LC-QTOF / APCI-positiv.....	48
2.6.3.5	Vergleich der Ionisationstechniken.....	50
2.6.3.6	Bestimmung von Präzisionsmassen.....	52
2.6.3.7	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	56
2.6.4	Kinetik des Abbaus.....	59
2.6.5	Typische Abbaureaktionen.....	65
2.6.6	Abbauschema.....	69
2.6.7	Untersuchung von Abwasser.....	71
2.6.7.1	Modellabwasser einer Trichromiefärbung.....	71
2.6.7.2	Färbereiabwasser der Firma Drews.....	74
2.6.8	Charakterisierung der polaren Abbauprodukte.....	77
2.6.8.1	IC-MS.....	77
2.6.8.2	Kapillarelektrophorese.....	81
2.7	Entfärbung mit Peroxodisulfat.....	88
2.7.1	Entfärbungsverfahren.....	88
2.7.2	Optimierung der Oxidationstemperatur.....	88
2.7.3	Ermittlung der erforderlichen Menge Peroxodisulfat gemäß Anhang 38....	89
2.7.4	Voruntersuchungen zur Oxidation mit Natriumperoxodisulfat.....	90
2.7.5	Zeitlicher Verlauf der Entfärbung.....	90
2.7.6	Charakterisierung der mittelpolaren Abbauprodukte.....	93

2.7.6.1	LC-QTOF / ESI-negativ .....	93
2.7.6.2	LC-QTOF / APCI-negativ .....	96
2.7.6.3	Vergleich der Ionisierungstechniken .....	100
2.7.6.4	Bestimmung der Präzisionsmassen .....	101
2.7.6.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	103
2.7.6.6	Abbauschema .....	103
2.8	Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel .....	105
2.8.1	Behandlung der Textilhilfsmittel .....	106
2.8.2	Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel mittels Massenspektroskopie... .....	107
2.8.3	Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel mittels NMR .....	107
2.8.4	Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel mittels GPC .....	109
2.8.5	Oxidativer Abbau von Textilhilfsmitteln zusammen mit den Farbstoffhydrolysaten .....	111
2.8.6	Fazit aus den Untersuchungen der Textilhilfsmittel .....	111
3	Zusammenfassung .....	113
4	Anhang .....	118
4.1	Marine C .....	118
4.1.1	Entfärbung mit Ozon .....	118
4.1.2	Entfärbung mit Peroxodisulfat .....	125
4.2	Blau E .....	129
4.2.1	Entfärbung mit Ozon .....	129
4.2.2	Entfärbung mit Peroxodisulfat .....	136
4.3	Rot F .....	138
4.3.1	Entfärbung mit Ozon .....	138
4.3.2	Entfärbung mit Peroxodisulfat .....	148
4.4	<sup>1</sup> H-NMR Daten von Gelb D .....	151
5	Abbildungsverzeichnis .....	158
6	Tabellenverzeichnis .....	162
7	Literaturverzeichnis .....	164

# 1 Einleitung

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

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

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

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

Im Rahmen dieser Arbeit werden oxidative Behandlungsmethoden im Hinblick auf die Wirksamkeit der Entfärbung und die dabei entstehenden Abbauprodukte untersucht.

## 1.1 Gesetzliche Grundlagen für die Reinigung von Abwässern der Textilindustrie (Anhang 38 der Abwasserverordnung.)

Für Textilbetriebe ist seit dem 01. Juni 2000 der Anhang 38 zur Abwasserverordnung (AbwV) in Kraft getreten.<sup>[9]</sup> Neben Regelungen für die Direkteinleitung von Abwässern der Textilindustrie werden hierin auch Anforderungen an das Abwasser vor der Vermischung, also für indirekt einleitende Betriebe gestellt. Der Anhang 38 legt nunmehr großen Wert auf produktions- und prozessintegrierte Maßnahmen.<sup>[10]</sup> Nach langjährigen Diskussionen wird hierin auch eine Aussage über die Farbigkeit des einzuleitenden Abwassers gemacht. So definiert man die so genannten Durchsichtigkeitsfarbzahlen (Spektrale Absorptionskoeffizienten, SAK) bei den Wellenlängen 436, 525 und 620 nm mit 7, 5 und 3 m<sup>-1</sup> als Grenzwerte für die Restfarbigkeit.<sup>[11]</sup> Werden diese Durchsichtigkeitsfarbzahlen bei der Einleitung in den Vorfluter überschritten, so hat dies Konsequenzen für die Indirekteinleitung, die dann nur noch für entsprechend vorbehandelte Abwässer erlaubt ist. Konzentrierte Restflotten, das sind beispielsweise die Farbflotten aus dem kontinuierlich erfolgenden Farbauftrag, dürfen als Abwasser in die Kanalisation eingeleitet werden, wenn sie vorher mindestens zu 95 % entfärbt wurden. Für eine übersichtlichere Diskussion unterschiedlicher Entfärbverfahren und -bedingungen werden die drei Durchsichtigkeitsfarbzahlen nach einem Vorschlag des Institutes für Bioverfahrenstechnik der TU Braunschweig in der so genannten gewichteten Farbzahl zusammengefasst, die sich folgendermaßen zusammensetzt.<sup>[12]</sup>

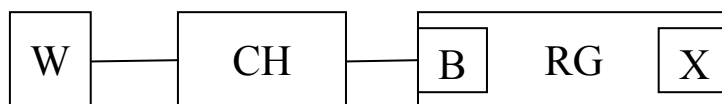
$$\text{gew. Farbzahl} = \frac{SAK_{436nm}^2 + SAK_{525nm}^2 + SAK_{620nm}^2}{SAK_{436nm} + SAK_{525nm} + SAK_{620nm}}$$

Bei Zugrundlegen der spektralen Absorptionskoeffizienten 7, 5, 3 m<sup>-1</sup> ergibt sich eine gewichtete Farbzahl von 5,5 m<sup>-1</sup>.

In dieser Arbeit werden am Beispiel von zwei oxidativen Entfärbungsverfahren (Ozon und Peroxodisulfat) die Ergebnisse bezüglich der Entfärbefeffizienz und der Strukturen der gebildeten Abbauprodukte vorgestellt. Die Oxidation wurde gezielt nur bis zur Entfärbung durchgeführt, da ein prozessnaher Wiedereinsatz des behandelten Abwassers erfolgen soll und daher keine hohe Wasserreinheit erforderlich ist.

## 1.2 Reaktivfarbstoffe

Der schematische Aufbau eines Reaktivfarbstoffes ist in Abbildung 1.1 dargestellt.<sup>[13]</sup> Die Löslichkeit der Farbstoffe in Wasser muss sehr hoch, damit diese bei dem Färbeprozess gut in die Fasern hinein diffundieren können. Deshalb sind i. d. R. mehrere Sulfonsäuregruppen in der Farbstoffstruktur enthalten. Das farbgebende Chromophor kann aus verschiedenen chemischen Strukturen bestehen. Es ist über ein Brückenglied mit einer Reaktivgruppe verknüpft. Durch die Reaktivgruppe wird der Farbstoff kovalent mit der Textilfaser verbunden. In der Reaktivgruppe ist eine Abgangsgruppe enthalten, die zum Teil die Reaktivität bestimmt (siehe Kapitel 1.3).<sup>[14]</sup>



- W: Gruppen, die die Wasserlöslichkeit erhöhen (meist  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen)
- CH: Chromophor
- B: Brückenglied / Spacer (z. B. NH)
- RG: Reaktivankergruppe (auch mehrere in einem Farbstoff möglich)
- X: nukleophile Abgangsgruppe ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ...)

Abbildung 1.1: schematischer Aufbau eines Reaktivfarbstoffes

## 1.3 Reaktivanker

Die Fixierung des Farbstoffes an der Faser erfolgt mit Hilfe des Reaktivankers. Es ist erwünscht, dass die Bindung Farbstoff-Faser möglichst fest ist. Je fester der Farbstoff an der Faser gebunden ist, desto bessere Wasch- bzw. Lichtechtheiten sind zu erwarten. Bei den Reaktivfarbstoffen bilden sich während des Färbens kovalente Bindungen aus, die den Farbstoff sehr fest an den Fasern binden. Andere *Applikationsklassen* wie z. B. die Direktfarbstoffe binden nur infolge von van der Waals Kräften an der Faser und sind bedingt durch die schwächere Bindung wesentlich leichter wieder von der Faser zu lösen. Deshalb dürfen Textilien, die mit Direktfarben gefärbt wurden, i. d. R. nur bis maximal

40°C gewaschen werden. Bei Färbungen mit Reaktivfarbstoffen sind dagegen oftmals Waschttemperaturen bis 95°C erlaubt.

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

Bis heute sind aus patentrechtlichen Gründen eine Vielzahl von Reaktivgruppen von den Farbstoffherstellern entwickelt worden. Ein derzeitiger Trend besteht darin, Reaktivfarbstoffe mit mehreren Ankergruppen zu entwickeln (Mehrfachverankerung). Für den chromophoren Teil kommen vor allem relativ kleine Moleküle in Frage, welche infolge schmaler und steiler Absorptionsbanden klare und brillante Farbtöne liefern.<sup>[14]</sup>

Beispielhaft sind in Abbildung 1.2 einige Reaktivanker abgebildet.

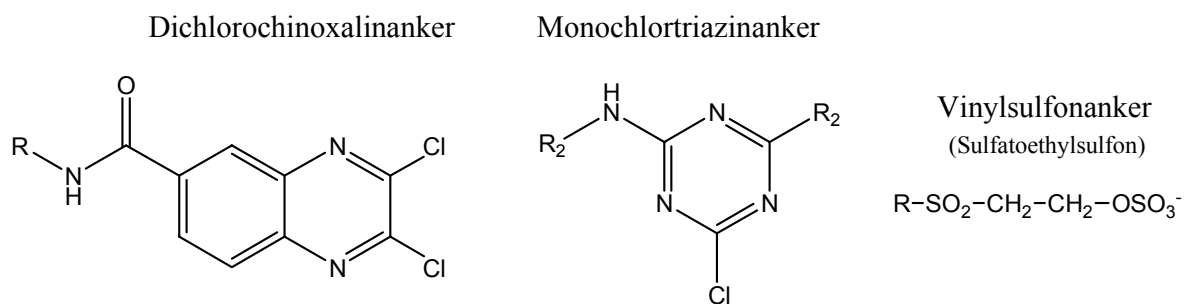


Abbildung 1.2: typische Reaktivanker

In der Praxis werden häufig Vinylsulfon- und Triazinanker eingesetzt.<sup>[15]</sup> Die basenkatalysierte Reaktion der Vinylsulfonanker führt in einem ersten Eliminierungsschritt zum reaktiven Vinylsulfon, welches anschließend nach dem Prinzip einer Michael-Addition mit der Hydroxy- oder Aminogruppe der Faser reagieren kann (siehe Abbildung 1.3). Vinylsulfonanker zählen zu den Warmfärbem, die bei Temperaturen von 50-60°C und einem relativ geringen pH von 10-11 reagieren. Ein Beispiel für *Kaltfärber* sind Dichlortriazine.

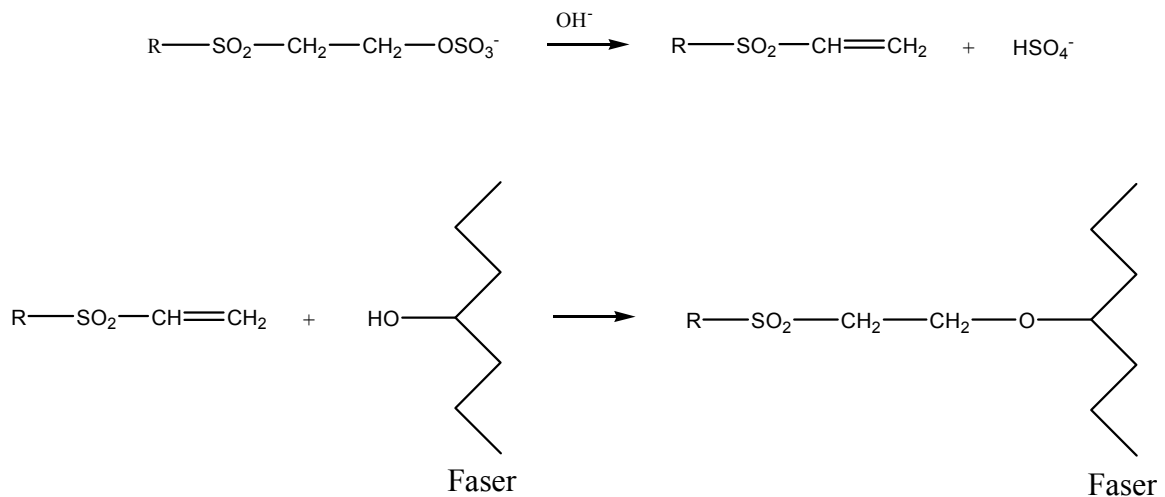


Abbildung 1.3: Nukleophile Addition zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern

Der Reaktionsverlauf von Triazinankern mit Cellulose ist in Abbildung 1.4 dargestellt. In einer nukleophilen (heteroaromatischen) Substitution erfolgt ein nukleophiler Angriff der Hydroxylgruppen der Cellulose auf das zur Abgangsgruppe benachbarte Kohlenstoffatom des Triazinankers. Die Substitution wird erleichtert durch elektronenziehende Atome in Nähe des Kohlenstoffatoms.

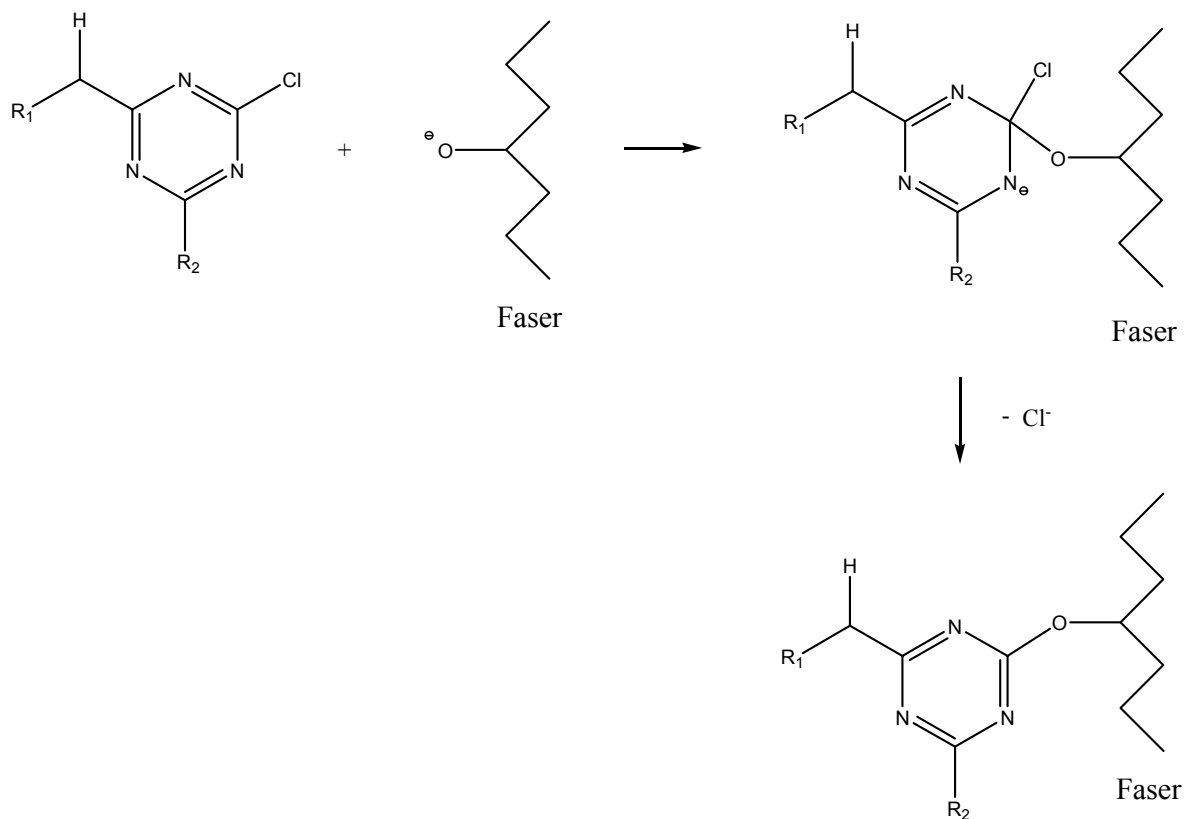


Abbildung 1.4: Nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern



Die in Abbildung 1.4 gezeigten Monochlortriazinanker werden bei pH 11-12 und hohen Temperaturen von 70-90°C umgesetzt. Es handelt sich hier um einen *Heißfärber*, der fast ausschließlich zur Färbung von Cellulose eingesetzt wird.

## 1.4 Hydrolyse von Reaktivfarbstoffen

Neben der Fixierungsreaktion des Farbstoffes mit der Faser (siehe Kapitel 1.3) kommt es bei der ständig parallel stattfindenden Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel Wasser zu einer Hydrolyse. Das dabei gebildete Hydrolysat ist nicht mehr in Lage mit der Faser eine kovalente Bindung einzugehen und muss deshalb als Konzentrat (Restdruckpaste, Restflotte) bzw. mit dem Abwasser (z. B. Waschwasser) entsorgt werden. Der schematische Verlauf der Hydrolyse für einen Vinylsulfonanker ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

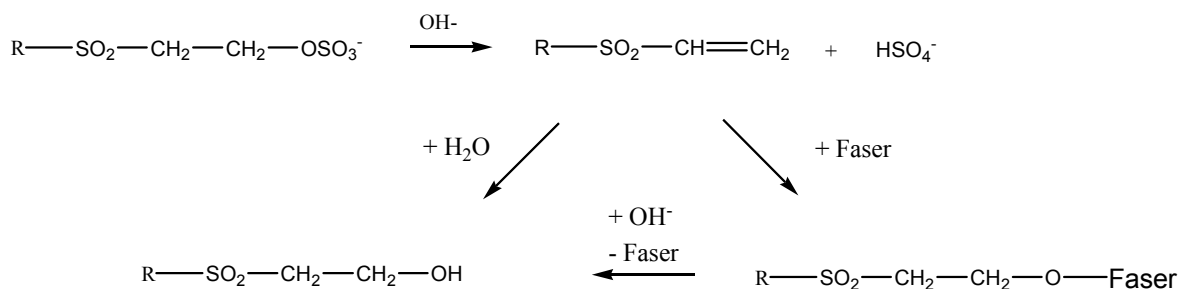


Abbildung 1.5: Hydrolyse des Vinylsulfonankers in Wasser

Triazinanker unterliegen ebenfalls einer Hydrolyse mit den Hydroxidionen gemäß eines S<sub>N</sub>2-Mechanismus (siehe Abbildung 1.6).

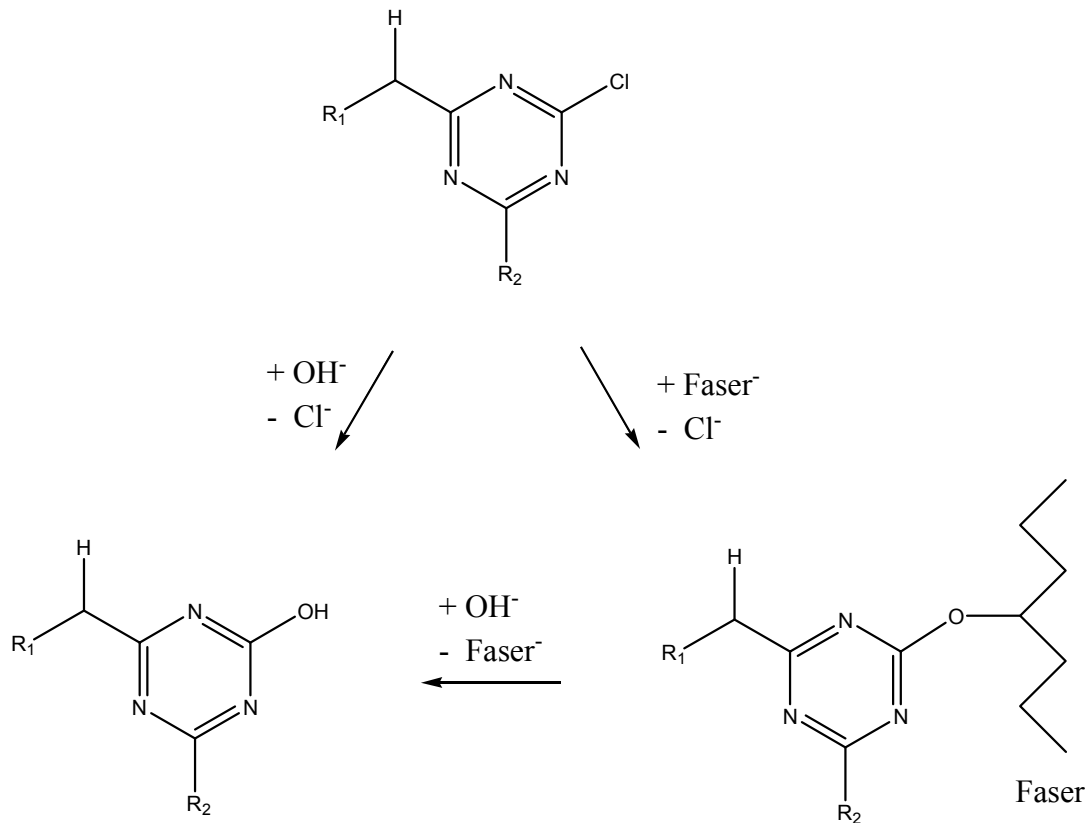


Abbildung 1.6: Hydrolyse der Triazinanker in Wasser

## 1.5 Chemische Oxidation

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

### 1.5.1 Ozon

Über die Entfärbung von Textilabwässern mit Ozon wurde erstmals 1974 von *Snider* und *Porter* berichtet.<sup>[16]</sup> Bis heute schlossen sich zu diesem Thema viele weitere Arbeiten

an.<sup>[17,18]</sup> Die Aktualität dieses Forschungsgebietes ist durch ständig sinkende Erzeugungskosten für Ozon und das Inkrafttreten des Anhangs 38 (siehe Kapitel 1.1), immer noch als hoch anzusehen.

Ozon wird in Deutschland sehr häufig zur Trinkwasseraufbereitung sowie zur Abwasserbehandlung eingesetzt.<sup>[19]</sup> Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Desinfizierende Wirkung (tötet Bakterien und Viren ab)<sup>[20,21]</sup>
- Eliminierung von Geruchs- und Geschmackstoffen (Genusstauglichkeit von Trinkwasser)
- Reduzierung der Farbigkeit (bei Trinkwasser Restfarbigkeit)<sup>[22]</sup>
- Steigerung der biologischen Abbaubarkeit von recalcitranten Verbindungen<sup>[23,24]</sup>
- Abbau vieler organischer Substanzen bis hin zur „Mineralisierung“
- Verwendung von Hilfschemikalien nicht notwendig

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

Ozon zählt mit einem Redoxpotential von 2,07 V (25°C und pH 0) bzw. 1,24 V (25 °C und pH 14) zu den stärksten verfügbaren Oxidationsmitteln.<sup>[25]</sup> Die während der Oxidation ablaufenden Prozesse lassen sich durch zwei wesentlich unterschiedliche Reaktionswege beschreiben.<sup>[26]</sup> Zum einen reagiert Ozon direkt als Molekül mit dem Substrat und zum anderen bildet Ozon im wässrigen Medium (bevorzugt im basischen) sehr reaktive Hydroxylradikale.

Infolge der mesomeren Grenzstrukturen (siehe Abbildung 1.7) kann molekulares Ozon sowohl elektrophil als auch nukleophil reagieren. Zudem ist auch eine 1,3-dipolare Addition möglich. Ein nukleophiler Angriff des Ozons ist eher selten und findet z. B. bei Iminen statt in denen der positiv polarisierte Kohlenstoff mit dem Ozon reagieren kann.<sup>[13]</sup> Elektrophile Angriffe des Ozons sind weitaus häufiger der Fall, da die sehr

elektronegativen Sauerstoffe im Ozon gerne mit elektronenreichen Zentren reagieren. Ein Beispiel dafür ist der primäre Angriff an Anthracen.<sup>[27]</sup>

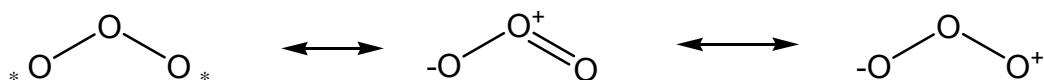


Abbildung 1.7: mesomere Grenzstrukturen des Ozons

Die bekannteste Reaktion der Ozonchemie ist die *Ozonolyse*. Hierbei handelt es sich um eine 1,3-dipolare Cycloaddition an C-C-Doppelbindungen entsprechend dem *Criegee-Mechanismus* (siehe Abbildung 1.8).<sup>[28]</sup> In der pericyclisch konzertiert ablaufenden Reaktion bilden sich orbitalkontrolliert Primärozonide, die durch weitere Umlagerungen zu Ozoniden reagieren können. Reaktionen von Ozon mit isolierten C-C-Doppelbindungen verlaufen sehr schnell, wenn keine benachbarten elektronenziehenden Substituenten vorhanden sind. Aromaten reagieren dagegen deutlich langsamer.

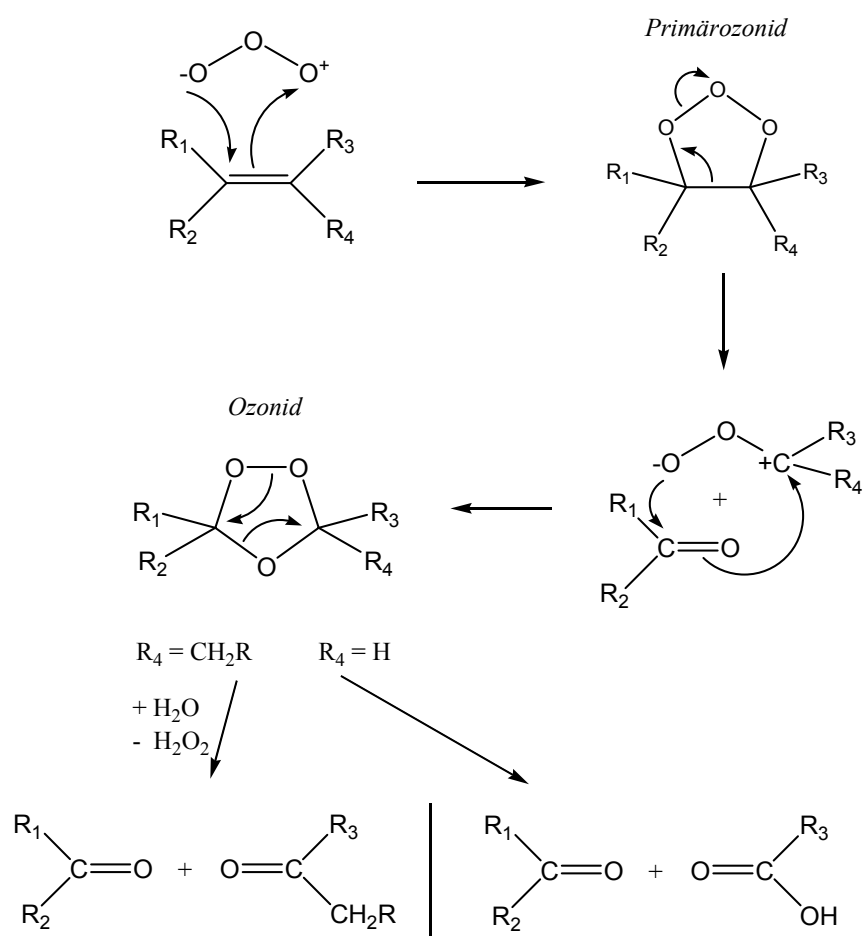
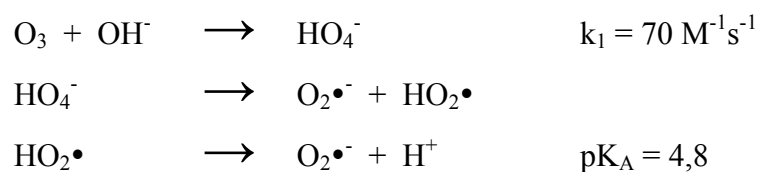


Abbildung 1.8: Criegee-Mechanismus der Ozonolyse

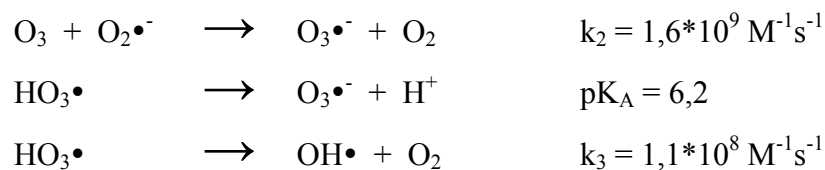
Zusätzlich zum oben gezeigten Reaktionsverlauf kann das Carbonyloxid ( $R_3R_4C^+-O-O^-$ ) weitere Reaktionen eingehen. Mit dem Lösemittel HY ( $Y = OH, OCH_3, \text{etc.}$ ) ist die Bildung von (instabilen) Hydroperoxiden möglich. Weiterhin können durch Isomerisierungen des Carbonyloxids Ester bzw. Lactone entstehen (Baeyer-Villiger-Reaktion) und infolge von Polymerisationen Polyperoxide gebildet werden.

Neben der direkten Reaktion von Ozon spielt aber auch die Bildung von Hydroxylradikalen bzw. deren Abbaureaktionen eine wichtige Rolle.<sup>[19]</sup>

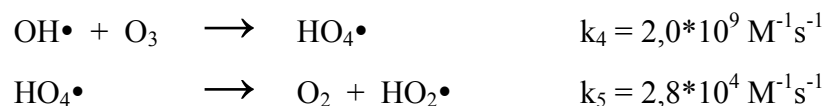
### Initiation



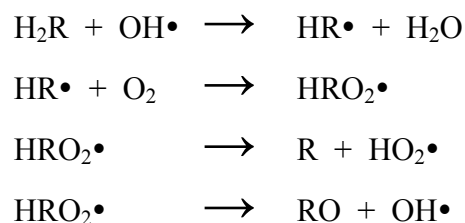
### Promotion



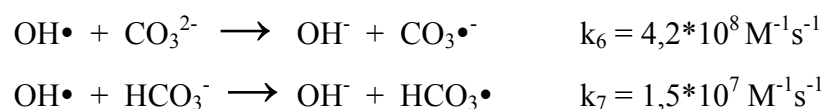
Das Hydroxylradikal kann mit Ozon reagieren:

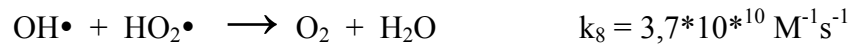


Mit dem Hydroperoxyradikal ( $HO_2\cdot$ ) ist ein neuer Start der Kettenreaktion möglich. Weitere Promotoren können auch organische Moleküle ( $H_2R$ ) sein.

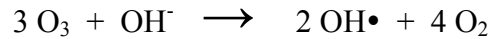


### Termination





Insgesamt produzieren drei Ozonmoleküle zwei Hydroxylradikale:



Initiator	Promotor	Abfänger
$\text{OH}^-$	Huminsäure	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	Aryl-R	$\text{PO}_4^{3-}$
$\text{Fe}^{2+}$	prim. und sek. Alkohole	Huminsäure Alkyl-R

*Tabelle 1.1: typische Vertreter von Initiatoren, Promotoren und Abfängern*

Während die direkte Reaktion des Ozons mit größeren aromatischen Verbindungen nur selten zu einem einheitlichen Zwischenprodukt führt<sup>[29]</sup>, ist dies bei einem radikalischen Abbau mit Hydroxylradikalen noch weniger der Fall. Hydroxylradikale reagieren zwar bevorzugt mit organischen Verbindungen an der Stelle der höchsten Elektronendichte<sup>[30]</sup>, ein selektives Reaktionsverhalten ist jedoch wegen der extrem hohen Reaktivität des  $\text{OH}\cdot$  nicht zu erwarten. Detaillierte Untersuchungen der Reaktion von Hydroxylradikalen mit Aromaten in Wasser führten *Baxton et al.* durch.<sup>[31]</sup>

Eine *vollständige* Identifizierung der bei dem oxidativen Abbau von Reaktivfarbstoffhydrolysaten gebildeten Produkte mit Ozon ist bislang hauptsächlich für sehr weit fortgeschrittene Reaktionen erfolgt. Es handelt sich hierbei um kleinere organische Moleküle mit hohen Oxidationszahlen (Formiat, Acetat, Oxalat, Malonsäure, etc.), Salzen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.) sowie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ .<sup>[17,32]</sup> Der Nachweis von größeren Abbauprodukten, die durch Ozonisierung entstehen, ist bisher nicht in der Literatur beschrieben. Der Grund dafür liegt u. a. in den hohen Molekulargewichten (meistens > 300 Da) bzw. dem hohen Siedepunkt dieser Verbindungen, die eine analytische Bestimmung mittels GC-MS nicht zulässt. Erst in jüngster Zeit stehen leistungsstarke LC-MS-Kopplungen zur Verfügung, die eine empfindliche und zuverlässige Detektion ermöglichen (siehe Kapitel 1.6).

Es gibt verschiedene Verfahren zur Ozonherstellung. Am weitesten verbreitet ist derzeit die stille elektrische Entladung bei der aus einem Sauerstoff- bzw. Luftstrom in einem Hochspannungsfeld bis zu 10 % Ozon erzeugt werden. Diese Methode findet sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab Anwendung.

Ebenso wie beim Wasserstoffperoxid<sup>[33,34]</sup> sind auch bei der Ozonbehandlung *advanced oxidation processes* möglich. Untersucht wurde die Kombination mit UV-Strahlung<sup>[35]</sup> und die Anwendung von TiO<sub>2</sub>-UV.<sup>[36]</sup>

Wird Ozon primär zum Zweck der Entfärbung eingesetzt, so ist zusätzlich zu beachten, dass andere Inhaltsstoffe ebenfalls Ozon verbrauchen und damit eine entsprechende Kostensteigerung verursachen. In wasserglashaltigen (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) Textilabwässern kommt bei einer Oxidation mit Ozon erschwerend die Bildung von Kieselsäure hinzu, durch die Maschinenteile belegt bzw. beschädigt werden.

## 1.5.2 Peroxodisulfat

Während die Anwendung von Ozon und Wasserstoffperoxid im Bereich der Textilabwasserentfärbung gut untersucht ist, liegen nur wenige Erkenntnisse zur Anwendung von Peroxodisulfat (PDS) vor.<sup>[37,38]</sup>

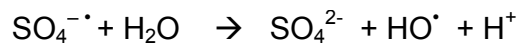
Dabei handelt es sich um ein innovatives Verfahren zur Entfärbung, vorzugsweise bei Temperaturen höher als 80 °C, bei dem keine Rückstände entstehen. Es kommt lediglich zu einer pH-Wert-Absenkung und Aufsalzung. Der Vorteil dieses Verfahrens ist in einer Entfärbung unmittelbar am Färbeapparat unter Nutzung der noch heißen Behandlungsbäder zu sehen.

Peroxodisulfat ist ein starkes Oxidationsmittel mit einem Normalpotential von 2,01 V (25 °C und pH 14) bzw. 2,18 V (25 °C und pH 0).<sup>[39]</sup> Die hohe Wirksamkeit von PDS erklärt sich aus der Bildung von Radikalen, welche wie folgt beschrieben wird: Natriumperoxodisulfat bzw. dessen Anion S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> wird in der Hitze zu Sulfatanion-Radikalen (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) gespalten. In Abhängigkeit vom pH-Wert vermag dieses Radikal auf zwei unterschiedlichen Wegen weiter zu reagieren. Bei einem pH kleiner 8,5 regiert das Sulfatradikalanion direkt mit dem Farbstoff unter Bildung von Sulfat und einen Farbstoffradikalkation. Dieses Radikal reagiert weiter zu Abbauprodukten.



Abbauprodukte

Bei einem pH-Wert größer gleich 8,5 reagiert das Sulfatradikalanion mit Wasser und bildet neben Sulfat und  $\text{H}_3\text{O}^+$  auch OH-Radikale, die als reaktive Spezies im nächsten Schritt mit den Farbstoffmolekülen reagieren und Abbauprodukte liefern.



Abbauprodukte

Abwässer aus Färbereien weisen meistens einen pH-Wert größer 10 auf, so dass erste Versuche mit Peroxodisulfat im Bereich von pH 12, entsprechend den Hydrolysebedingungen der meisten in diesem Projekt untersuchten Farbstoffe, durchgeführt wurden. Die Kontrolle des sich nach der Reaktion ergebenden pH-Wertes zeigte eine starke Änderung bis teilweise kleiner pH 2. Es ist anzunehmen, dass unter diesen Bedingungen beide Abbauwege vorliegen.

## 1.6 Analytik von Reaktivfarbstoffen, Produkten der Hydrolyse und des oxidativen Abbaus

Die analytischen Untersuchungen von oxidativ abgebauten Reaktivfarbstoffhydrolysaten werden wesentlich durch die Polarität und die Siedepunkte der Analyten bestimmt. Ausgehend von den sehr gut wasserlöslichen Hydrolysaten, bilden sich bei der Oxidation eine Vielzahl von Produkten mit unterschiedlichen Polaritäten. Es handelt sich hierbei um mittelpolare bis polare bzw. salzartige Verbindungen. Die Trennung des komplexen Produktgemisches mit gaschromatographischen Methoden ist aufgrund der schweren Verdampfbarkeit der meisten Analyten nicht möglich. Stattdessen benutzt man die Flüssigchromatographie (LC), die seit Anfang der 90er Jahre auch routinemäßig mit der Massenspektrometrie (MS) gekoppelt wird.<sup>[40]</sup>



Mit nur einer einzigen LC-Methode ist der gesamte Polaritätsbereich der Produkte nicht analytisch erfassbar, daher sind für eine vollständige Untersuchung mehrere Analyseverfahren notwendig (siehe Kapitel 2.4).

### 1.6.1 Möglichkeiten der LC-QTOF-Kopplung

Das bei der LC-QTOF-Kopplung eingesetzte Massenspektrometer QTOF-UltimaAPI der Firma Micromass ist in Abbildung 1.9 schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein Triplepolmassenspektrometer, dessen Hauptbestandteile ein Quadrupol, eine Stoßzelle und ein TOF sind. Da unterschiedliche Massenanalysatoren miteinander kombiniert sind, spricht man auch von einem Hybridmassenspektrometer.

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

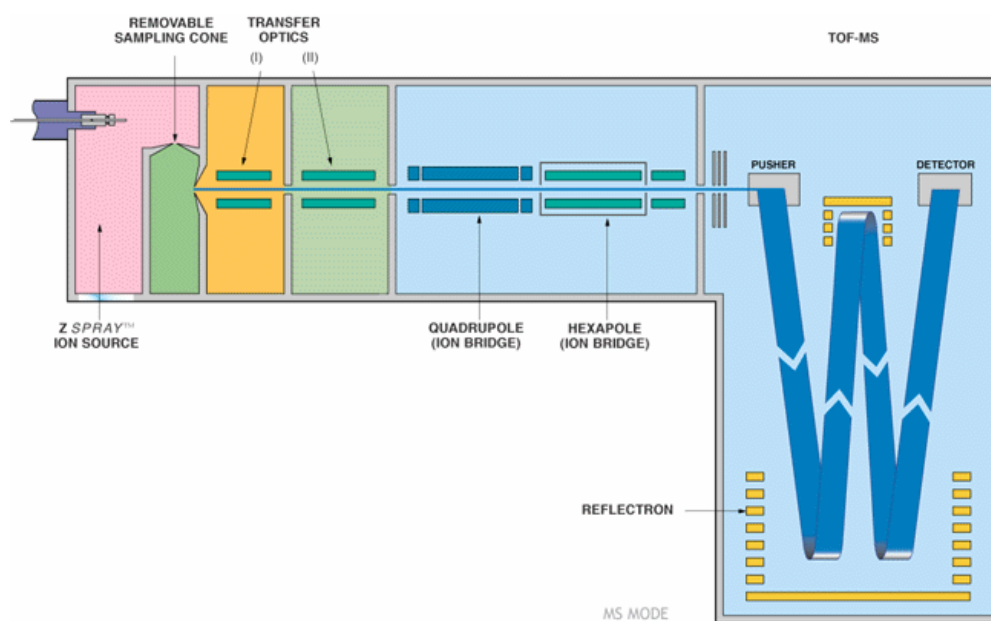


Abbildung 1.9: Q-TOF-Massenspektrometer der Firma Micromass

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

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

## 2 Ergebnisse

### 2.1 Untersuchung einer möglichen Sekundärbelastung durch das Oxidationsverfahren

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

Zur Klärung der Frage inwieweit eine Sekundärbelastung bei den angewandten Oxidationsverfahren erfolgt, wurden Modelluntersuchungen mit 1-Naphthol durchgeführt. 1-Naphthol wurde als Modellsubstanz ausgewählt, da ein Naphtholgrundkörper in vielen Farbstoffen enthalten ist. Die Untersuchungen wurden bei pH 11 bzw. pH 2 durchgeführt. Dazu wurde Reinstwasser mit 0,1 g/l 1-Naphthol und 5 g/l NaCl versetzt. Anschließend erfolgte eine Behandlung mit Ozon bzw. Peroxodisulfat. Die Oxidationsprodukte wurden mit Dichlormethan extrahiert und mittels GC-MS untersucht.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeigte sich, dass bei pH 11 sowohl für Ozon als auch für Peroxodisulfat keine chlorierten Produkte entstehen. Neben dem Hauptprodukt Salicylsäure wurden Benzoesäure, Phthalsäure und Phthalaldehydsäure gefunden (siehe Abbildung 2.1).

Bei einem Ausgangs-pH von 2 erhält man für den Fall der Ozonisierung ebenfalls keine chlororganischen Verbindungen. Anders verhält es sich bei der Verwendung von Peroxodisulfat. Hier entstehen zum Teil andere, hochchlorierte Produkte (Abbildung 2.2). Somit sollte beim Arbeiten mit Peroxodisulfat auf jeden Fall sichergestellt sein, dass der pH-Wert im basischen Bereich verbleibt. Da durch die Reaktion von Peroxodisulfat im Basischen Protonen freigesetzt werden, muss eine entsprechende Menge an Natronlauge vor Reaktionsbeginn zugesetzt werden. Bewährt hat sich die Zugabe von 10 molarer NaOH, da das für die Neutralisation der entstehenden Protonen einzusetzende Volumen in Bezug auf das Gesamtvolumen, gering ist. Verdünnungseffekte können somit vernachlässigt werden. Bei Einhaltung dieser Maßnahmen ist gewährleistet, dass der pH

nicht unter einen Wert von 11 fallen kann, so dass die Generierung von hochchlorierten aromatischen Verbindungen nicht zu erwarten ist.

In Bezug auf die Abbaubarkeit der Farbstoffhydrolysate, hat der Basezusatz keinen Einfluss. Untersuchungen haben ergeben, dass sich die Hydrolysate nahezu gleich gut oxidativ entfärben lassen und ein Mehraufwand an Oxidationsmittel nicht notwendig ist.

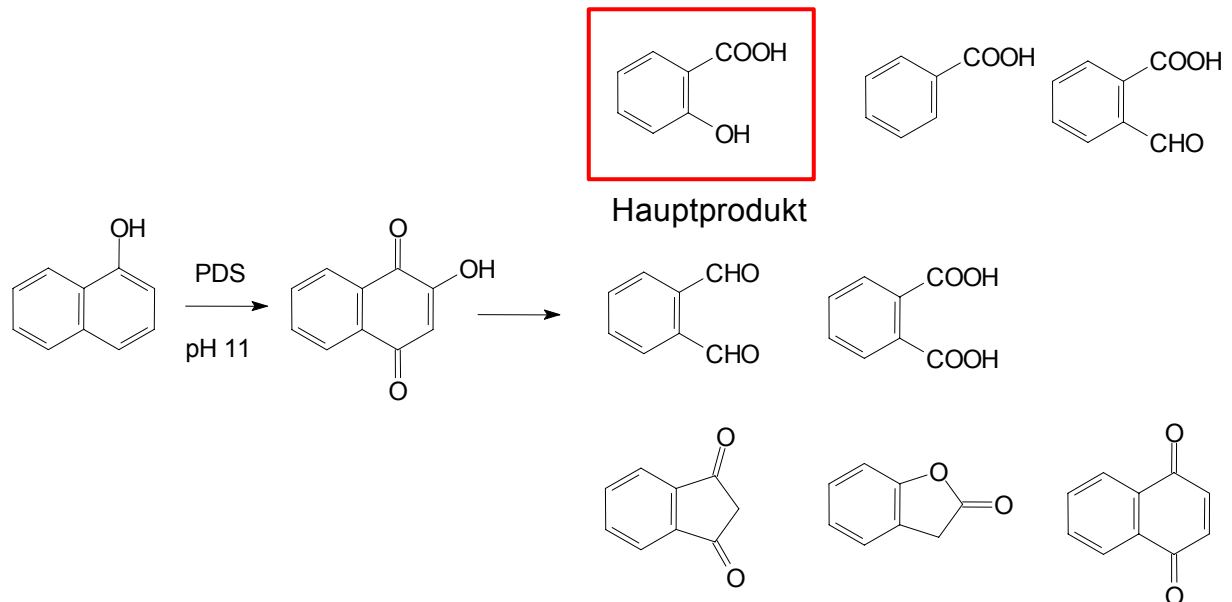


Abbildung 2.1: Oxidation von 1-Naphthol mit Peroxodisulfat bei pH 11

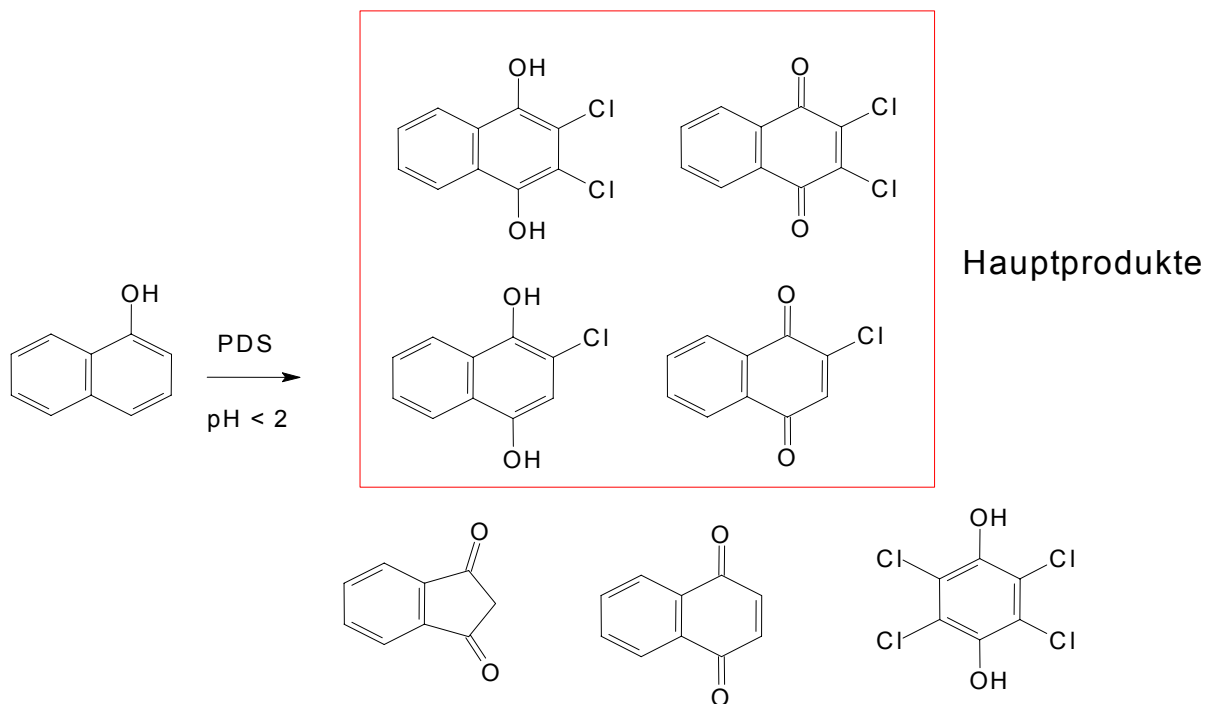


Abbildung 2.2: Oxidation von 1-Naphthol mit Peroxodisulfat bei pH 2

## 2.2 Auswahl und Hydrolyse der Reaktivfarbstoffe

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

- industriell häufig verwendete Chromophorklassen
- unterschiedliche Chromophorklassen
- verschiedene Reaktivgruppen

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

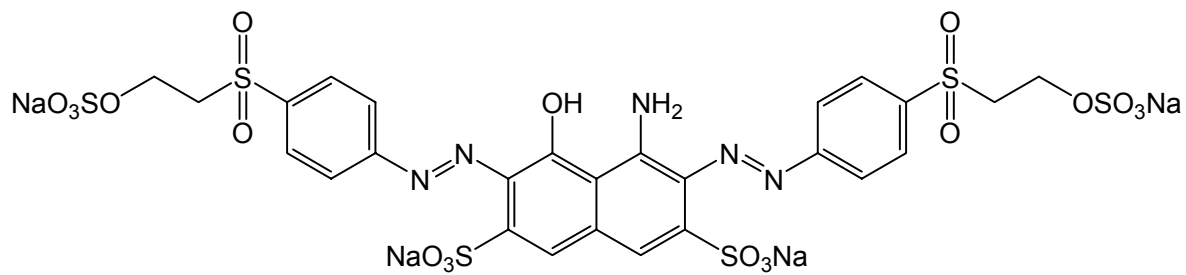
Bei den verbliebenen vier Farbstoffen handelt es sich um drei Azofarbstoffe (industriell sehr häufig eingesetzt) und einen Anthrachinonfarbstoff (siehe Tabelle 2.1). Als Reaktivgruppen sind sowohl Vinylsulfonanker als auch Chlortriazinanker enthalten.

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

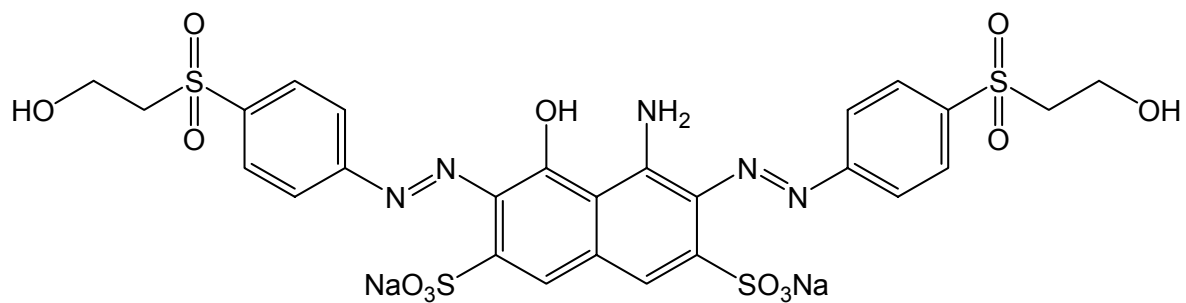
+ ) Trichromie (KKV); ++ ) Trichromie (Druck)

*Tabelle 2.1: untersuchte Farbstoffe*

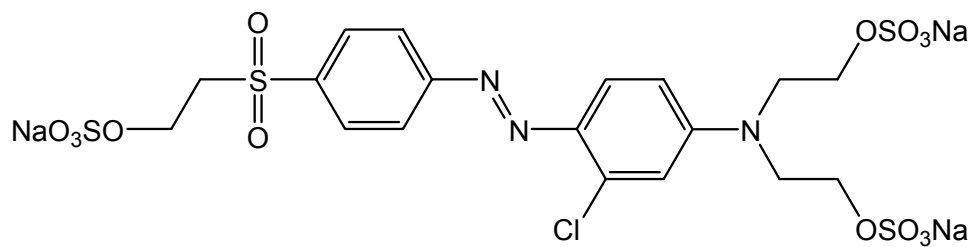
Die Strukturen der Handelswaren und der dazugehörigen Hydrolysate der Farbstoffe Marine C, Gelb D, Blau E und Rot F sind im folgendem gezeigt:



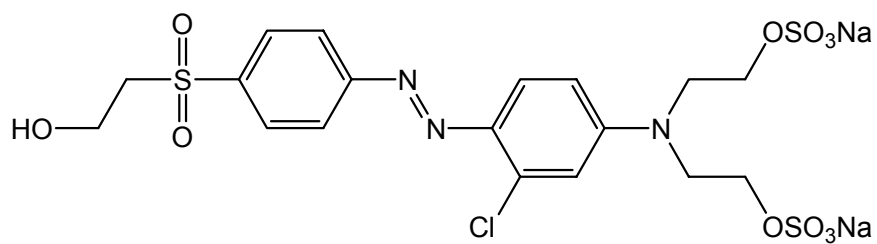
*Marine C Handelsware*



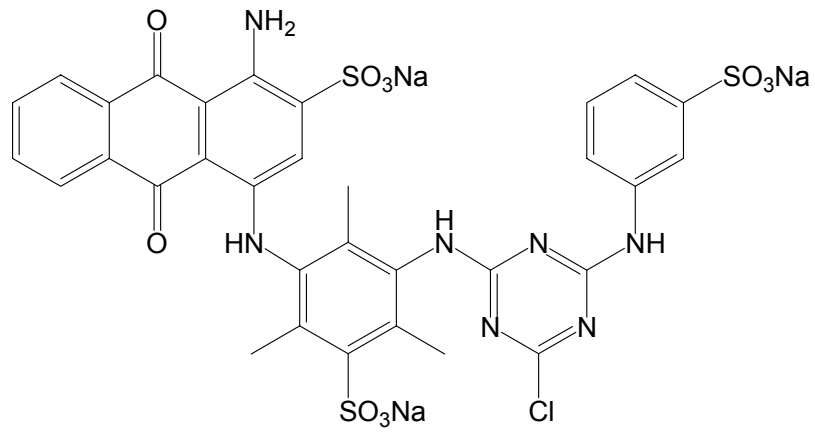
*Marine C Hydrolysat*



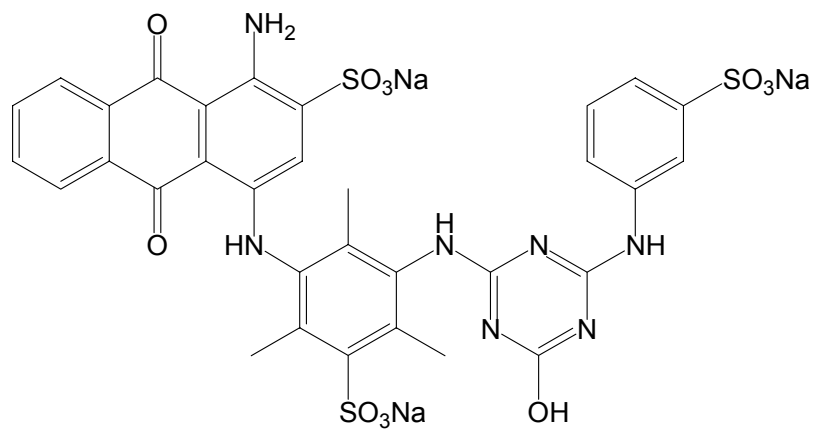
*Gelb D Handelsware*



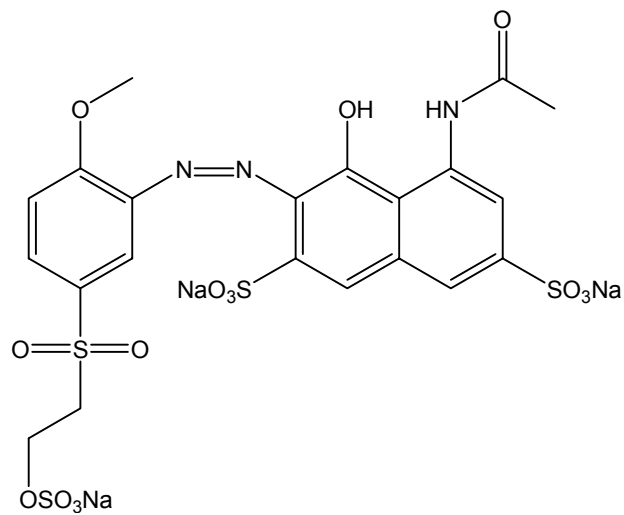
*Gelb D Hydrolysat*



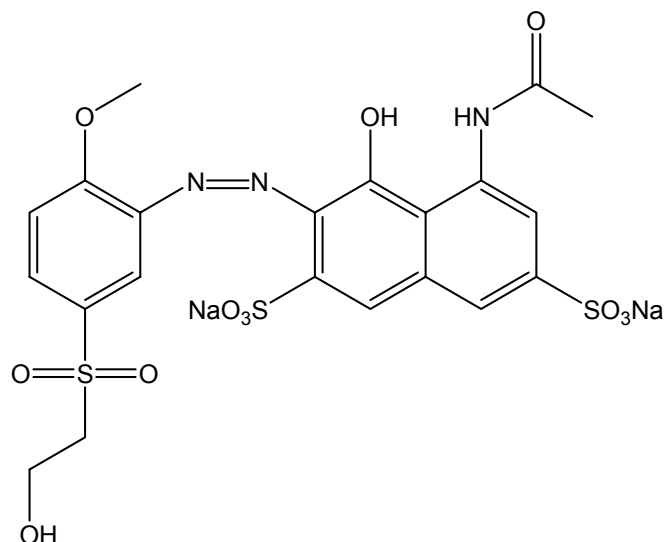
*Blau E Handelsware*



*Blau E Hydrolysat*



*Rot F Handelsware*



*Rot F Hydrolysat*

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

### 2.2.1 Hydrolysebedingungen

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

<i>Reaktivfarbstoff</i>	<i>Temperatur</i>	<i>pH</i>	<i>Reaktionszeit</i>
Schwarz C	80 °C	12,0	1 h
Gelb D	80 °C	12,0	2 h
Blau E	90 °C	13,0	1 h
Rot F	80 °C	12,0	2 h

*Tabelle 2.2: Bedingungen für die Hydrolyse*

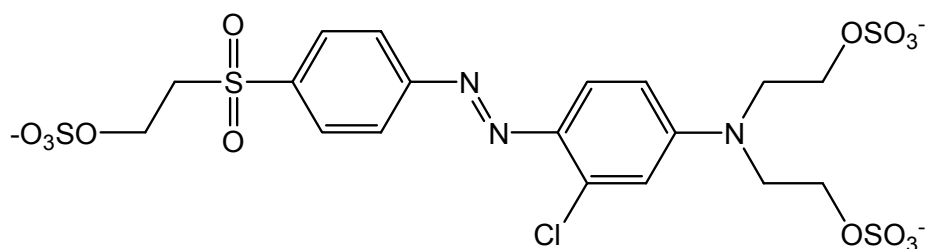


Die Reaktionskontrolle erfolgte durch LC-DAD-Messungen, indem in bestimmten Zeitabständen Proben aus der Reaktionslösung entnommen wurden. Zum Stoppen der Reaktion wurden die Proben sofort mit 1 molarem Phosphatpuffer auf einen pH-Wert von 7 - 7,5 eingestellt und auf Temperaturen kleiner gleich 4 °C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

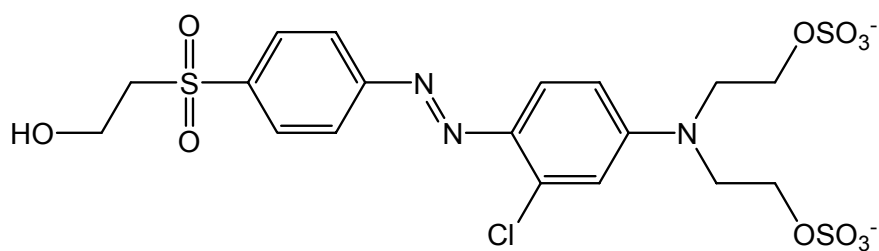
### 2.3 Vergleich von Handelsware und Hydrolysat

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

In der Handelsware liegen die sehr gut wasserlöslichen Natriumsalze vor, die beim Lösen in Wasser dissoziieren ( $pK_{S_1}$  von  $H_2SO_3 = 1,8$ ).<sup>[39]</sup>



gelöste Handelsware Gelb D



gelöstes Hydrolysat Gelb D

Die Hydrolyse des Farbstoffes Gelb D findet bei 80°C und pH 12 statt. Unter diesen Bedingungen ist nicht auszuschließen, dass neben der Bildung des Hydrolysats weitere Reaktionsprodukte entstehen. Da die hydrolysierte Lösung als Ausgangslösung für die Versuche zur oxidativen Entfärbung eingesetzt wird, sollten möglichst alle Komponenten der Hydrolyse bekannt sein, damit anschließend eine Zuordnung bzw. Identifizierung der oxidativen Abbauprodukte erfolgen kann. In den Abbildungen 2.3 und 2.4 sind die DAD- bzw. TIC-Chromatogramme vor und nach der Hydrolyse von Gelb D gegenübergestellt.

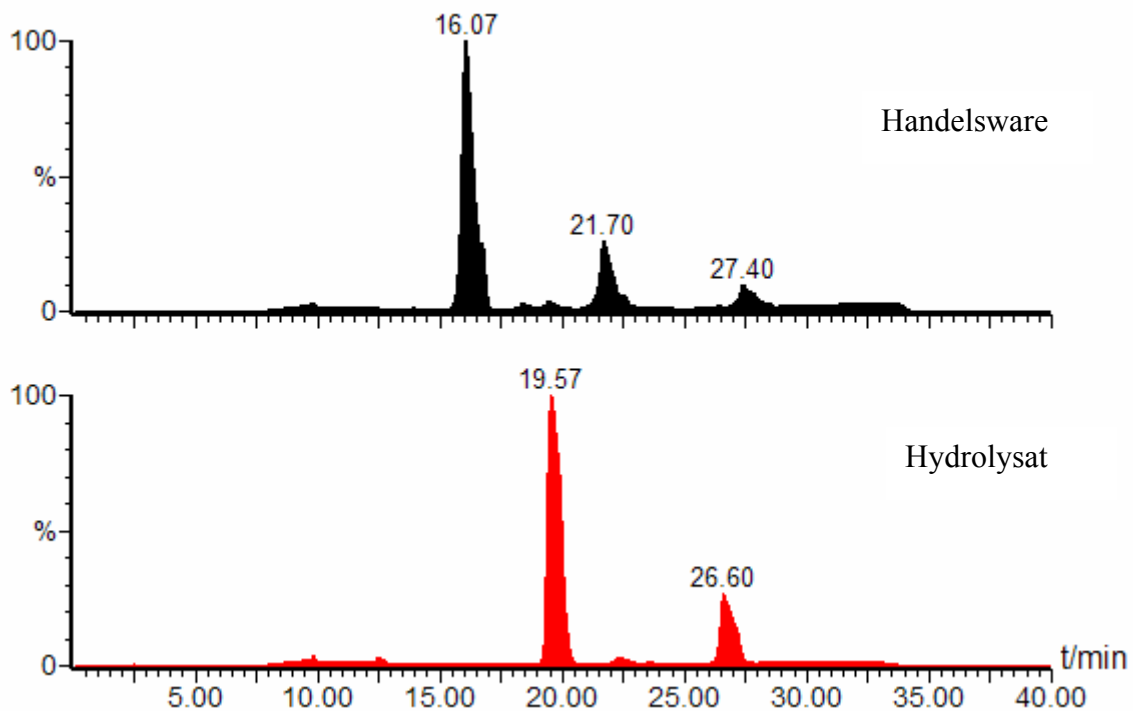


Abbildung 2.3: DAD-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat (Gelb D, ohne Anreicherung)

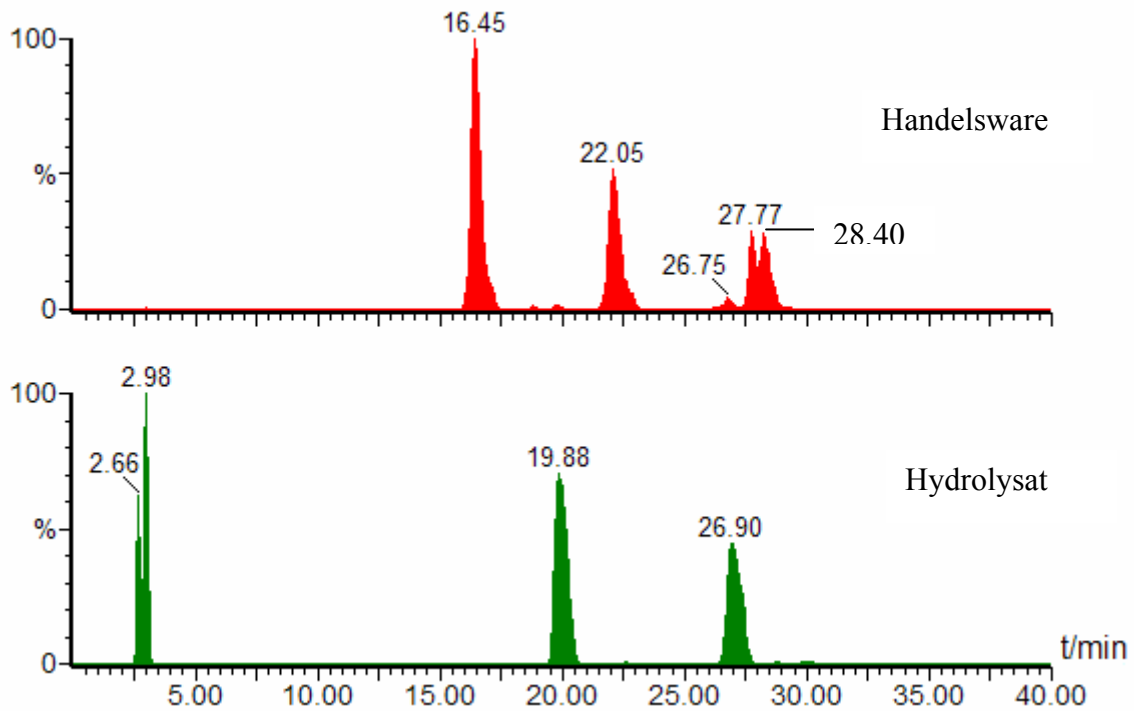


Abbildung 2.4: TIC-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat (Gelb D, ohne Anreicherung)

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

$t_R$	Masse	[DAD-Fläche*10 <sup>5</sup> ]	
		Handelsware	Hydrolysat
16,2	666	667	0
19,6	586	14	741
21,7	488	168	0
26,6	506	0,5	196
27,4	{ 568 506 }	73	0
		Σ 922,5	Σ 937

Tabelle 2.3: Hauptkomponenten von Gelb D

Im TIC-Chromatogramm der Handelsware sind neben der Hauptkomponente ( $t_R = 16,5$  min) drei weitere größere Peaks zu sehen ( $t_R = 22,1$  min,  $t_R = 27,8$  min und  $t_R = 28,4$  min), die im Hydrolysat nicht vorhanden sind. Das Massenspektrum der Hauptkomponente ( $t_R = 16,5$  min) ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben. Es enthält drei Peakgruppierungen bei 292,5 Da, 488 Da und 666 Da. In allen drei Peakgruppen ist deutlich das Isotopenmuster für ein Chloratom zu erkennen. Die Masse 666 Da kann direkt der Handelsware (berechnete Masse: 667 Da) zugeordnet werden. Das Isotopenmuster der Masse 292,5 Da ist in Abbildung 2.6 vergrößert dargestellt. Der Abstand der Isotopenpeaks von  $m/z = 0,5$  deutet auf ein zweifach negativ geladenes Ion hin ( $[M-2H-SO_3]^{2-}$ ), das einer einfach negativ geladenen Verbindung der Masse 586 Da entspricht. Der größte Massenpeak bei 488 Da ergibt sich ebenso wie der bei 586 Da durch Fragmentierung (vermutlich in der Ionenquelle).

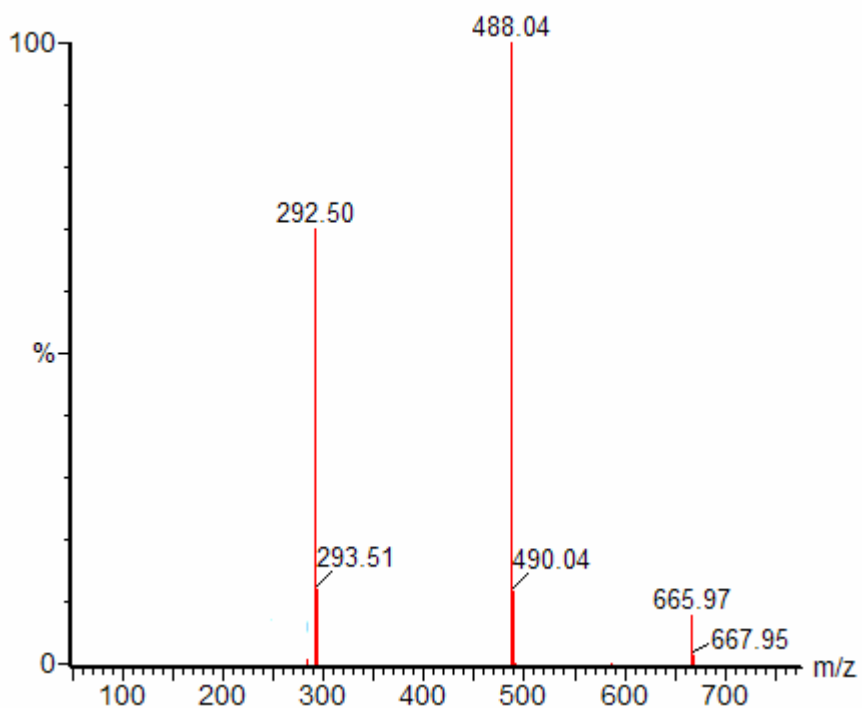
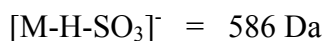
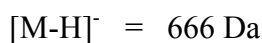


Abbildung 2.5: Massenspektrum (ESI-negativ) der Hauptkomponente von Gelb D Handelsware ( $t_R = 16,5$  min)

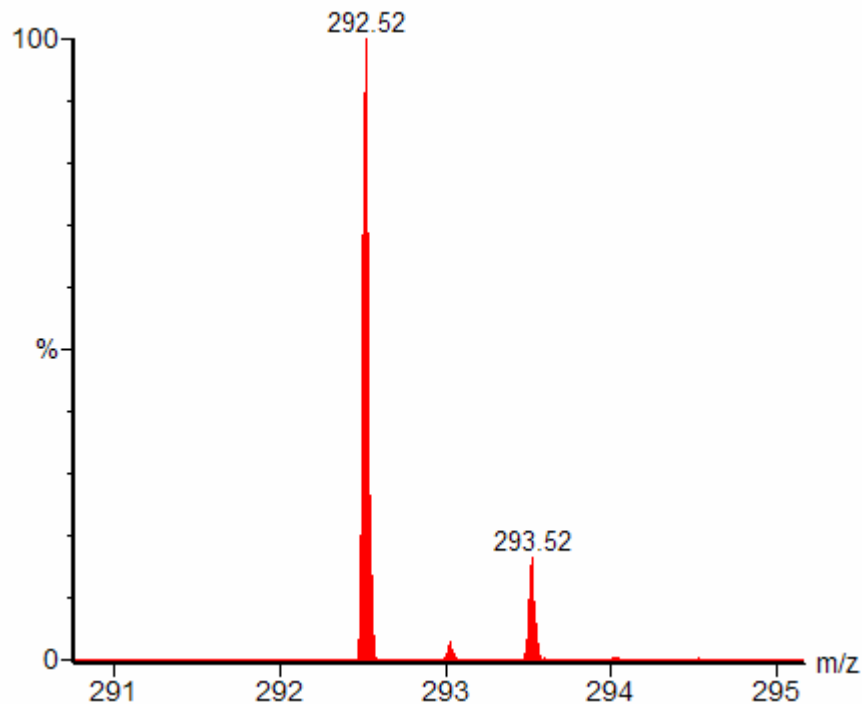
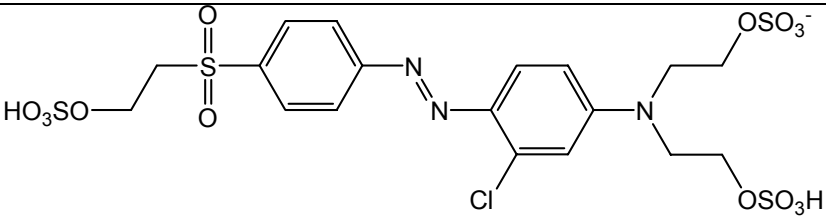
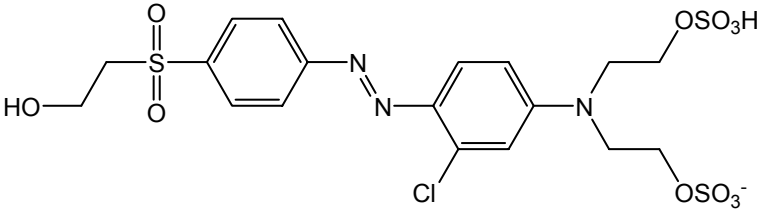
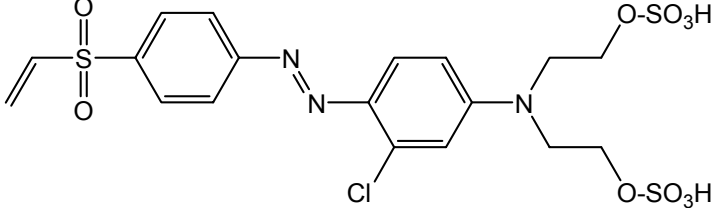
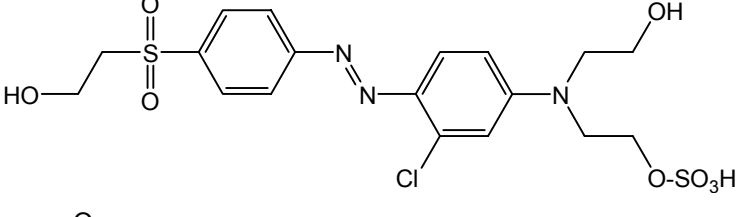
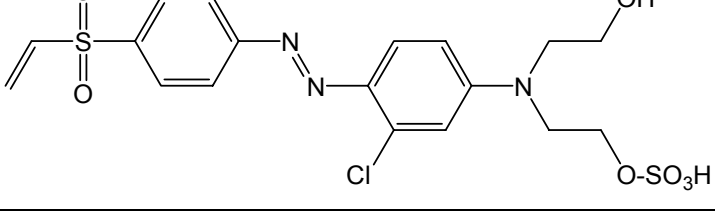


Abbildung 2.6: Isotopenmuster der Masse 292,5 Da

Bei den Retentionszeiten  $t_R = 22,1$  min und  $t_R = 27,8$  min werden die Massen 488 Da und 568 Da gefunden. Es handelt sich bei beiden Verbindungen um reaktive Vinylsulfone, die sich von der Struktur der Hauptkomponente ableiten (siehe Tabelle 2.4). Offensichtlich zeigt sich schon bei relativ kleinen pH-Werten (ca. 4-5) die hohe Reaktivität der Vinylsulfonanker. Die bei der Retentionszeit  $t_R = 28,4$  min vorliegende Masse 506 Da ergibt sich durch Abspaltung einer  $\text{SO}_3$ -Gruppe aus dem Hydrolysat (586 Da).

Die in Tabelle 2.4 vorgeschlagenen Strukturen wurden auf der Grundlage von Präzisionsmassenbestimmungen abgeleitet (siehe Kapitel 2.6.3.6).

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

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

In den TIC-Chromatogrammen des Hydrolysats sind hauptsächlich zwei Peaks ( $t_R = 19,9$  min und  $t_R = 27,0$  min) zu sehen. Der größere Peak bei  $t_R = 19,9$  min entspricht der Komponente, die durch Hydrolyse des Vinylsulfonankers entsteht (586 Da). Durch Addition von Wasser an das reaktive Vinylsulfon (488 Da) bildet sich die Verbindung mit der Masse 506 Da bei  $t_R = 27,0$  min (siehe Tabelle 2.4).

## 2.4 Flüssigchromatographie (LC)

Wie bereits in Kapitel 1.6 dargelegt, entsteht bei der oxidativen Entfärbung der Farbstoffhydrolysate ein komplexes Produktgemisch, das sich über einen breiten Polaritätsbereich erstreckt. Die chromatographische Trennung aller in diesem Gemisch enthaltenen Komponenten ist mit einer einzelnen LC-Methode nicht möglich. Für eine umfassende Untersuchung sind deshalb mehrere Verfahren notwendig (siehe Abbildung 2.7).

Der mittelpolare bis polare Bereich kann unter Verwendung von schwachen Ionenpaarreagenzien mit der LC(RPC)-QTOF-Technik analysiert werden (siehe Kapitel 1.6.1). Als Ionenpaarreagenz wurde Ammoniumacetat verwendet, das im Vergleich zu anderen Ionenpaarreagenzien zwar weniger lipophil ist, aber dennoch dafür ausreicht, dass die Analyten an der stationären Phase retardiert werden. Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit und der geringen Oberflächenaktivität des Ammoniumacetats stellt sich kein unerwünschter Memoryeffekt ein (dieser Effekt tritt bei Verwendung der klassischen Ionenpaarreagenzien wie z. B. Tetrabutylammoniumhydrogensulfat auf). Ein weiterer Vorteil des Ammoniumacetats ist, dass es bei der Ionisierung die Funktion eines Hilfsreagenzes übernimmt.

Sehr polare Verbindungen wie z. B. kleinere Alkyl- und Arylsulfonsäuren oder anorganische Salze entziehen sich jedoch unter den zuvor genannten Bedingungen einer chromatographischen Trennung. Diese Komponenten können mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) separiert werden. Daher wurden bei der Firma *BIS (Bayer Industrie Services)* IC-MS Messungen in Auftrag gegeben (siehe Kapitel 2.6.8.1 und Anhang). Zudem wurde BIS mit präparativen HPLC-Trennungen/Anreicherungen und hochauflösenden NMR-Messungen (700 MHz) sowie mit kapillarelektrophoretischen Untersuchungen betraut (siehe Kapitel 2.7.6.5, 2.6.8.2 und Anhang).

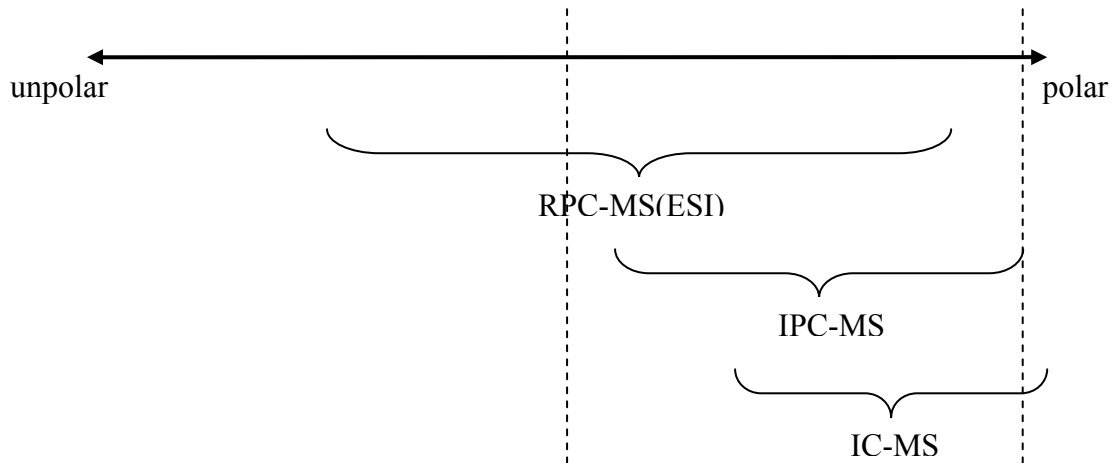


Abbildung 2.7: LC-Analysenverfahren in Abhängigkeit der Polarität

## 2.5 Festphasenextraktion (SPE-Anreicherung)

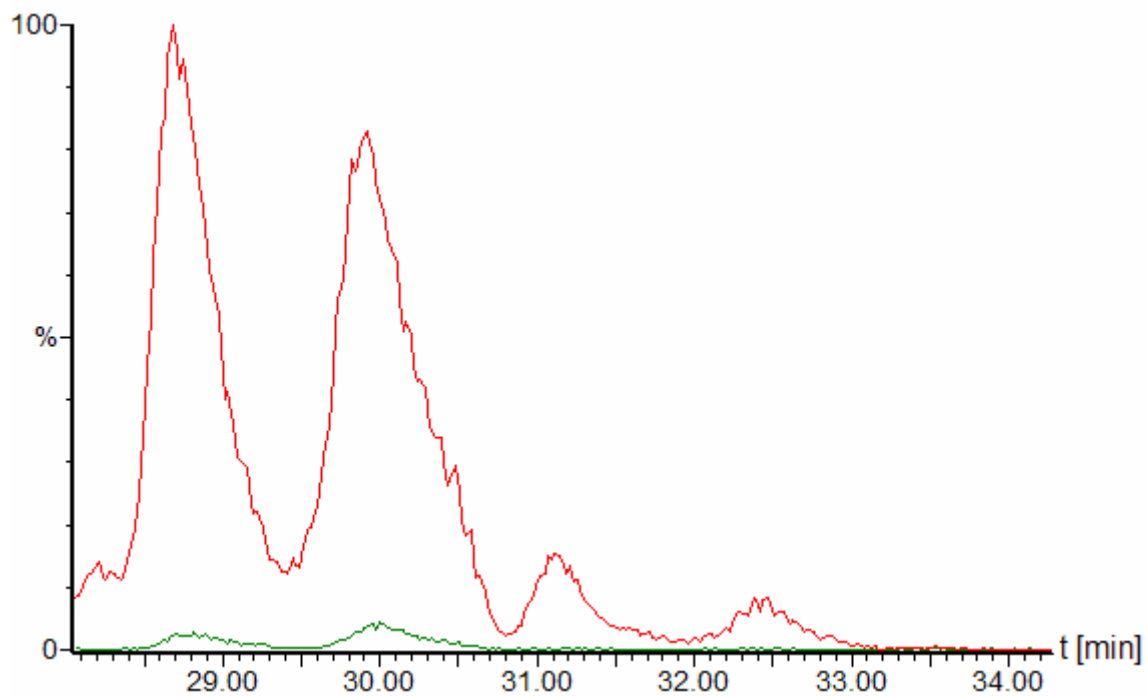
Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde neben der LC-MS-Analytik ein SPE- (Solid Phase Extraktion) Probenanreicherungsverfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden SPE-Kartuschen verwendet, die poröse Kieselgel-Partikel mit spezieller Oberflächenmodifikation enthalten. An diesen Partikeln werden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

In der Praxis leitet man ein bestimmtes Volumen der Probelösung durch die zuvor konditionierte SPE-Kartusche. Während das Lösungsmittel durch die Kartusche hindurchläuft, werden die Analyten an der Kartuschenfüllung festgehalten. Danach spült man die Analyten mit einer geringeren Menge eines Lösungsmittels, das eine deutlich höhere Elutionskraft hat, wieder aus der Kartusche heraus.

Für die Anreicherung der Reaktivfarbstoffhydrolysate und deren oxidative Abbauprodukte hat sich in Vorversuchen die Verwendung von Phenylphasen bewährt. Die Analytmoleküle können an der Phenylphase durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen adsorbiert werden. Es adsorbieren vorwiegend die mittelpolaren bis polaren Verbindungen an der Phase, wohingegen die sehr polaren bis salzartigen Komponenten nicht zurückgehalten werden. Mit diesem Verfahren lassen sich abhängig vom eingesetzten Farbstoff Anreicherungen



um den Faktor fünf bis fünfzig erreichen. In Abbildung 2.8 sind beispielhaft eine um den Faktor 17 angereicherte und eine nicht angereicherte Probe gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die Signalflächen im Chromatogramm der angereicherten Probe um mehr als den Faktor 17 größer sind (Peak bei  $t_R = 28,7$  min: Faktor 34; Peak bei  $t_R = 30,0$  min: Faktor 23). Hier spielen vermutlich Diskriminierungseffekte bei der Ionisierung eine Rolle.



*Abbildung 2.8: Vergleich zwischen angereicherter (rote Linie) und nicht angereicherter Probe (grüne Linie). Der Anreicherungsfaktor betrug 17. TIC ESI-negativ, Gelb D Hydrolysat*

## 2.6 Entfärbung mit Ozon

### 2.6.1 Entfärbungsverfahren

Die Ozonisierung der Hydrolysatlösung erfolgt in einem Blasensäulenreaktor (siehe Abbildung 2.9), in den durch eine Glasfritte (Porosität 3) ein Sauerstoff-/Ozongemisch eingeleitet wird. Dabei bilden sich sehr kleine Gasbläschen, die mit einer relativ langen Verweilzeit durch die Lösung nach oben steigen. Das im Vergleich zu größeren Bläschen günstigere Volumen-/Oberflächenverhältnis fördert den Austausch des Ozons an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit. Damit eine möglichst homogene Lösung vorliegt, wird die Reaktionslösung mit Hilfe einer Bypassleitung und einer Schlauchpumpe umgewälzt. Probeentnahmen während der Reaktion sind über eine Stichleitung am Bypass möglich. Bei der Entfärbung wurden der pH-Wert und die Farbstoffkonzentration der Hydrolyse beibehalten (Ausnahme: der pH-Wert des Farbstoffes Blau E wurde von 13,0 auf 12,0 abgesenkt). Nachfolgend sind die Bedingungen der Entfärbungsexperimente im Labor aufgelistet:

- pH-Wert: 11,5-12,0
- Farbstoffkonzentration: 1 [g\*l<sup>-1</sup>] bzw. 2 [ml\*l<sup>-1</sup>] für flüssige Handelswaren
- Temperatur RT
- c<sub>Ozon</sub>: 8,8 [mg\*min<sup>-1</sup>]
- Volumenstrom O<sub>2</sub>: 4,0 [l\*min<sup>-1</sup>]

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

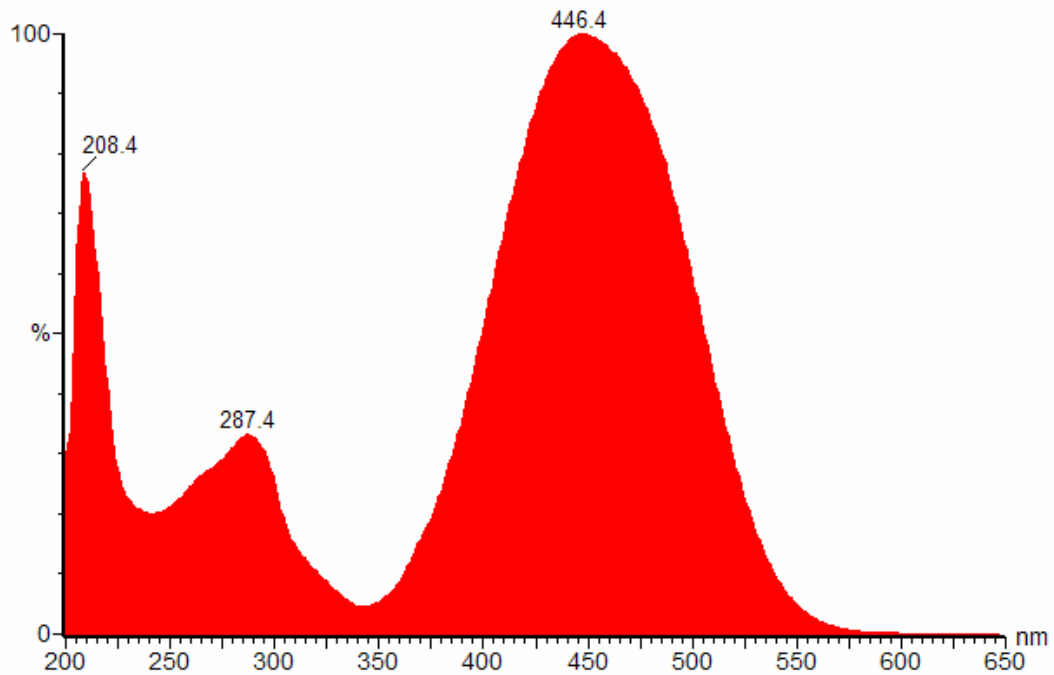


*Abbildung 2.9: Entfärbung eines blauen Farbstoffes mit Ozon in einem Blasensäulenreaktor*

## **2.6.2 Zeitlicher Verlauf der Entfärbung**

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

Das UV-VIS-Spektrum des hydrolysierten gelben Farbstoffes ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Man sieht deutlich das breite Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei 446 nm.



*Abbildung 2.10: UV-VIS-Spektrum von Gelb D Hydrolysat*

Entsprechend kann der zeitliche Verlauf der Entfärbung mit LC-DAD-Messungen bei  $\lambda = 446 \text{ nm}$  verfolgt werden. In Abbildung 2.11 sind die DAD-Chromatogramme der Hydrolysatlösungen nach unterschiedlicher langer Behandlungszeit mit Ozon dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bereits nach 7 Minuten die beiden Hauptpeaks bei  $t_R = 19,6 \text{ min}$  und  $t_R = 26,6 \text{ min}$  kleiner geworden sind. Nach 14 Minuten Ozonbehandlung sind die farbigen Verbindungen zu mehr als 75 % abgebaut und nach 28 Minuten ist der Entfärbungsgrad schon deutlich unter den vom Anhang 38 geforderten 95 %.

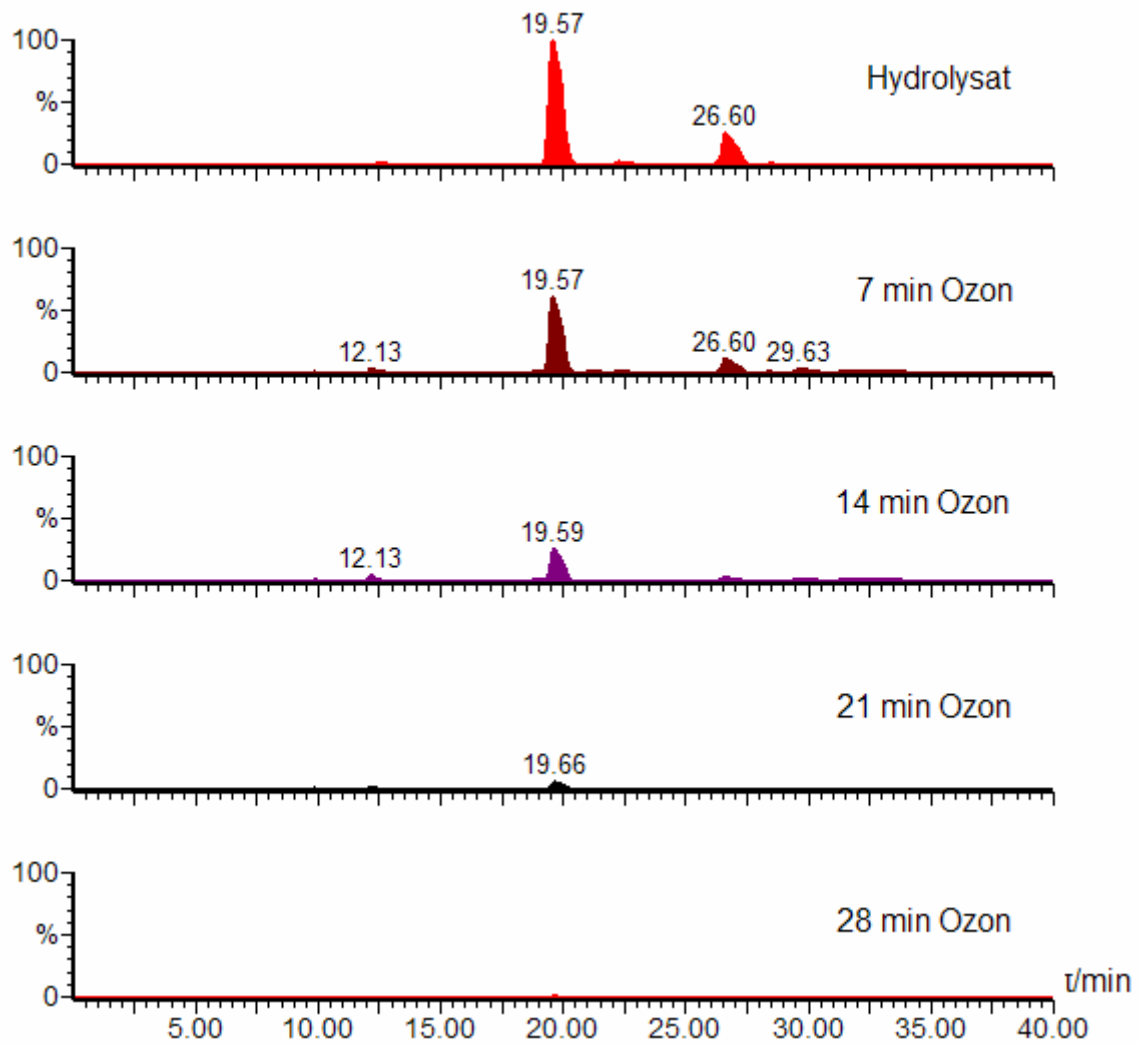


Abbildung 2.11: DAD-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer ( $\lambda = 446 \text{ nm}$ )

## 2.6.3 Charakterisierung der mittelpolaren Abbauprodukte

### 2.6.3.1 LC-QTOF / ESI-negativ

#### Vergleich mit und ohne SPE-Anreicherung

In Abbildung 2.12 sind die Chromatogramme ohne und mit SPE-Anreicherung für eine 14 Minuten mit Ozon behandelte Probe von Gelb D Hydrolysat gegenübergestellt. Insbesondere im Retentionsbereich von 12 bis 15 Minuten treten durch die Anreicherung Peaks in Erscheinung, die zuvor nicht nachweisbar waren.

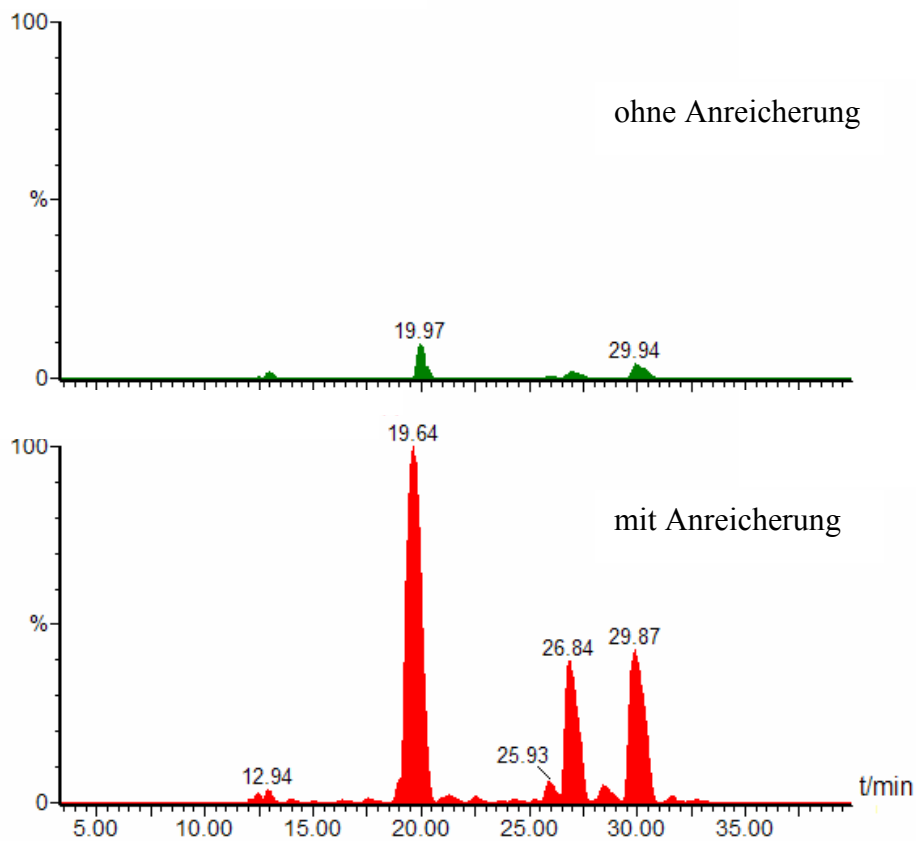


Abbildung 2.12: Vergleich ohne (oben) und mit (unten) SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme Gelb D Hydrolysat 14 min Ozonisierung; ESI-negativ

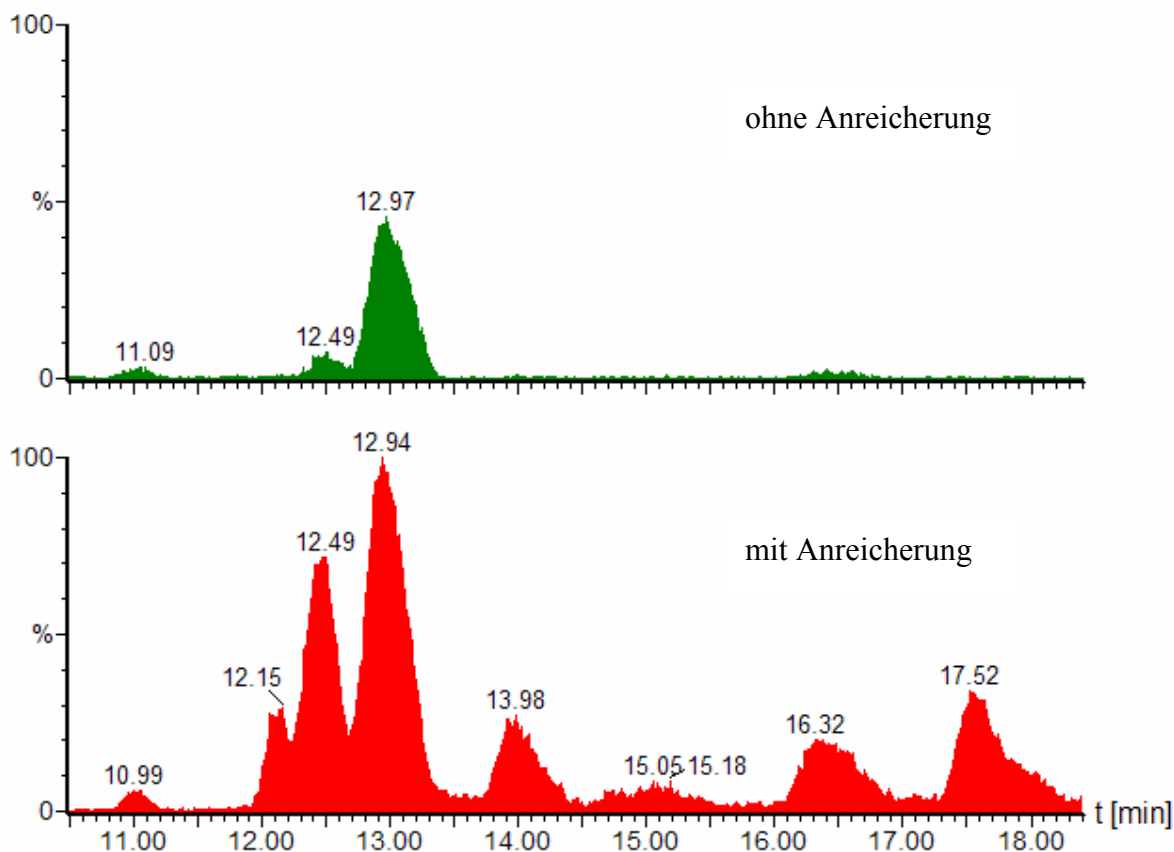


Abbildung 2.13: Vergleich ohne (oben) und mit (unten) SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme Gelb D Hydrolysat 14 min Ozonisierung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.12

### Auflistung und Quantifizierung der gefundenen Abbauprodukte

Die bei der Ozonisierung der Farbstoffhydrolysate gebildeten Intermediate werden im weiteren Verlauf der Oxidation ebenfalls abgebaut. In den Abbildungen 2.14 und 2.15 ist zu sehen, dass nach 14 Minuten Abbauprodukte nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sind (Ausnahme: Substanz mit  $t_R = 29,9$  min). Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 2.16 zeigt, dass nach weiteren 14 Minuten Ozonbehandlung die intermediär gebildeten Produkte wieder verschwunden waren (z. B.  $t_R = 12,5$  min).

Bei dem verbleibenden Peak (siehe Abbildung 2.16,  $t_R = 12,1$  min) handelt es sich um einen Systempeak (Masse: 293 Da), der infolge der SPE-Anreicherung in allen Chromatogrammen zu finden ist. Ein weiterer Systempeak der SPE-Anreicherung (Masse

ebenfalls 293 Da) tritt regelmäßig bei einer Retentionszeit von 28 – 29 Minuten auf. Die Überprüfung dieses Befundes erfolgte mehrfach durch SPE-Blindversuche.

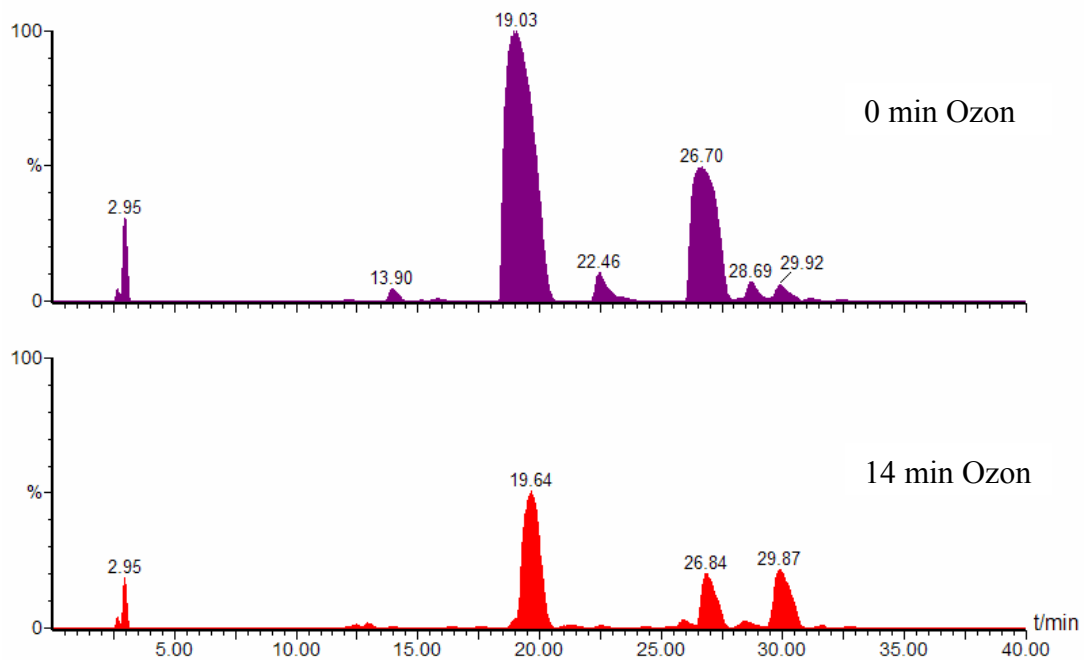


Abbildung 2.14: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysate; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

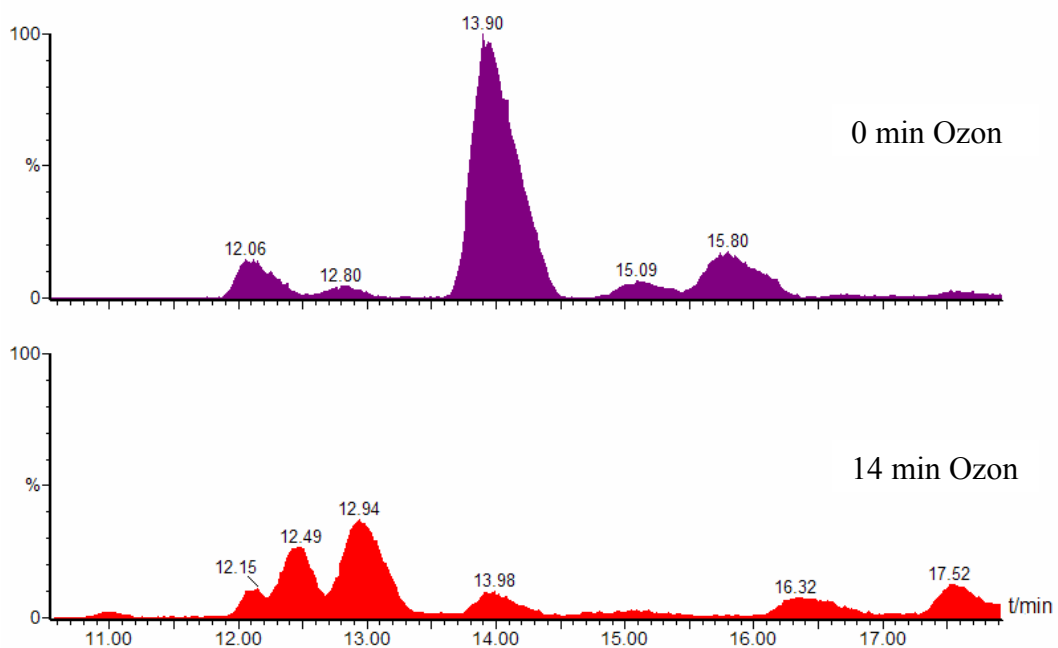


Abbildung 2.15: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysate; 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.14



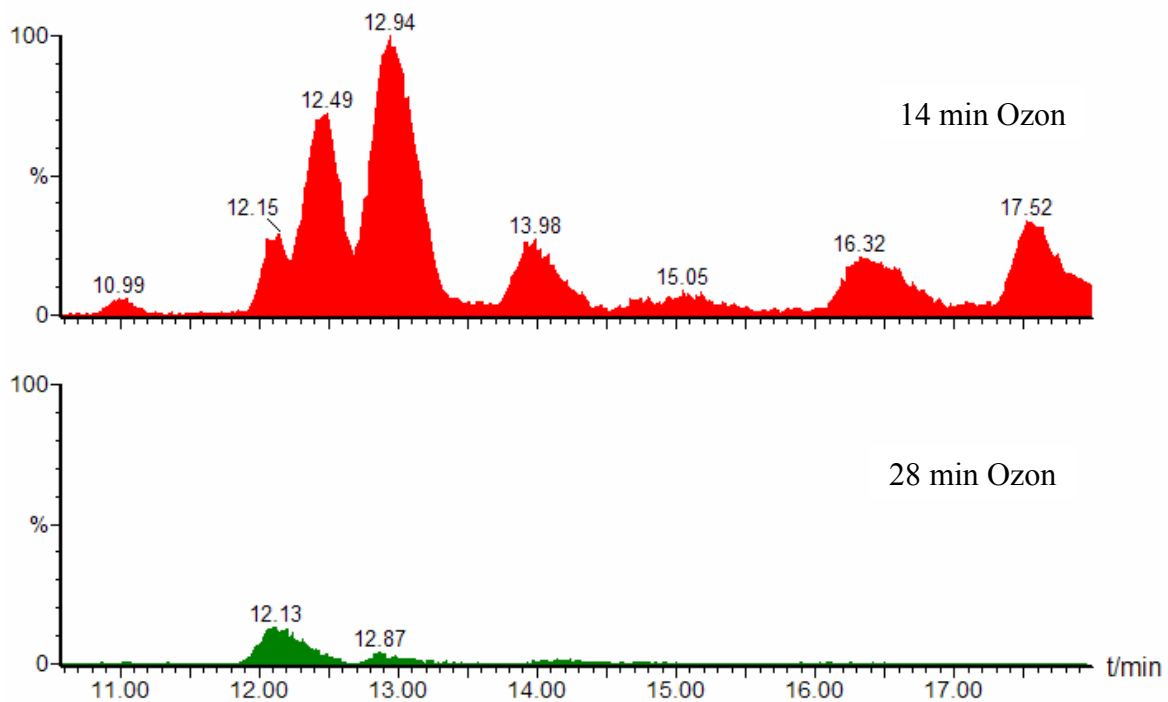


Abbildung 2.16: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat, 14 bzw. 28 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

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

In Tabelle 2.5 sind die elf Substanzen mit den größten Flächenwerten dargestellt. Diese werden in Kapitel 2.6.4 näher betrachtet.

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

*Tabelle 2.5: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit \* gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors; Es sind nur die elf Substanzen mit den größten Flächenwerten angegeben*

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

*Tabelle 2.6: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit. Es sind nur die Substanzen mit kleineren Flächenwerten angegeben*

### 2.6.3.2 LC-QTOF / ESI-positiv

Im ESI-positiv-Aufnahmemodus sind trotz vorheriger Optimierung des Massenspektrometers nur wenige Signale mit geringer Intensität zu beobachten. In Abbildung 2.17 ist als Beispiel eine 14 Minuten mit Ozon behandelte Probe von Gelb D Hydrolysat zu sehen. Es sind nur vier Peaks im TIC-Chromatogramm vorhanden, die ebenfalls im ESI-negativ-Modus, allerdings mit deutlich höherer Intensität gefunden wurden (ca. Faktor 100 größer). Offensichtlich lässt sich der in Lösung als Anion vorliegende gelbe Farbstoff beim Ionisierungsprozess nur schwer ins Kation überführen. Da der Informationsgehalt dieser Messungen keine zusätzlichen Erkenntnisse bringt, wurde für Gelb D auf ESI-positiv verzichtet.

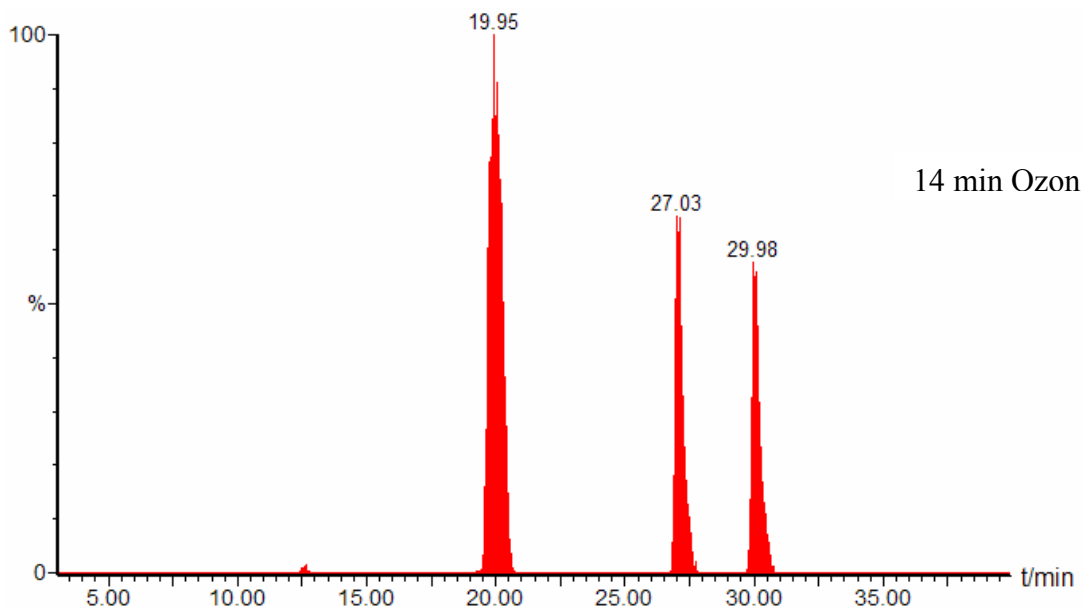


Abbildung 2.17: Gelb D Hydrolysat nach 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-positiv

### 2.6.3.3 LC-QTOF / APCI-negativ

Die Ionisierung von Gelb D Hydrolysat zeigt im Modus mit APCI-negativ eine vergleichbar gute Empfindlichkeit wie ESI-negativ (siehe Abbildung 2.18 und Tabelle 2.7).

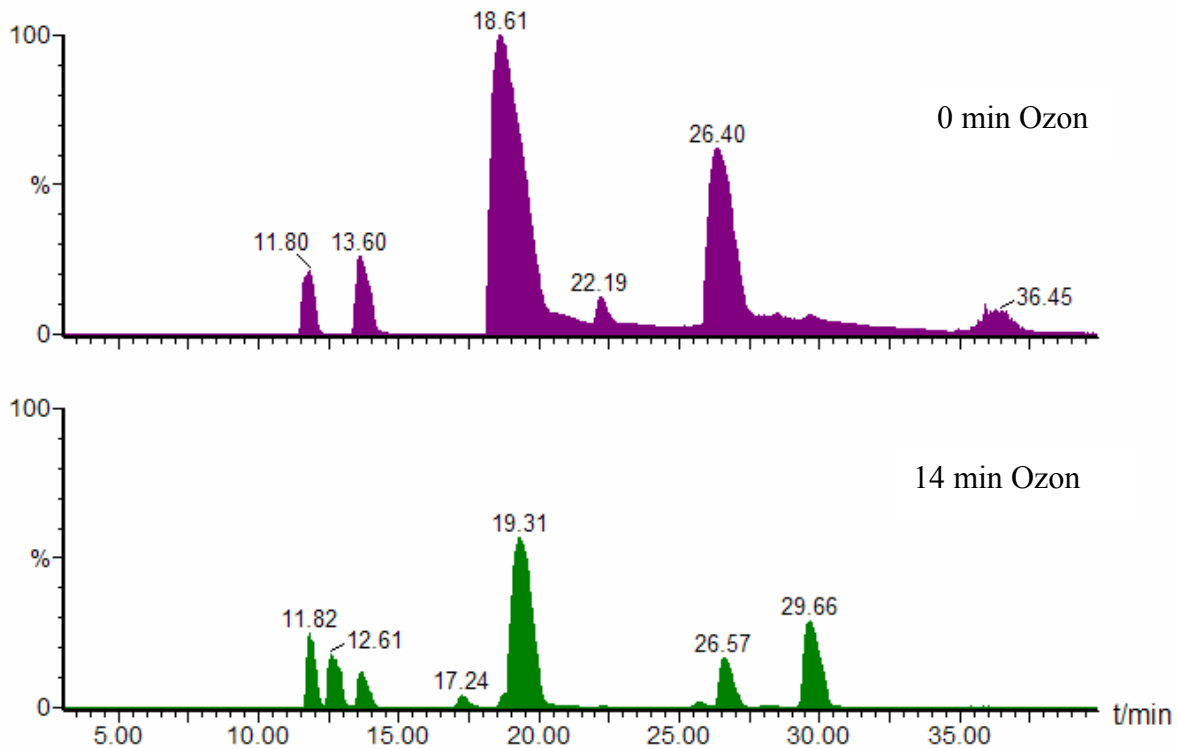


Abbildung 2.18: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysate; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

Beim Vergleich der Tabellen 2.5 bis 2.7 fällt auf, dass Gelb D Hydrolysate und die meisten Abbauprodukte sowohl mit APCI-negativ als auch mit ESI-negativ detektiert werden. Die bei annähernd gleichen Retentionszeiten erhaltenen Massenspektren sind jedoch in den meisten Fällen unterschiedlich. In Abbildung 2.19 sind die APCI- und ESI-Massenspektren (negativer Modus) von Gelb D Hydrolysate gegenübergestellt. Die Spektren zeigen, dass die Ionisierung im APCI-negativ-Modus mit einer Fragmentierung einhergeht, wohingegen bei ESI-negativ das Moleküllion (586 Da) neben wenigen Fragmentationen vorhanden ist. Bei Substanzen mit kleinerer Masse ist die Fragmentierung im APCI-Modus häufig geringer (siehe Abbildung 2.20). In dem gezeigten Beispiel ist neben dem Molekülpeak zusätzlich nur die Abspaltung von Wasser zu sehen, die zur Masse 224 Da führt.

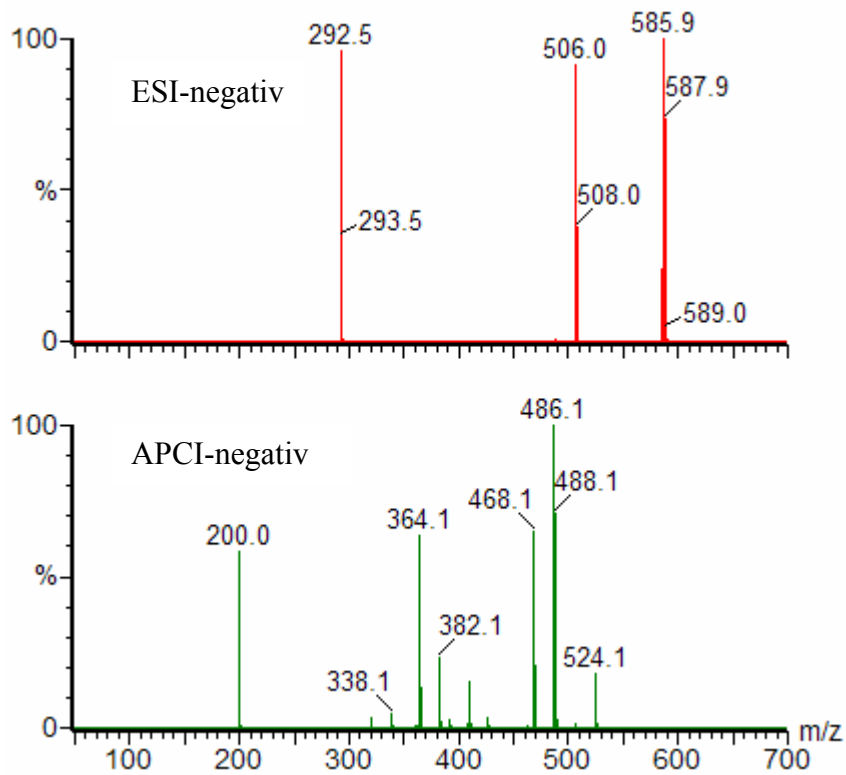


Abbildung 2.19: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ;  $t_R = 19,1$  min

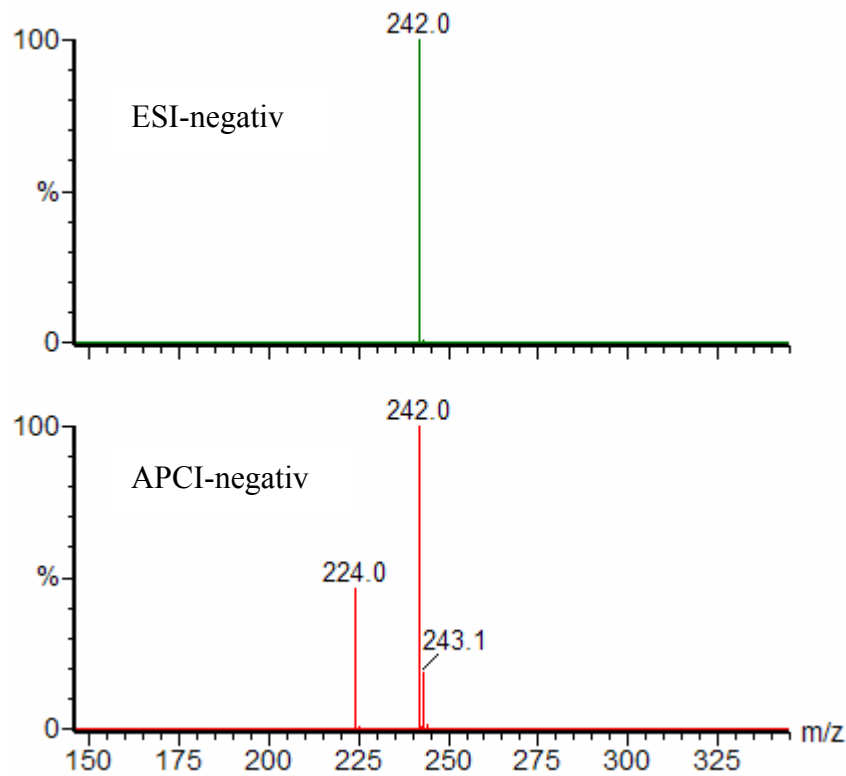


Abbildung 2.20: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ;  $t_R = 13,8$  min

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

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

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

#### 2.6.3.4 LC-QTOF / APCI-positiv

Im positiven Modus liefert die Ionisation mit APCI bessere Messergebnisse als mit ESI. Der TIC enthält eine größere Anzahl von Peaks mit größerer Intensität. Dennoch lassen sich im Vergleich zu den negativen Ionisierungsmodi (siehe Kapitel 2.6.3.1 und 2.6.3.3) deutlich weniger Peaks detektieren (siehe Abbildung 2.21).

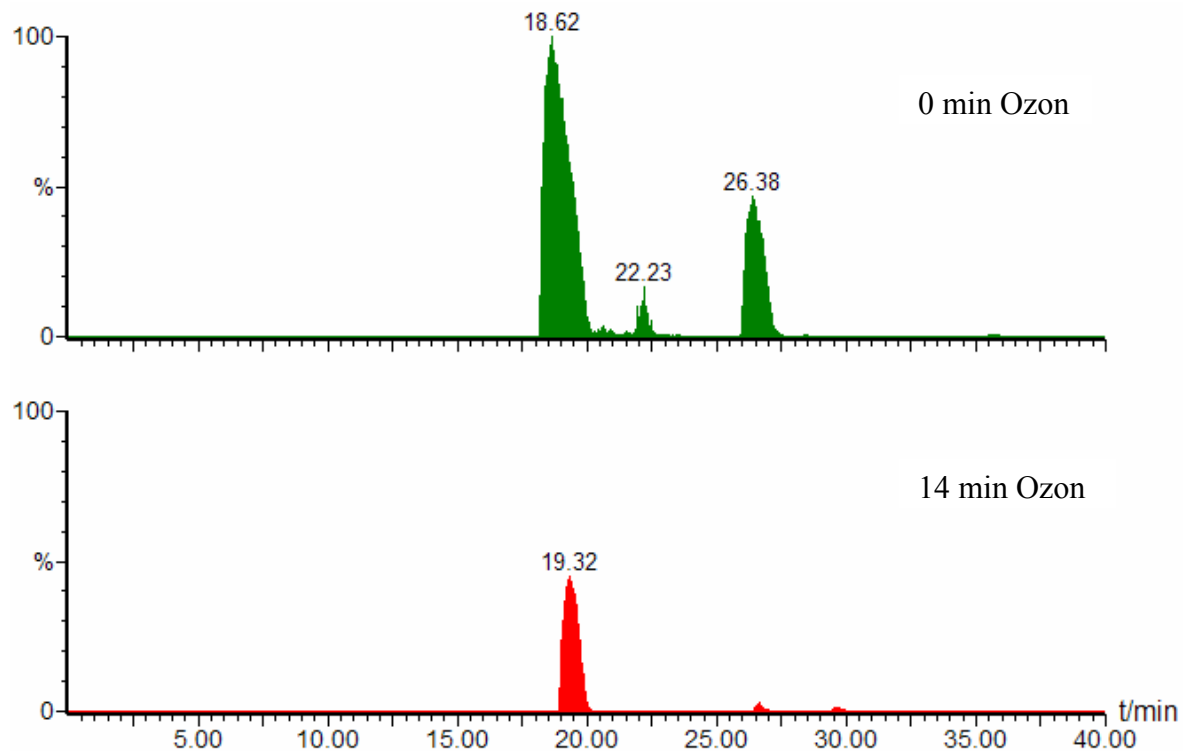


Abbildung 2.21: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-positiv



Der Ionisierungsprozess mit APCI-positiv führt ebenso wie mit APCI-negativ zu einer relativ starken Fragmentierung. In Abbildung 2.22 sind die Massenspektren von Gelb D Hydrolysat im ESI-positiv- und APCI-positiv-Modus gegenübergestellt. Mit ESI-positiv sieht man das Quasi-Molekülion ( $[M+H]^+$ ) bei 588 Da, wohingegen mit APCI-positiv hauptsächlich drei Massen beobachtet werden. Das intensivste Signal bei 428 Da ist durch die Abspaltung von zwei  $SO_3$ -Gruppen aus  $[M+H]^+$  zu erklären. Dadurch kann das Molekül wesentlich leichter zum Kation überführt werden. Die weiteren Massen bei 410 Da und 392 Da ergeben sich durch den Verlust von je einem  $H_2O$ . Die in dieser Arbeit häufig mit APCI beobachtete Abspaltung von Wasser, lässt sich auf die hohen Temperaturen (350-400 °C) der APCI-Ionisation zurückführen.

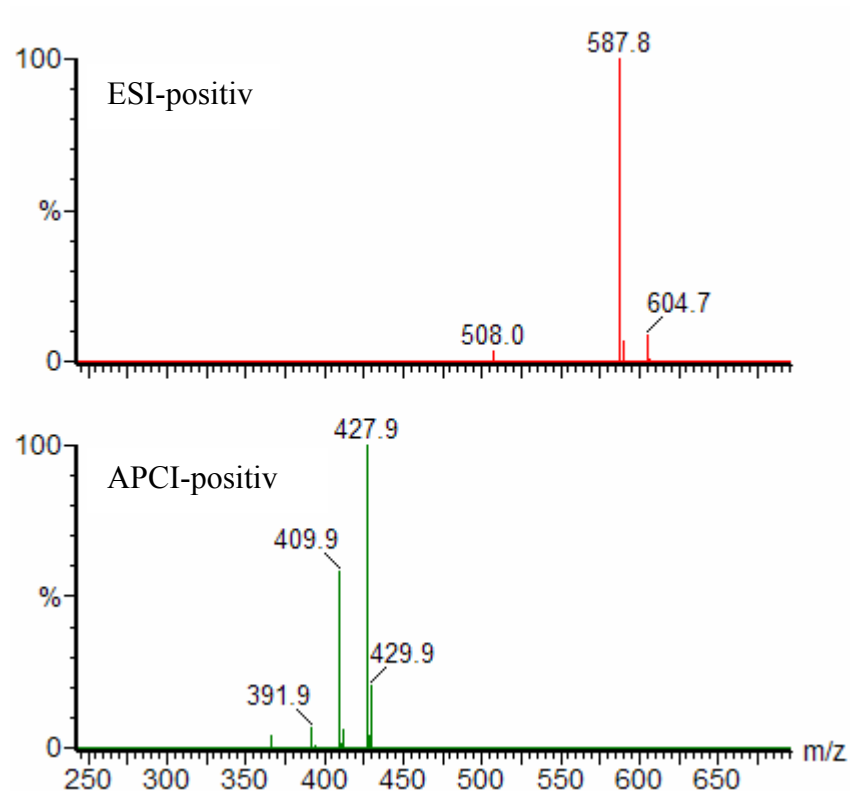


Abbildung 2.22: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-positiv und APCI-positiv;  $t_R = 18,7$  min

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

$t_R$ [min]	Masse [Da]	Ozonisierungsdauer (Flächenwerte)				
		0 min	7 min	14 min	21 min	28 min
11,9	258	0	1,4	0,1	0	0
12,2	400	0	12,9	61,4	8,5	0
17,3	444	0	1,1	1,1	0	0
17,8	426	0	1,4	0	0	0
18,7	428	47339 *	36166 *	24402 *	5849	0
21,1	444	0	51,2	11	0	0
22,1	231	4799	0	0	0	0
22,2	472	41,6	370	15	0	0
25,7	394	0	1,1	0,7	0	0
26,4	428	27740 *	18917 *	1177	0	0
28,5	472	99,3	15	0,2	0	0
29,6	384	0	1067	409	0	0
31,4	426	0	2,4	0	0	0
36,1	428	450	172	2,2	0	0

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

### 2.6.3.5 Vergleich der Ionisationstechniken

Aus dem Vergleich der eingesetzten Ionisationstechniken wird ersichtlich, welches Verfahren am besten für die Untersuchung des Hydrolyсата bzw. der Abbauprodukte von Gelb D sowie anderer Reaktivfarbstoffe geeignet ist. In Abbildung 2.23 sind die TIC-Chromatogramme einer 14 Minuten mit Ozon behandelten Probe gegenübergestellt. Die y-Achsen der Chromatogramme sind der besseren Vergleichbarkeit wegen festgehalten, d. h. die Empfindlichkeit der einzelnen Messtechniken kann relativ zueinander abgeschätzt werden.

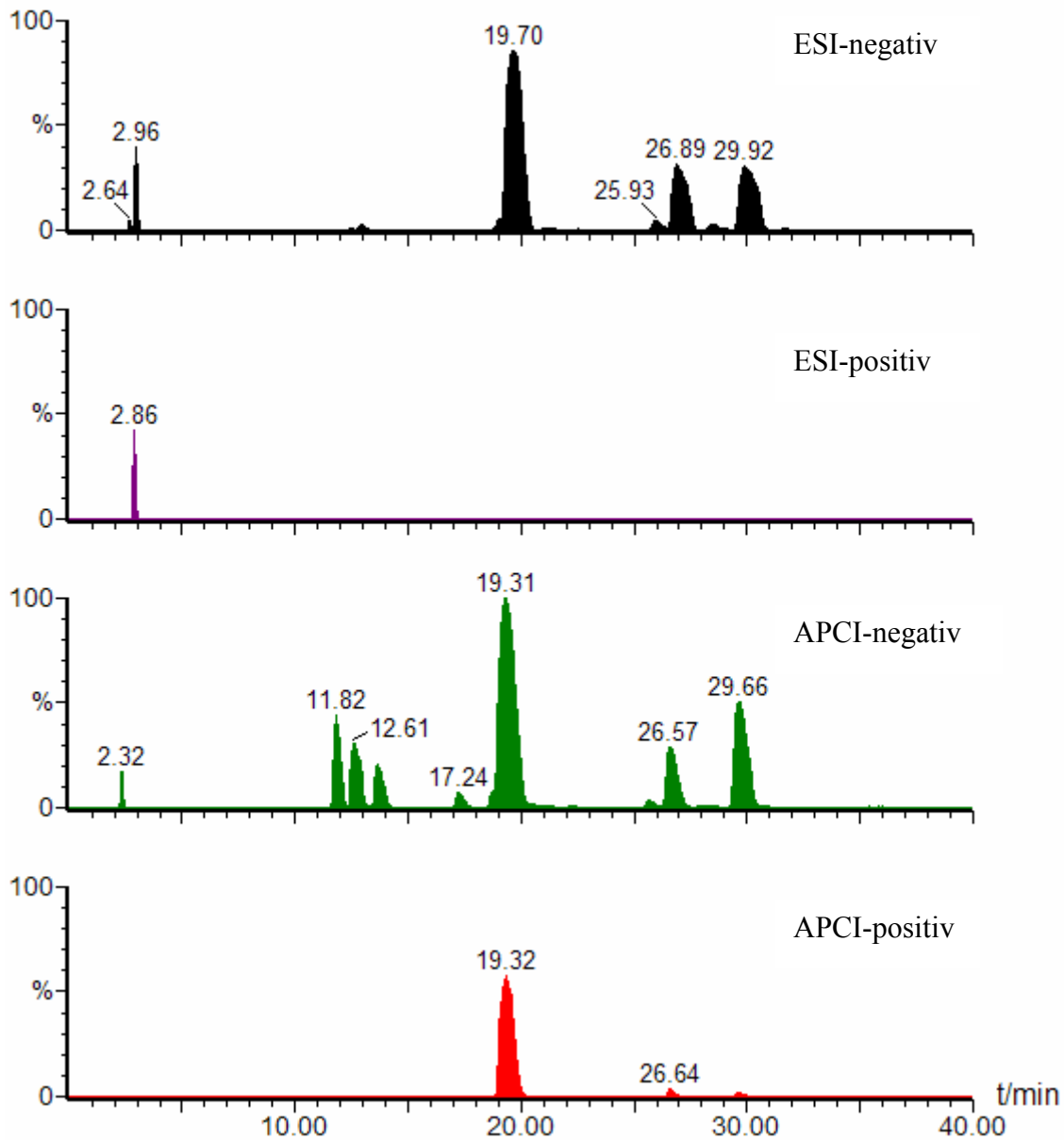


Abbildung 2.23: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach Ozonbehandlung (14 min); SPE-Anreicherung; Vergleich verschiedener Ionisationstechniken

ESI-negativ und APCI-negativ zeigen zum Teil ähnliche Signalintensitäten, wobei APCI besonders bei Substanzen mit kleineren Retentionszeiten empfindlicher ist. Die Anzahl der gefundenen Peaks ist jedoch bei ESI-negativ am größten. Ein weiterer wichtiger Vorteil von ESI-negativ ist, dass die Massenspektren leichter auswertbar sind, da praktisch immer das Molekülion  $[M-H]^-$  zu sehen ist. Der höhere Informationsgehalt der im negativen Modus erhaltenen Ergebnisse lässt sich auf die bessere Ionisierung der Analyten im Vergleich zum positiven Modus zurückführen.

### 2.6.3.6 Bestimmung von Präzisionsmassen

Die Strukturvorschläge in dieser Arbeit beruhen zu einem wesentlichen Teil auf der Messung von Präzisionsmassen (siehe Kapitel 1.6.1). Mit Hilfe der Präzisionsmassen kann auf die Summenformel der Verbindung geschlossen werden. In Tabelle 2.9 sind beispielhaft die möglichen Summenformeln für die gemessene Präzisionsmasse 585,9998 Da dargestellt. Durch Einschränkung der zulässigen Zusammensetzung (z. B. soll ein Chlor in der untersuchten Verbindung enthalten sein) minimiert sich die Anzahl der Summenformeln, die im Rahmen der vorgegebenen Abweichung liegen, erheblich. Von den verbleibenden Summenformeln können unplausible Vorschläge u. a. durch Kenntnis der Ausgangsverbindung ausgeschlossen werden. Zum Beispiel ist die an erster Stelle aufgeführte Summenformel  $C_{21}H_{17}N_3O_{11}S_2Cl$  wahrscheinlich nicht die gesuchte Verbindung, da zu viele Kohlenstoffatome enthalten sind.

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

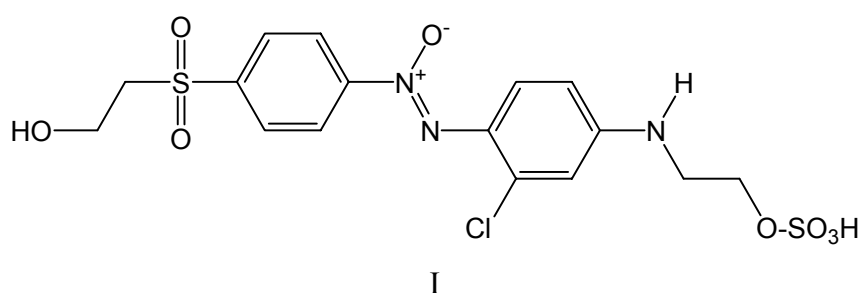
*Tabelle 2.9: Ermittlung der Summenformel anhand von Präzisionsmassen*

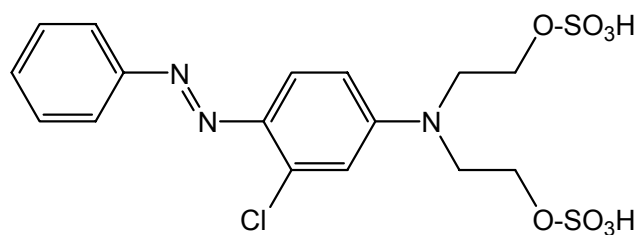
Die Präzisionsmassen der elf in ESI-negativ-Modus mit größter Intensität auftretenden Verbindungen (siehe Tabelle 2.5) sind in Tabelle 2.10 aufgelistet. Von diesen konnten bei neun Verbindungen die Summenformeln mit einer Abweichung unter 5 ppm zugeordnet werden. Nur in zwei Fällen liegt die Abweichung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

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

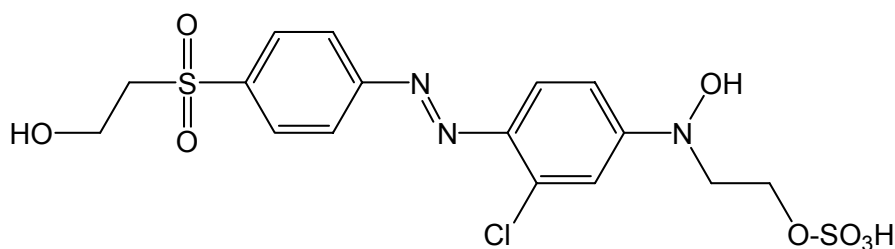
Tabelle 2.10: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen

Auf Grundlage der Summenformeln können sinnvolle Strukturen vorgeschlagen werden. Beispielsweise fehlen bei der für die Masse 506 Da ermittelte Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Cl im Vergleich zum Hydrolysat C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>Cl drei Sauerstoffatome und ein Schwefelatom. Bei der Betrachtung der Leitstruktur des Hydrolysats erscheint es deshalb folgerichtig, dass von einer der Schwefelsäureesterfunktionen eine SO<sub>3</sub>-Gruppe abgespalten wurde, wodurch an gleicher Stelle eine Hydroxylgruppe entsteht. Bei anderen Summenformeln ist die Strukturbestimmung nicht so eindeutig möglich. Für die Masse 478 Da ist die Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Cl ermittelt worden. Daraus können verschiedene Strukturen abgeleitet werden (Verbindungen I – III).





II



III

In Tabelle 2.11 und Abbildung 1.1 sieht man, dass die Masse 478 Da mehrmals bei verschiedenen Retentionszeiten vorhanden ist. Bei kleineren Retentionszeiten (12,4 min und 15,2 min) ist das zweifach negativ geladene Ion mit der Masse 238,5 Da dominant, was darauf hindeutet, dass mindestens zwei Schwefelsäureesterfunktionen im Molekül enthalten sind (Struktur II). Es ist sonst nicht zu erklären, dass das zweifach negativ geladene Ion gegenüber dem einfach negativ geladenen bevorzugt ist. Zudem lassen die relativ großen Unterschiede in der Retentionszeit auf verschiedene Polaritäten bzw. Strukturen der Verbindungen mit der Masse 478 Da schließen. Da die Verbindung II in neutraler wässriger Lösung zweifach negativ geladen ist und somit polarer ist als die Verbindungen I und III, ist davon auszugehen, dass bei  $t_R = 12,4$  min und  $t_R = 15,2$  min Isomere von II vorliegen (aufgrund des verwendeten Gradientenprogrammes werden polare Verbindungen früher eluiert). Bei Untersuchungen zum oxidativen Abbau von Gelb D Hydrolysat mit Peroxodisulfat ergaben sich infolge von NMR-Messungen einer Verbindung der Masse 478 Da (bei gleicher Retentionszeit sowohl nach Behandlung mit Peroxodisulfat als auch mit Ozon gefunden) eindeutige Hinweise auf die Existenz der Verbindung I. Die erstaunlich hohe Stabilität der Azoxybenzole ist aus der Literatur bekannt.<sup>[41]</sup>

Im Anhang sind die Präzisionsmassen für die Farbstoffe Marine C (Kapitel 4.1.1), Blau E (Kapitel 4.2.1) und Rot F (Kapitel 4.3.1) bzw. deren Abbauprodukte aufgelistet.

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

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

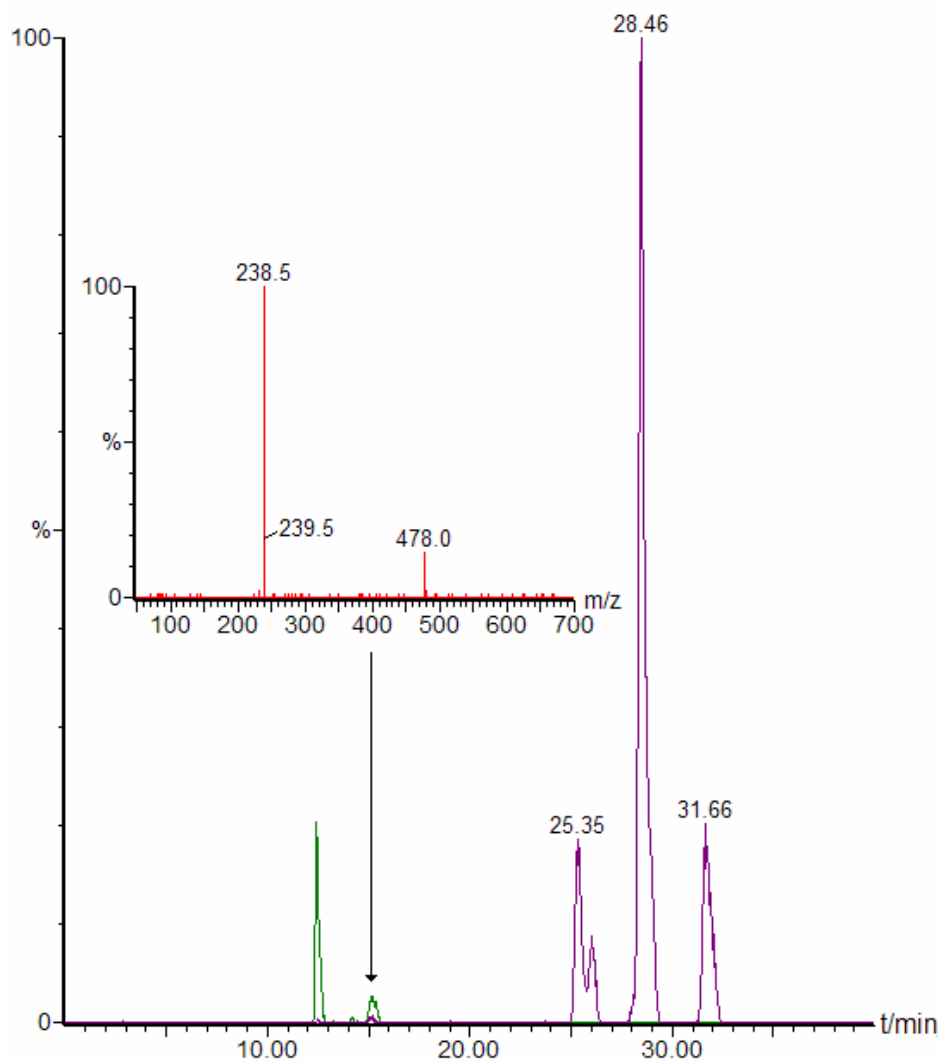


Abbildung 2.24: TIC-Chromatogramm von Gelb D Hydrolysat, 7 min Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Massenspur  $m/z = 478$  (violette Linie) und  $m/z = 238,5$  (grüne Linie); Zusätzlich Massenspektrum bei  $t_R = 12,5$  min

## 2.6.3.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen

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

Alle NMR Messungen wurden an einem 700 MHz NMR-Spektrometer, einem Bruker DRX 700, ausgestattet mit einem 5 mm Cryo-TXI-Probenkopf ( $^1\text{H}$ ,  $\{^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}\}$ ) bei 300K durchgeführt. Das gesamte Probenmaterial einer präparativen Fraktion wurde in ca. 550  $\mu\text{l}$  deuteriertem Lösemittel wie z.B. DMSO- $d_6$  oder  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst, in ein 5 mm Probenröhrchen überführt und vermessen.

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

Als Beispiel soll hier ein Teil der NMR-Spektren des Farbstoffes Gelb D gezeigt werden (siehe Abbildung 2.25).

E200300700; Projekt Marzinkowski; OXITEC GELB D M=464  
Donnerstag Holder 1

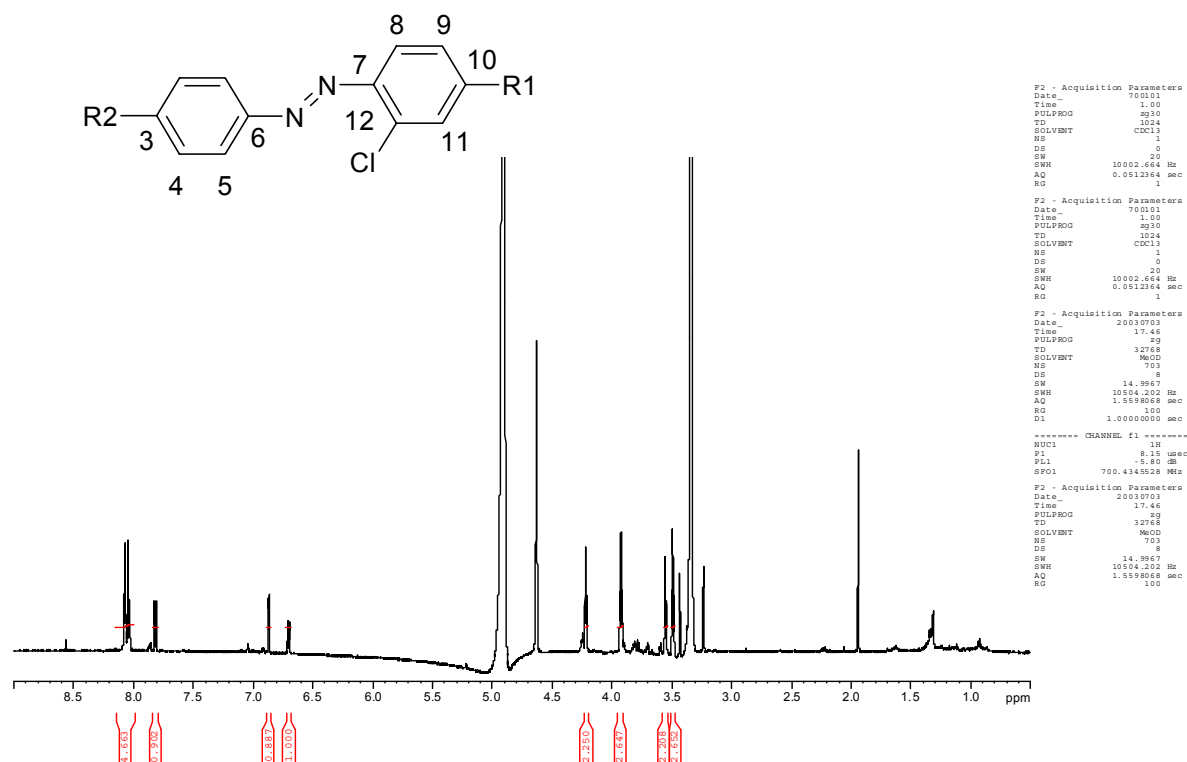


Abbildung 2.25:  $^1\text{H}$ -NMR-Übersichtsspektrum von Gelb D Hydrolysat



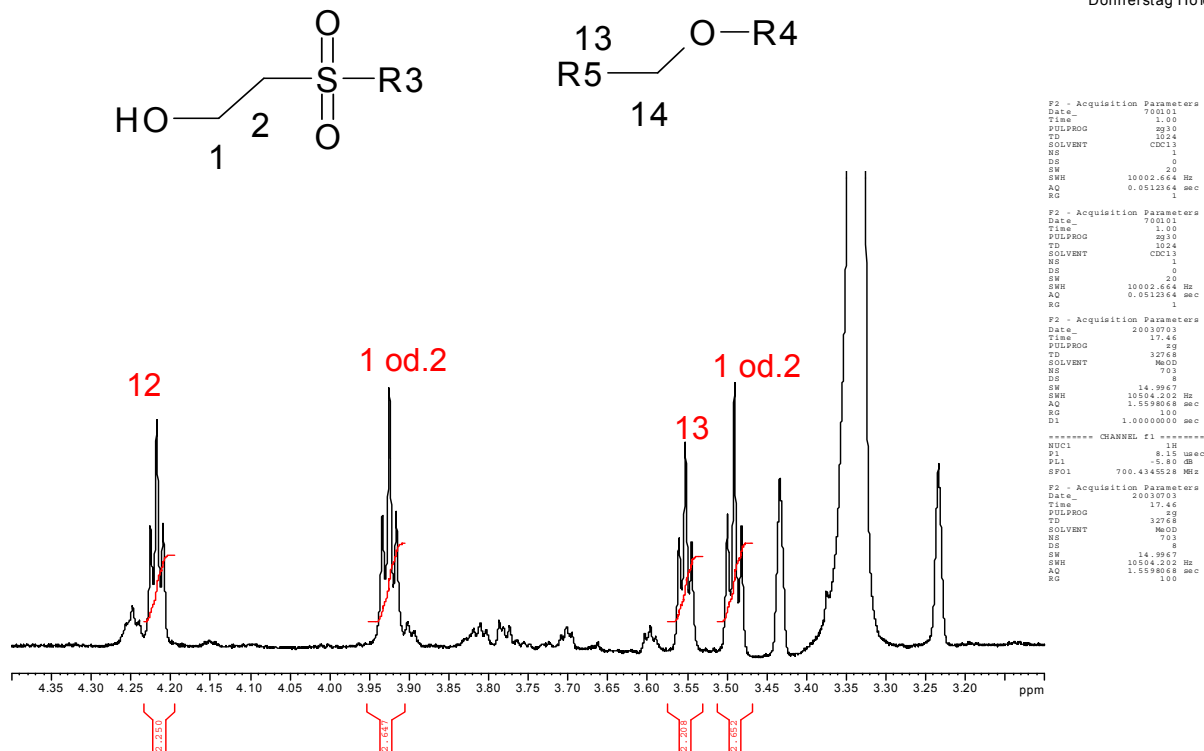
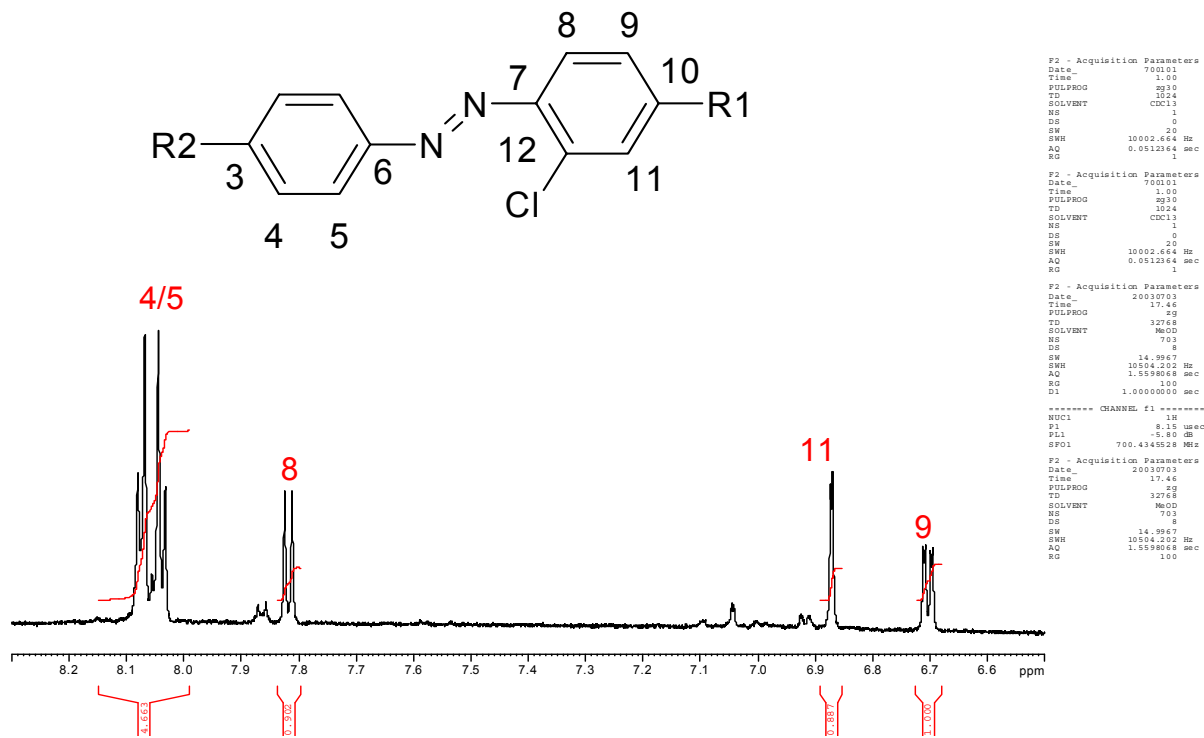


Abbildung 2.26: Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Übersichtsspektrum von Gelb D Hydrolysat mit Zuordnung der Struktur zu den einzelnen NMR-Signalen:

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

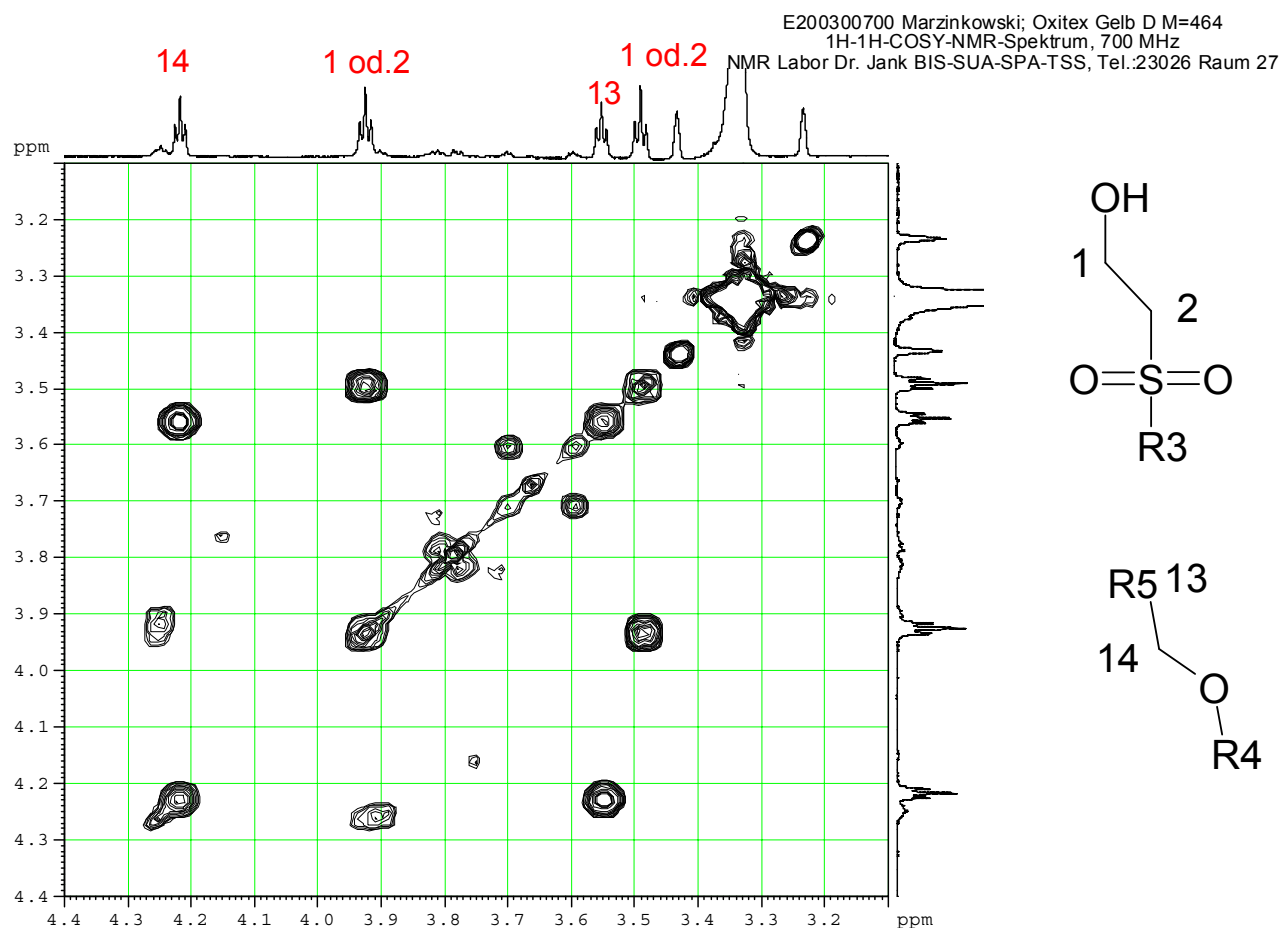


Abbildung 2.27:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Gelb D Hydrolysat

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

## 2.6.4 Kinetik des Abbaus

Bei der Kinetik der oxidativen Entfärbung von Gelb D Hydrolysat stellt sich in erster Linie die Frage, wie schnell die farbigen Hauptkomponenten abgebaut werden. Zur Quantifizierung der beiden wichtigsten Verbindungen wurden die DAD-Chromatogramme ausgewertet ( $t_R = 19,6$  min (586 Da) und  $t_R = 26,6$  min (506 Da)), siehe Kapitel 1.6.1. Abbildung 2.28 zeigt die Abnahme der DAD-Flächen mit zunehmender Ozonisierungsdauer.

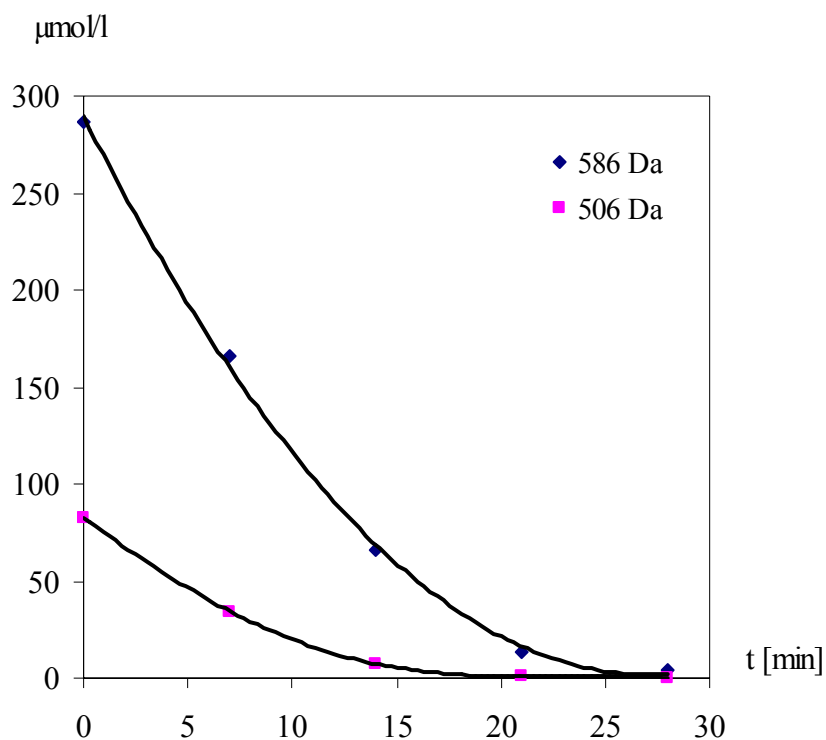


Abbildung 2.28: Abbau von Gelb Hydrolysat (Masse 586 Da und 506 Da) in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer

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

Zur Bestimmung der experimentellen Reaktionsordnung soll von folgender vereinfachter Reaktionsgleichung ausgegangen werden (Reaktionen von Hydroxylradikalen werden bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt, siehe Kapitel 1.5.1):



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

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

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

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

Nach Separation der Variablen und Integration erhält man:

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

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

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

Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes (die Ozonkonzentration in Lösung ist gleich dem Produkt aus Henrykonstante ( $K_H = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ )<sup>[42]</sup> und Partialdruck des in die Lösung eingeleitenden Ozongases) lässt sich die Ozonkonzentration in der Reaktionslösung berechnen. Damit kann  $k$  mit der folgenden Gleichung ermittelt werden:

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

In Tabelle 2.12 sind die k-Werte für den oxidativen Abbau der untersuchten Farbstoffe aufgelistet. In der Literatur sind nur wenige Geschwindigkeitskonstanten für den oxidativen Abbau von organischen Substanzen mit Ozon in Wasser angegeben.<sup>[26]</sup> Methylbenzoat wird beispielsweise mit einem k-Wert von 1,1 [ $l \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$ ] abgebaut.

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

Tabelle 2.12: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten

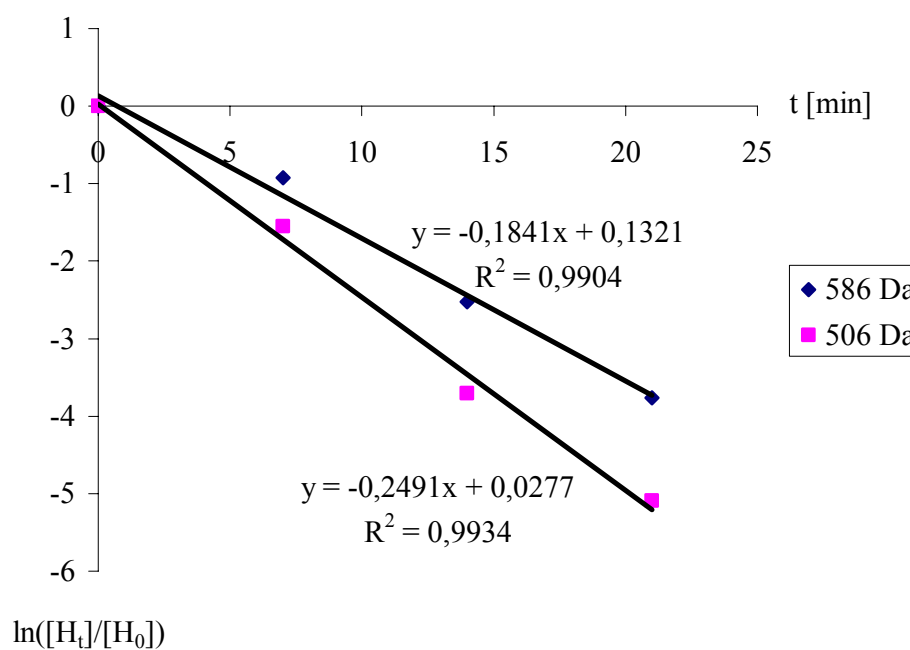


Abbildung 2.29: Semilogarithmische Darstellung der Gelb D Hydrolysat Abklingkurven

Für die anderen detektierten Substanzen ist eine Auswertung über die DAD-Flächen meistens ungeeignet, da entweder die Substanzmengen zu gering sind, oder die Trennung nicht ausreichend ist, so dass sowohl eine Quantifizierung als auch eine sichere Identifizierung der Substanzen nicht erfolgen kann. Um dennoch eine Vorstellung über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden zur Quantifizierung die jeweiligen Massenspuren ausgelesen und integriert. Dadurch können die ermittelten Flächenwerte eindeutig einer bestimmten Masse zugeordnet werden (siehe Kapitel 2.6.3). Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass der Response des eingesetzten QTOF nicht über den gesamten Konzentrationsbereich linear ist. Trotzdem sind sowohl qualitative als auch mit Einschränkung quantitative Aussagen über die Zu- bzw. Abnahme von Produkten möglich. Mit Hilfe dieser Informationen können generell die Reaktionsverläufe der oxidativen Entfärbungen besser eingeschätzt werden.

In Abbildung 2.30 sind die Flächenwerte nach Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer aufgetragen. Bei den ausgesuchten Massen handelt es sich um die elf Komponenten mit den größten Signalintensitäten. Die rot umrandeten Messpunkte, liegen weit außerhalb des linearen Messbereiches. Wie bereits zuvor gezeigt, ist ein exponentieller Abfall der Hydrolysatkonzentration zu erwarten. Dementsprechend sollten die tatsächlichen Flächenwerte für die Massen 586 Da, 506 Da und 462 Da bei 0,7 und 14 min Ozonisierungsdauer deutlich größer sein. Vor diesem Hintergrund fällt besonders auf, dass die stationären Konzentrationen der Produkte sehr klein sind.

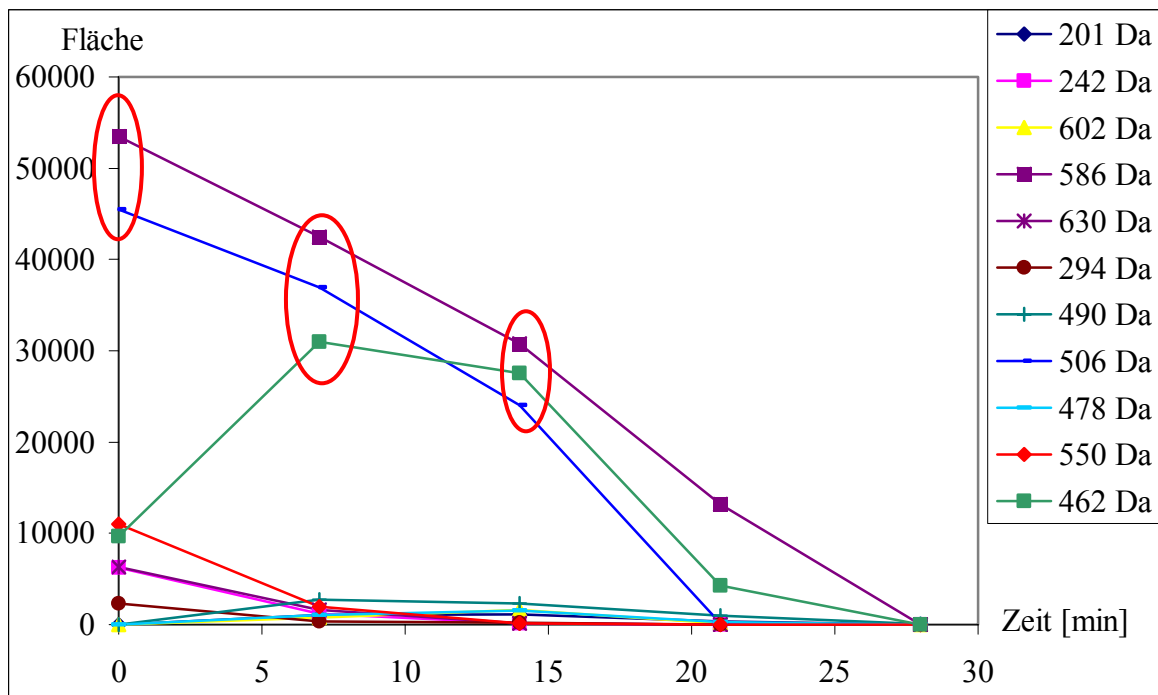


Abbildung 2.30: Auftragung der Flächenwerte von elf Massen (erhalten durch Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer

Von den elf in Abbildung 2.30 dargestellten Verbindungen (siehe Tabelle 2.5) werden sechs mit zunehmender Reaktionszeit kontinuierlich abgebaut (Massen: 586 Da, 506 Da, 550 Da, 242 Da, 630 Da und 294 Da). Das Hauptabbauprodukt der Masse 462 Da ist schon in größeren Mengen in dem Hydrolysat enthalten. Diese Verbindung baut sich schon nach relativ kurzer Reaktionszeit (7 Minuten) so stark auf, dass die Kapazität des Detektors nicht mehr ausreicht, um alle Ionen zu registrieren. Nach 14 bzw. 21 Minuten Ozonisierung verringert sich die Menge wieder, bis schließlich nach 28 Minuten fast alles abgebaut ist.

Bei den vier Massen 490 Da, 602 Da, 201 Da und 478 Da handelt es sich Abbauprodukte, die im Hydrolysat nicht vorkommen (siehe Tabelle 2.5). Die maximale Konzentration dieser Verbindungen stellt sich nach ca. 7 bis 14 Minuten Ozonbehandlung ein. Wie bei den anderen Verbindungen ist nach 28 Minuten ein nahezu vollständiger Abbau erreicht.

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

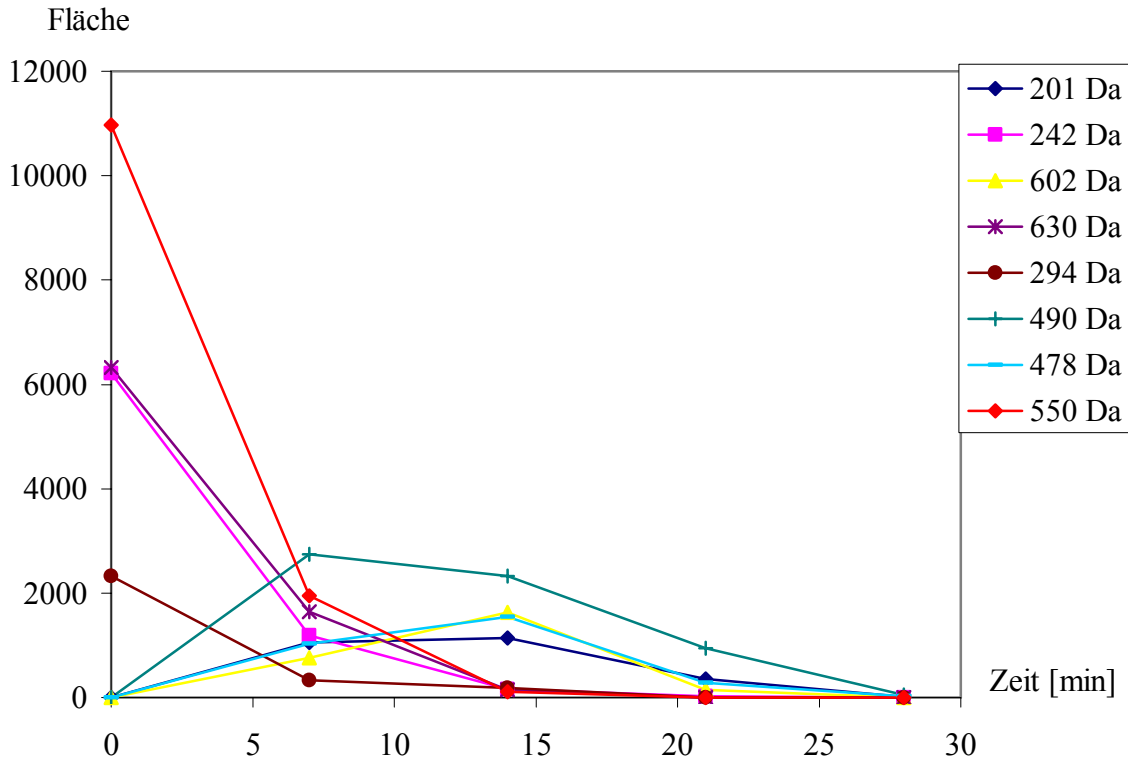


Abbildung 2.31: Auftragung der Flächenwerte von 8 Massen (erhalten durch Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer

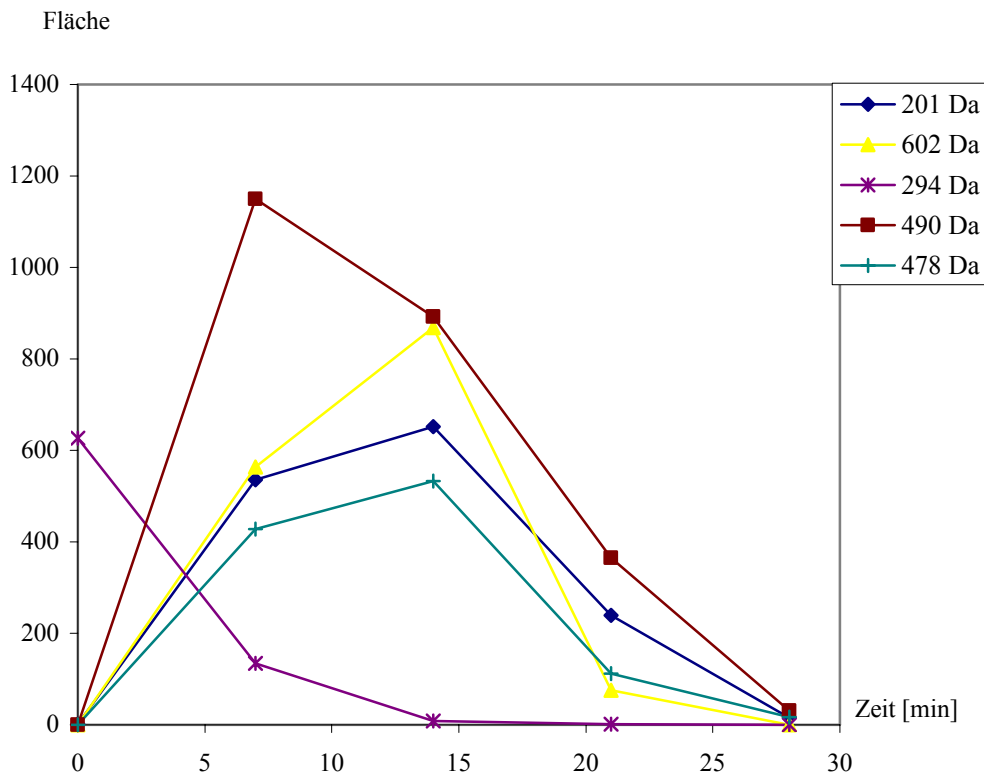


Abbildung 2.32: Auftragung der Flächenwerte von fünf Massen (erhalten durch Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer



## 2.6.5 Typische Abbaureaktionen

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

Bei Azofarbstoffen stellt die Azobrücke eine zentrale Position dar. Durch die Spaltung der Azobrücke wird das ausgedehnte chromophore System des Farbstoffes unterbrochen und infolgedessen die Farbigkeit stark reduziert. Für jeden der drei untersuchten Azofarbstoffe (Marine C, Gelb D und Rot F) konnte eine Spaltung beobachtet werden. In den Abbildungen 2.33 und 2.34 ist zu sehen, dass an die Stelle der Azobrücke Hydroxylgruppen treten.

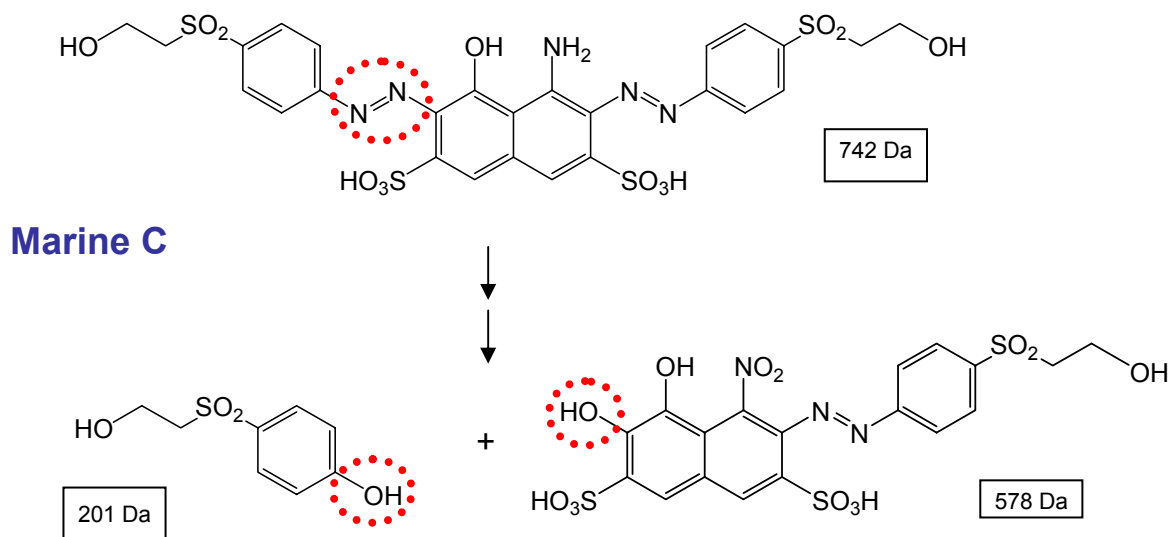


Abbildung 2.33: Spaltung der Azobrücke des Hydrolysats von Marine C durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.1)

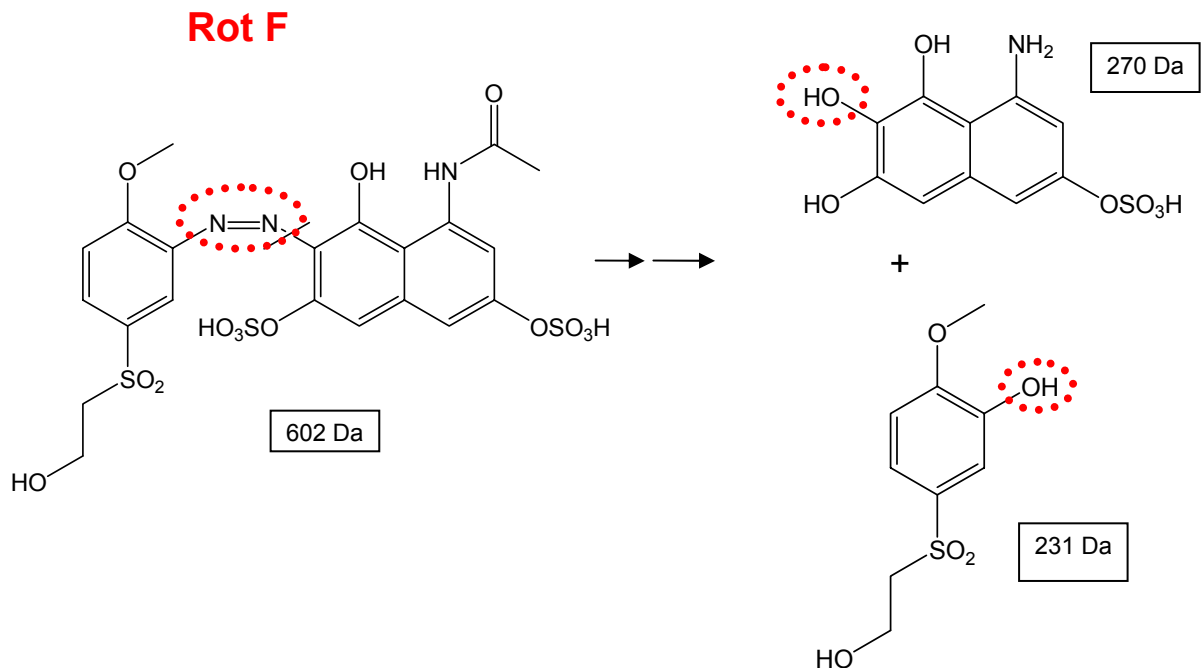
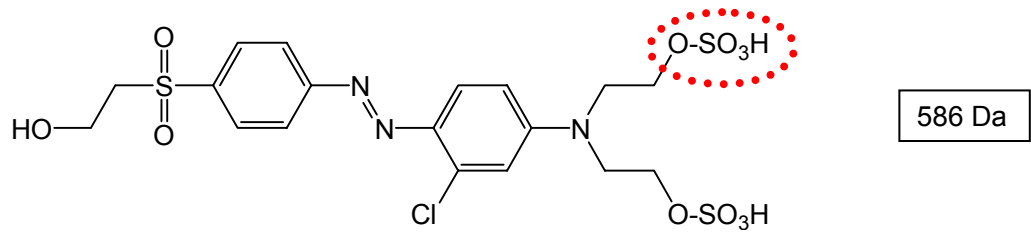


Abbildung 2.34: Spaltung der Azobrücke des Hydrolysats von Rot F durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.3.1)

Die Spaltung von Sulfatester- und Sulfonsäure-Gruppen wurde ebenfalls bei den untersuchten Farbstoffen beobachtet. Auch hier werden an den Stellen, an denen die Säurefunktionen vorlagen, Hydroxylgruppen eingeführt (siehe Abbildungen 2.35 und 2.36). In Abbildung 2.36 kann die Position, an der formal die Abspaltung von  $\text{SO}_2$  erfolgt, nicht zugeordnet werden. An den drei markierten Stellen ist der Austausch der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe gegen  $\text{OH}$  möglich.



Gelb D

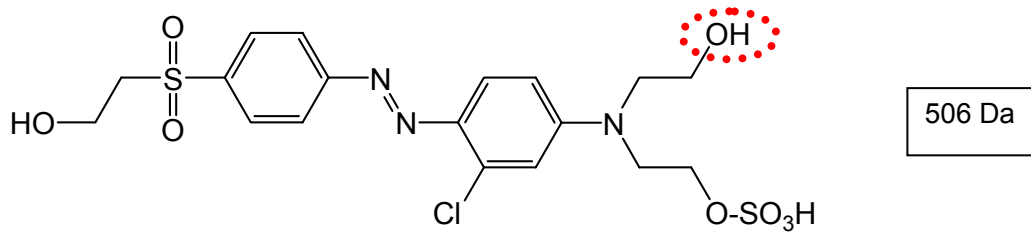
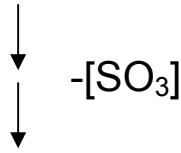
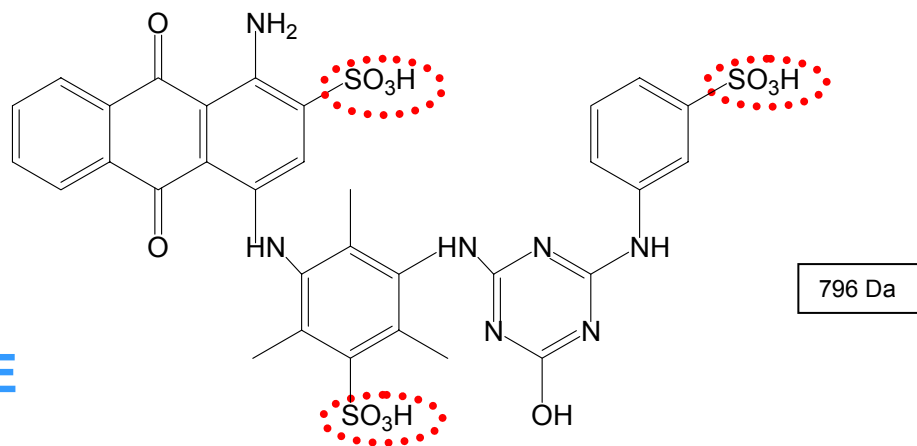


Abbildung 2.35: Spaltung der Sulfatester-Gruppe durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung



Blau E

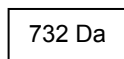
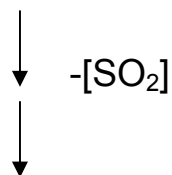


Abbildung 2.36: Spaltung der Sulfonsäure-Gruppe durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.2.1)

Weiterhin wird in mehreren Fällen die Molekülmasse um 44 Da reduziert (siehe Abbildung 2.37). Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier formal um die Abspaltung von  $C_2H_4O$ , also einer Hydroxyethylgruppe. Dieses Strukturelement ist in allen Reaktivfarbstoffen mit einem oder mehreren Vinylsulfonankern enthalten.

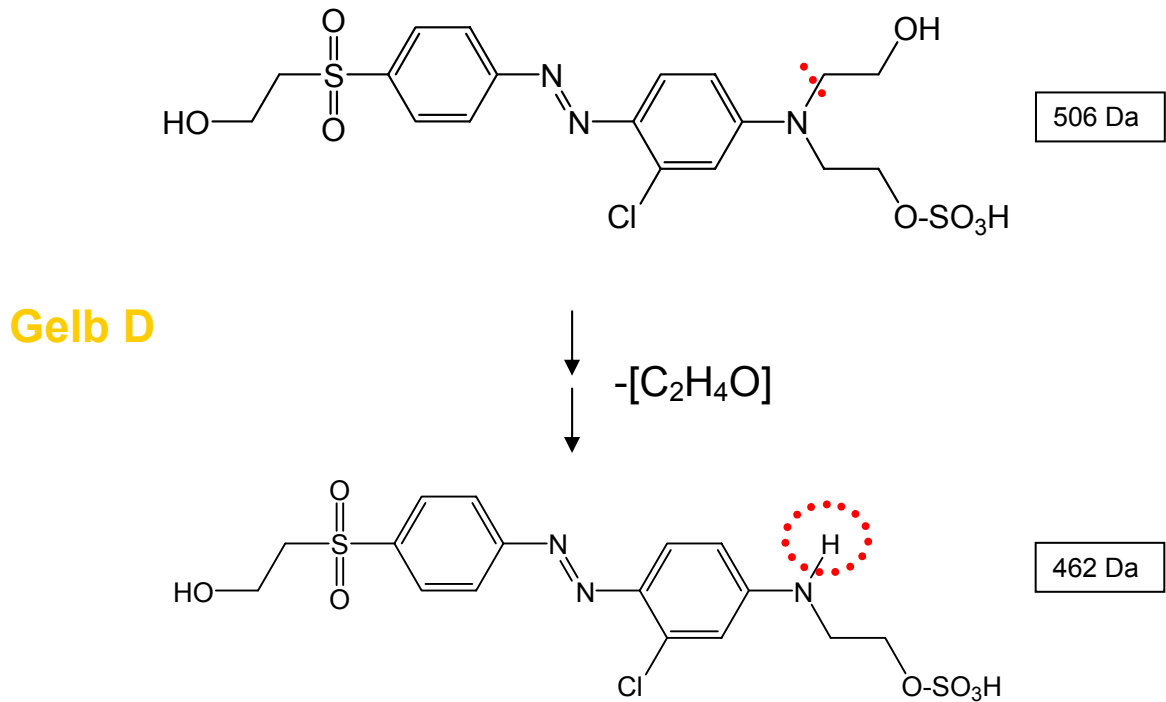


Abbildung 2.37: Abspaltung von Hydroxyethylgruppen durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung

## 2.6.6 Abbauschema

In Abbildung 2.38 ist ein Abbauschema für den Farbstoff Gelb D gezeigt. Das Schema kann selbstverständlich nur einen von mehreren möglichen Abbauwegen darstellen. Man sieht, dass die in Kapitel 2.6.5 vorgestellten typischen Abbaureaktionen eine wichtige Rolle spielen, beispielsweise wenn aus der Verbindung mit der Masse 506 formal  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  abgespalten wird und sich daraus das Hauptabbauprodukt mit der Masse 462 bildet.

Der Abbau des Hydrolysats (Masse 586 Da) verläuft über verschiedene Zwischenprodukte. Ein erster Abbauschritt ist der Verlust der Sulfatesterfunktion zu dem Produkt mit der Masse 506 Da. Es ist aber auch die direkte Abspaltung einer  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3)$ -Gruppe denkbar, wodurch sich wiederum die Verbindung mit der Masse 462 Da bildet. Vermutlich kann auch die Spaltung der Azobrücke als Primärschritt auftreten, so dass ein direkter Weg zu der Verbindung der Masse 201 Da vorliegt. In Kapitel 2.6.4 (siehe Abbildung 2.32) wurde gezeigt, dass bereits nach 7 Minuten Ozonisierung ein Abbauprodukt mit der Masse 201 Da vorhanden ist.

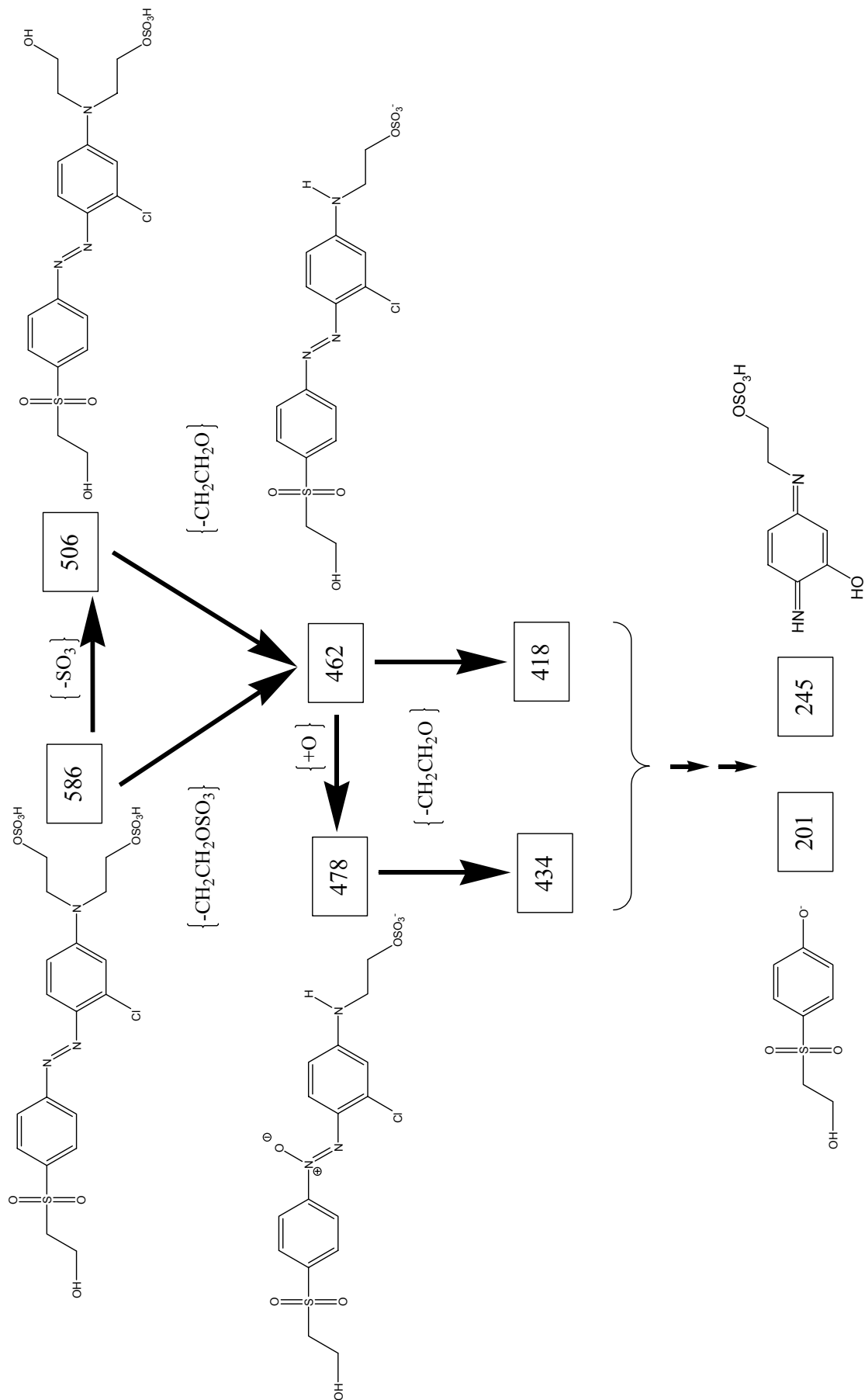


Abbildung 2.38: Abbauschema für die oxidative Behandlung von Gelb D Hydrolysat mit Ozon

## 2.6.7 Untersuchung von Abwasser

### 2.6.7.1 Modellabwasser einer Trichromiefärbung

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

Nach der Untersuchung der Einzelfarbstoffe, sollte mit einer hydrolysierten Trichromielösung auch ein komplexeres System betrachtet werden. Dazu wurde eine Mischung der Farbstoffe Gelb D ( $1 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Blau E ( $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und Rot F ( $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei pH 12 und  $80^\circ\text{C}$  für 2 h hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde analog den Einzelfarbstoffen (siehe Kapitel 2.6.1) entfärbt.

In Abbildung 2.39 ist der zeitliche Verlauf der Entfärbung dargestellt. Man sieht deutlich, wie mit zunehmender Ozonisierungsdauer alle farbigen Komponenten abgebaut werden. Bereits nach 60 Minuten Ozonisierung sind in den TIC-Chromatogrammen keine Peaks mehr zu sehen. Tabelle 2.13 zeigt alle mit ESI-negativ gefundenen Massen in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit. In der Spalte Farbstoff sind die gefundenen Massen den eingesetzten Farbstoffen bzw. deren Abbauprodukte zugeordnet (vgl. Tabellen 2.5 und 2.6 sowie Kapitel 4). Eine Zuordnung konnte für alle gefundenen Massen erfolgen. Auffällig ist, dass für den Farbstoff Rot F in der Trichromie keine Abbauprodukte (Ausnahme: Masse 201 Da) gefunden wurden, was auf eine Änderung des Reaktionsverlaufes hindeutet. Trotzdem sind bei der oxidativen Entfärbung der hydrolysierten Trichromielösung keine neuen Produkte entstanden, so dass sich die Ergebnisse aus den Einzeluntersuchungen der Farbstoffe wenigstens zum Teil auf komplexere Mischungen übertragen lassen.

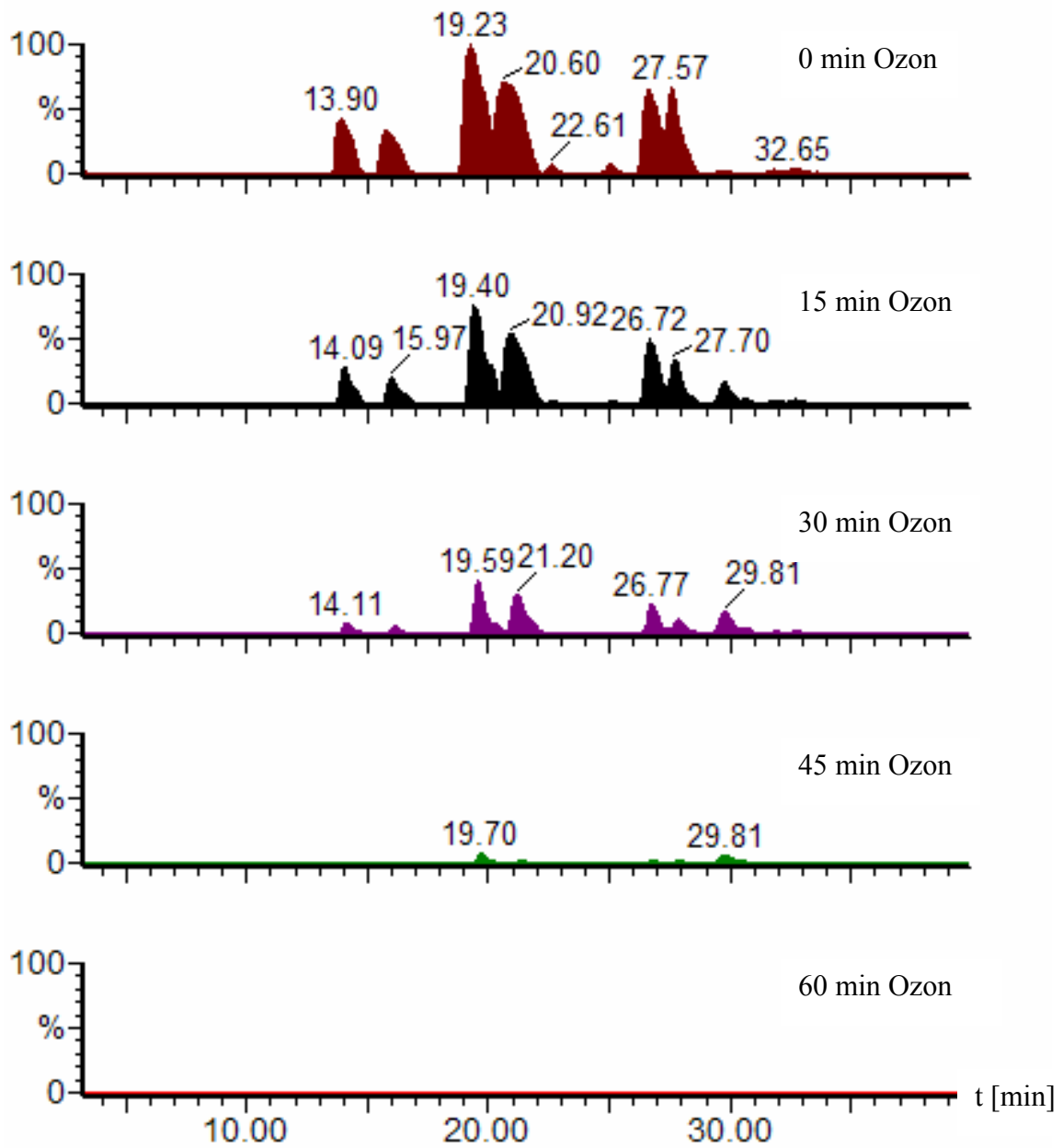


Abbildung 2.39: TIC-Chromatogramme der Trichromie; ESI-negativ; SPE-Anreicherung



t <sub>R</sub> [min]	Masse [Da]	Farbstoff	Ozonisierungsdauer (Flächenwerte)				
			0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
12,0	293	Rot F	36,9	16,1	11,5	3,3	0
12,2	202	Gelb D	0	0	0,9	3,1	11,9
12,5	238,5	Gelb D	0	3,0	4,1	0,1	0
12,8	201	Gelb D/Rot F	0	17,6	40,3	24,3	0
14,1	560	Rot F	20372 *	13960 *	3135	12,6	0
16,1	602	Rot F	21570 *	11471 *	1609	3,6	0
17,1	207	Blau E	33,7	7,4	0,1	0	0
19,0	602	Gelb D	0	6,1	15,9	0,9	0
19,5	586	Gelb D	27716 *	23101 *	14138	2392	0
20,3	276	Blau E	0	0	0	0,6	3,1
21,1	796	Blau E	25283 *	25283 *	12781 *	125,3	0
22,3	405,5	Blau E	0	8,4	6,9	0	0
22,6	475	Blau E	506	52,6	0,8	0	0
24,2	506	Gelb D	0	0	0,2	4,8	0,3
25,1	597	Blau E	1955	261,7	9,5	0	0
25,8	490	Gelb D	0	17	81,3	90,2	0,6
26,8	506	Gelb D	27162 *	21057 *	10076 *	211	0
27,4	302	Blau E	3413	2213	1323	557	0
27,8	814	Blau E	14657 *	6451	695	0,1	0
28,6	478	Gelb D	0	0,1	6,1	4,2	0
28,9	550	Blau E	76,7	7,4	0,6	0	0
29,8	462	Gelb D	454	7414	9224	2598	0
31,4	478	Gelb D	0	0,1	2,4	0,1	0
31,8	318	Blau E	1390	639	252	10,5	0
32,7	336	Blau E	2185	915	324	34,3	0

*Tabelle 2.13 : Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Größere Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches und sind mit \* gekennzeichnet*

### 2.6.7.2 Färbereiabwasser der Firma Drews

Das Färbereiabwasser der Firma Drews stammt aus einer Druckfärbung. Die anschließende Entfärbung des gesammelten Abwassers erfolgte mit einer Ozonungsanlage der Firma Wedeco AG. In Abständen von je 30 Minuten wurden Proben entnommen und im Anschluss direkt tiefgefroren. Die analytischen Untersuchungen erfolgten mittels LC-QTOF im ESI-negativ-Modus. In Abbildung 2.40 sind drei DAD-Chromatogramme dargestellt. Diese zeigen den Abbau nach verschiedenen Behandlungszeiten. Man sieht deutlich, dass mit zunehmender Behandlungsdauer der größte Teil der vorliegenden Verbindungen abgebaut wird. Bei den Substanzen bei  $t_R = 11,7$  min und  $t_R = 12,1$  min handelt es sich vermutlich um Textilhilfsmittel (bei den Versuchen der Firma Drews wurden nicht dieselben Textilhilfsmittel eingesetzt wie die im Rahmen des Projektes), die Licht mit Wellenlängen größer 350 nm nur noch sehr schwach absorbieren und deshalb im Sinne des Anhang 38 (siehe Kapitel 1.1) für die Farbigkeit nicht relevant sind.

In Tabelle 2.14 sind die mit LC-QTOF im ESI-negativ-Modus gefundenen Massen aufgelistet. Die farbigen Verbindungen konnten alle aufgrund ihrer Massen, Retentionszeiten sowie UV-VIS-Spektren zugeordnet werden. Auffällig ist, dass nur ein einziges Abbauprodukt gefunden wurde ( $t_R = 15,5$  min, Masse: 279 Da). Der Grund dafür könnte in der kleineren Farbstoffkonzentration des Realabwassers im Vergleich zu den im Labor hergestellten Hydrolysatlösungen liegen, so dass trotz vorangestellter SPE-Anreicherung nur ein Produkt gefunden wurde.

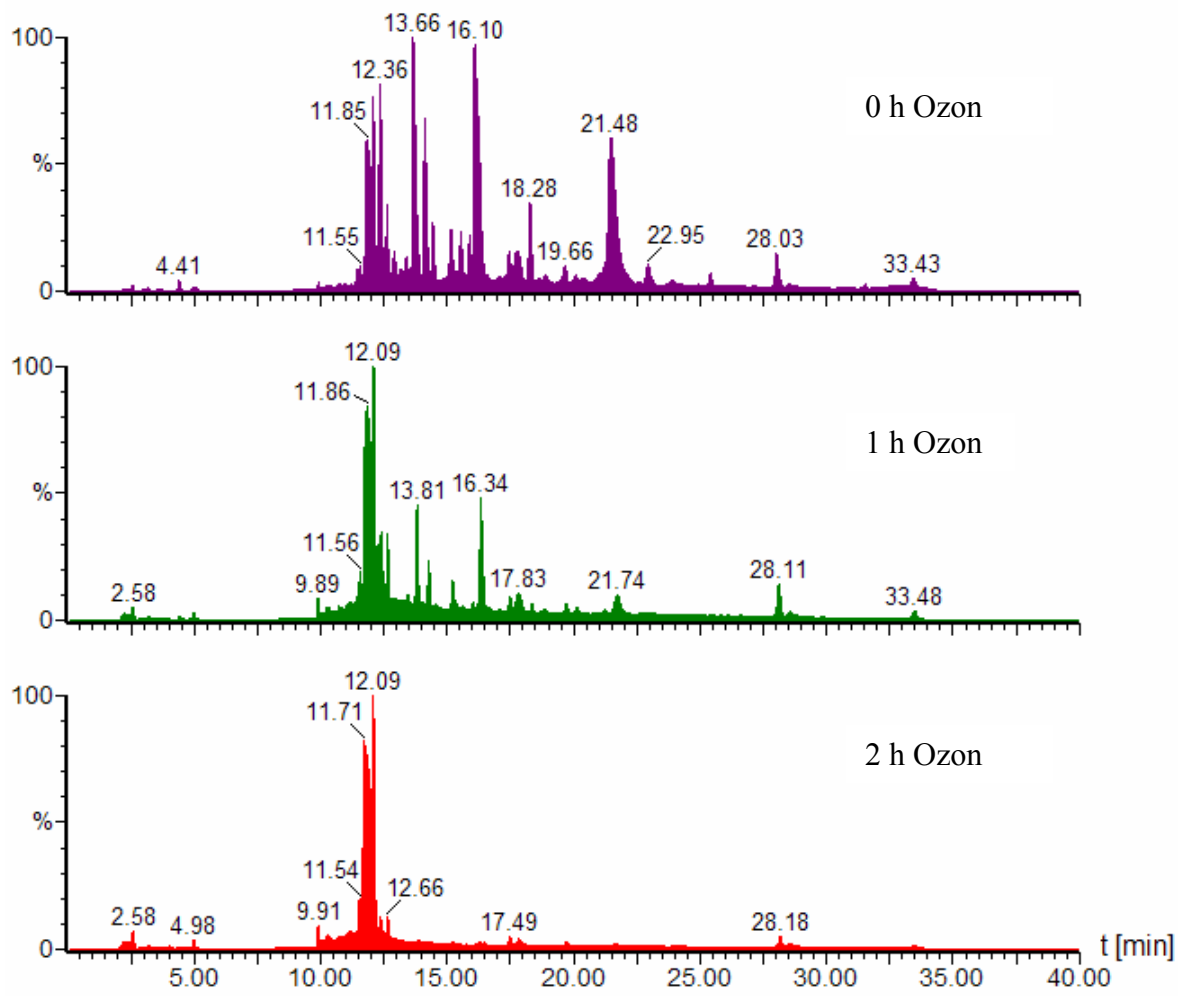


Abbildung 2.40: DAD-Chromatogramme des Färbereiabwassers der Firma Drews; SPE-Anreicherung

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

*Tabelle 2.14: Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit*

## 2.6.8 Charakterisierung der polaren Abbauprodukte

### 2.6.8.1 IC-MS

Die IC-MS-Methode wurde zur Aufklärung der polaren Komponenten verwendet, die üblicherweise in der zur Trennung der mittelpolaren Abbauprodukte eingesetzten RP18-HPLC mit der Totzeit eluieren. Der Fokus wurde auf kurzkettige aliphatische Carbonsäuren und kleine anorganische Anionen gesetzt, die an einem Anionenaustauscher mit quartären Ammoniumverbindungen als funktionelle Gruppe retardiert werden.

Da als Eluent für die Anionenaustauschchromatographie KOH verwendet wurde, ist die Kopplung mit ESI-MS per se nicht gegeben. Durch die Verwendung eines Ionen-Suppressors gelingt die Kopplung mit ESI im Negativ-Modus. Es wurde ein *Anionen Self-Regenerating Suppressor ASRS2* (Fa. DIONEX) verwendet mit dem  $K^+$ -Ionen des Eluenten durch  $H^+$ -Ionen an einer Membran ausgetauscht werden. Im *AutoSuppression External Water Mode* werden diese Protonen durch Elektrolyse von Wasser gewonnen. Dieses Verfahren wurde in der Ionenaustauschchromatographie zur Erniedrigung der Grundleitfähigkeit des Eluenten für die elektrochemische Detektion entwickelt. Durch geringe Modifikationen lässt sich aber diese Technik auch für die massenspektrometrische Kopplung einsetzen. Als Ionenchromatograph wurde ein DX-500 der Firma Dionex verwendet und das Massenspektrometer war ein Quattro Micro der Firma Waters.

Der schematische Versuchsaufbau der Ionenchromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie ist schematisch in der folgenden Abbildung 2.41 gezeigt:

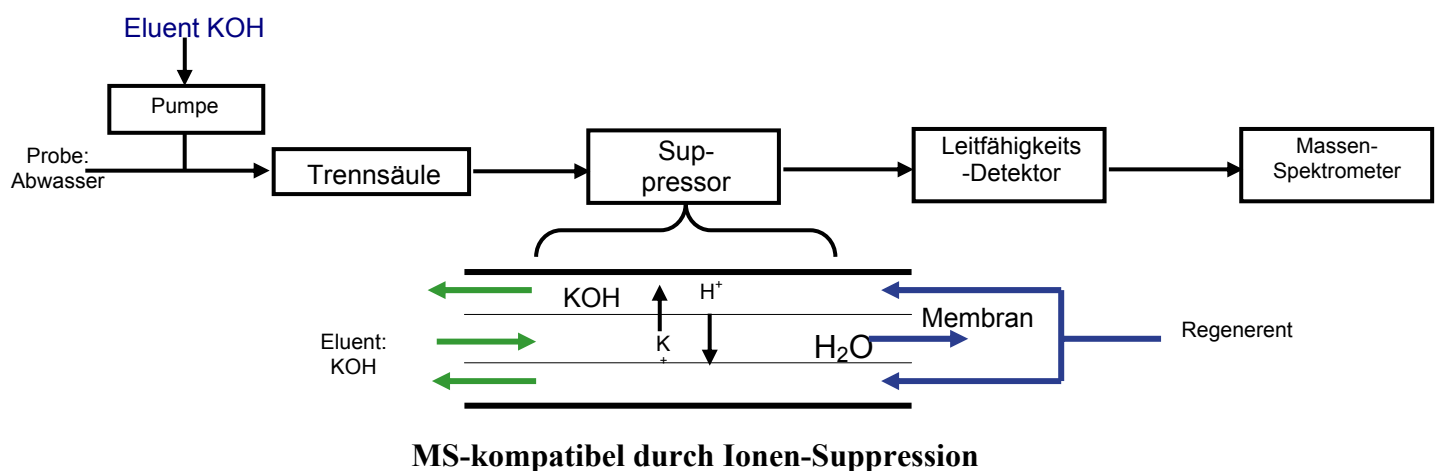


Abbildung 2.41: Prinzip der Ionenchromatographie

Aus der Ozonolyse eines Farbstoffes (hier Marine C) liegen drei Proben vor, wobei die Handelsware (0 min: keine Behandlung mit Ozon) den Referenzwert darstellt. Weiterhin wurden zwei Proben untersucht, die jeweils nach 30 min und 60 min Ozonbehandlung entnommen wurden. Die Chromatogramme in Abbildung 2.42 zeigen im Überblick die drei oben beschriebenen Proben aus der Ozonisierung. Es ist deutlich zu sehen, dass sich nach 30 Minuten Ozonbehandlung einige Produkte bilden, die nach weiteren 30 Minuten bis auf die Verbindung mit der Masse 198 Da alle wieder abgebaut werden.

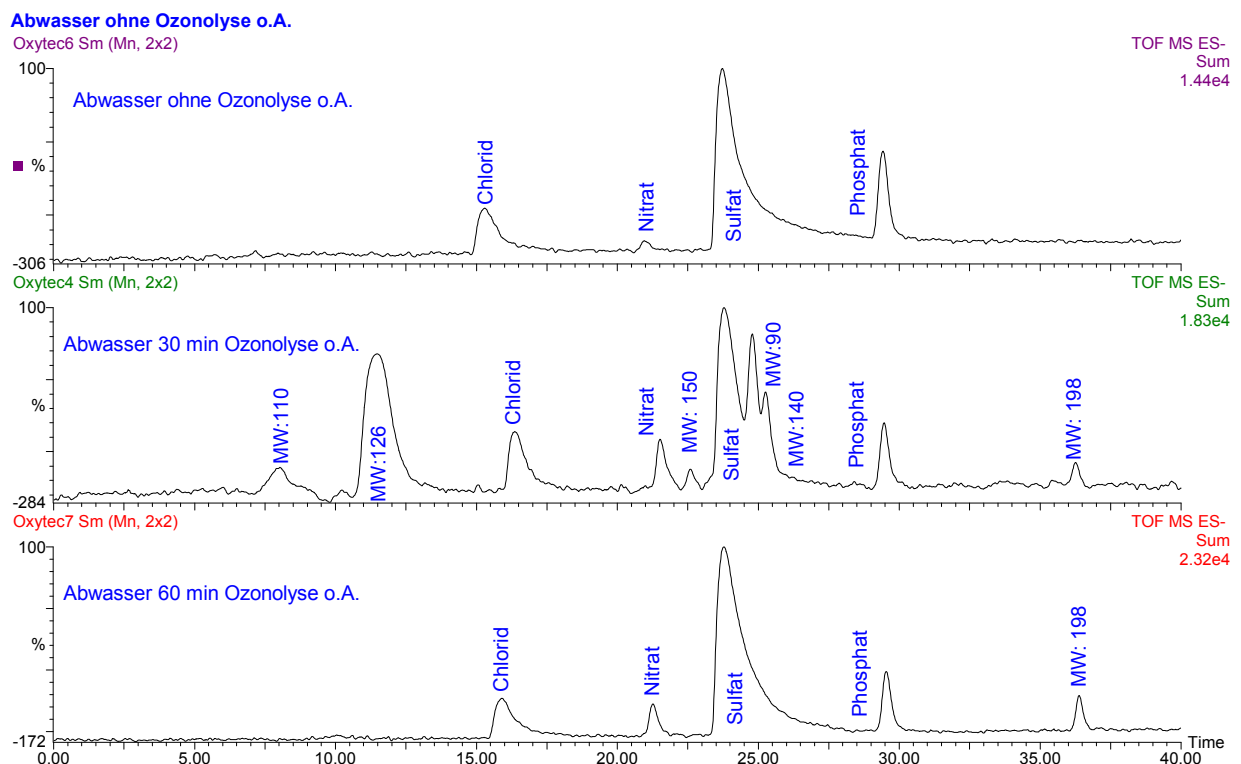


Abbildung 2.42: TIC-Chromatogramme (IC-MS) der polaren Komponenten von Marine C Hydrolysat vor und nach Ozonbehandlung

Der Vorteil der Ionenchromatographie ist die direkte Kopplung mit der Massenspektrometrie. So besteht z. B. die Möglichkeit einzelne Massen selektiv zu detektieren. Im Falle des Nachweises von Sulfonsäuregruppen war es naheliegend, die Masse 80 zu selektieren, da diese ein typisches Massenfragment für Sulfonsäuregruppen ist. In Abbildung 2.43 ist ein beispielhaftes Chromatogramm dargestellt:

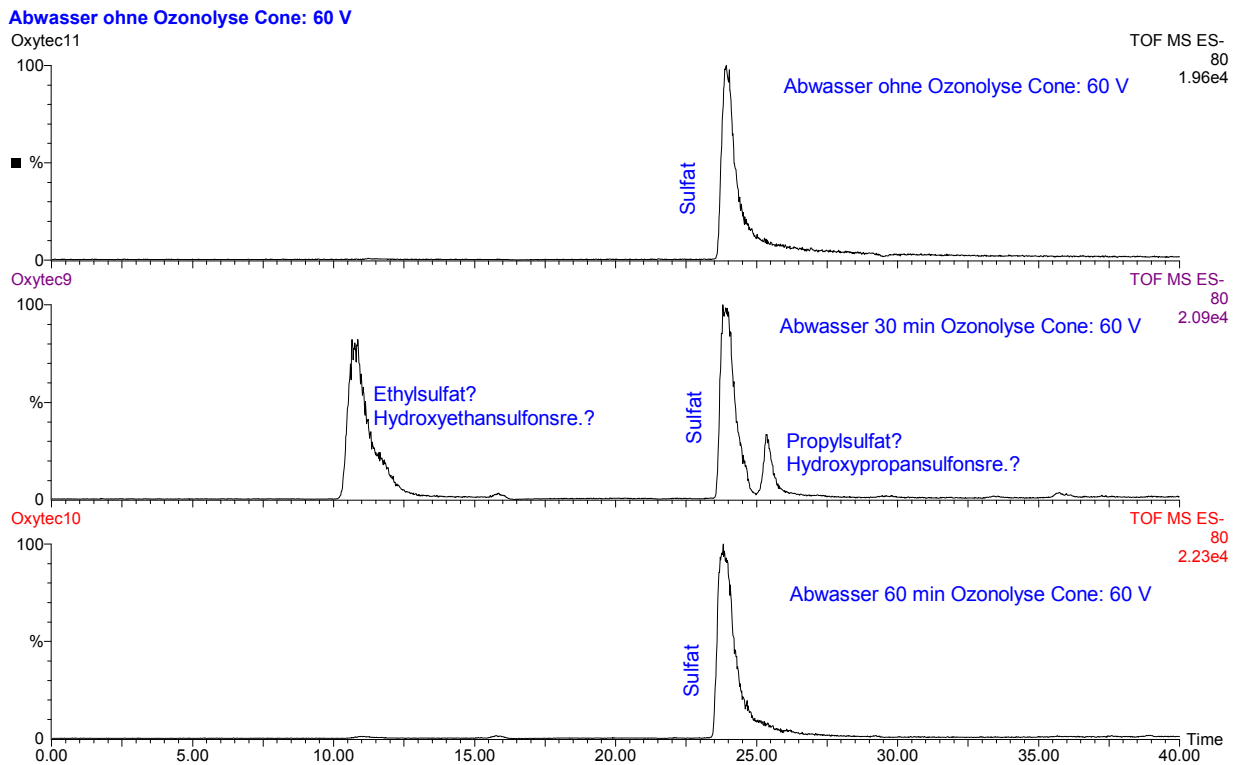


Abbildung 2.43: Chromatogramme (IC-MS), Massenspur 80  $m \cdot z^{-1}$ , der polaren Komponenten von Marine C Hydrolysat vor und nach Ozonbehandlung

Neben dem erwarteten sehr intensiven Sulfatpeak liegt noch eine weitere Komponente vor, die bei 30min Ozonolyse stark ansteigt und bei 60min Ozonolyse vollständig abgebaut ist. Hier hilft die Interpretation des Massenspektrums und das Einstesten von möglichen Vergleichsverbindungen.

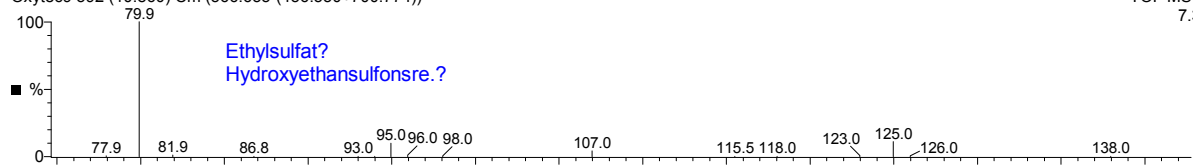
Auf diese Weise ist es gelungen Hydroxyethansulfonsäure als eines der polaren Abbauprodukte zu identifizieren und mit einer Referenzsubstanz zu quantifizieren.

In Abbildung 2.44 sind die Massenspektren verschiedener Vergleichsverbindungen und der detektieren polaren Komponenten der Probe (Marine C: 30 min Ozonbehandlung) dargestellt.

**Abwasser 30 min Ozonolyse Cone: 60 V**

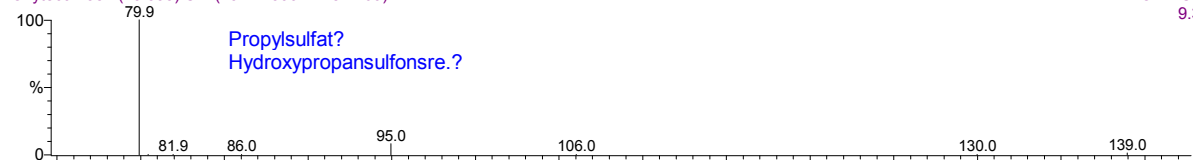
Oxytec9 592 (10.860) Cm (566:655-(456:550+700:774))

TOF MS ES-  
7.34e5



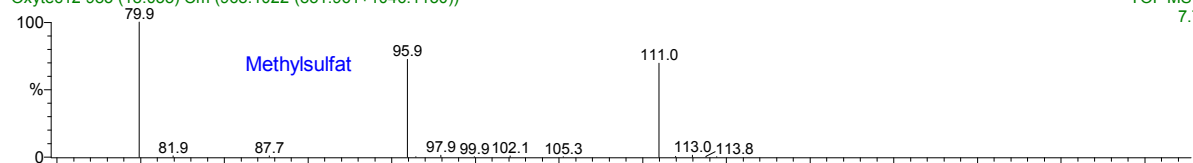
Oxytec9 1381 (25.335) Cm (1371:1399-1418:1469)

TOF MS ES-  
9.34e4



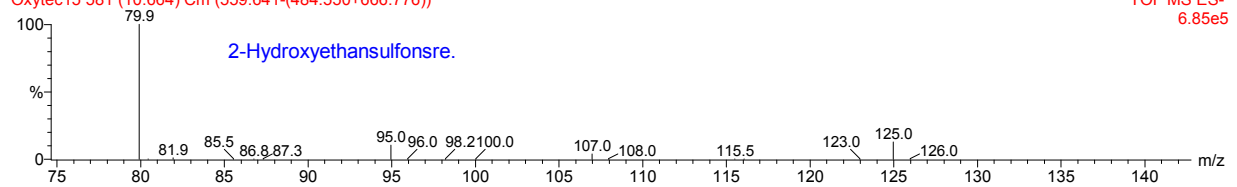
Oxytec12 983 (18.035) Cm (968:1022-(851:961+1046:1130))

TOF MS ES-  
7.77e5



Oxytec15 581 (10.664) Cm (559:641-(484:550+666:776))

TOF MS ES-  
6.85e5



*Abbildung 2.44: Massenspektren von einer polaren Komponente von Marine C (30 min Ozonbehandlung) und Vergleichsverbindungen*

Durch dieses Vorgehen konnten eine Reihe von polaren Abbauprodukten identifiziert und quantifiziert werden. Die Ergebnisse der Stoffbilanz sind im Anhang aufgeführt.



## 2.6.8.2 Kapillarelektrophorese

Für die qualitative Analytik der Ozonolyseprodukte wurde für den Farbstoff Schwarz C auch die Kapillarelektrophorese eingesetzt. Einsatzbereich für diese Technik war die Bestimmung von Anionen organischer Säuren, wie z.B. Acetat oder Formiat oder anorganischer Anionen wie Sulfat oder Nitrat. Die Problematik der Analytik dieser Bestandteile mit anderen Analysetechniken ist einerseits die geringe Flüchtigkeit und die hohe Polarität, andererseits die direkte optische Detektion aufgrund fehlender Chromophore. Die Kapillarelektrophorese, insbesondere mit indirekter Detektion, eignet sich neben der IC-MS sehr gut für diese Fragestellung. Der schematische Versuchsaufbau der Kapillarelektrophorese ist in Abbildung 2.45 gezeigt.

Das Trennsystem besteht aus einer mit Puffer gefüllten Kapillare (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2.15). Nach Injektion der Analyten aus einem Probengefäß über einen kurzzeitigen Druckpuls befinden sich die Analyten als Startpfropfen an einem Ende der Kapillare. Wird nun Hochspannung angelegt (mehrere kV), so wandern vorhandene Ionen entsprechend ihrer Ladung und Größe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im elektrischen Feld und passieren schließlich im optimalen Fall getrennt das Detektorfenster am anderen Ende der Kapillare.

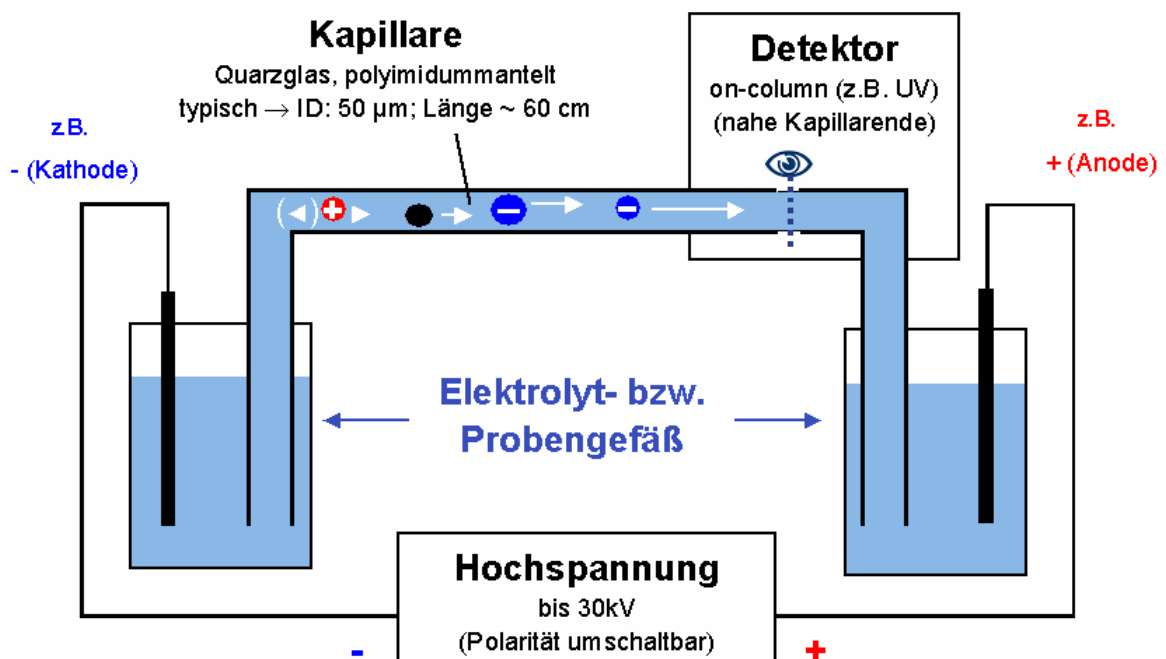


Abbildung 2.45: Versuchsaufbau der Kapillarelektrophorese

Das vorliegende Trennproblem erfordert ein im Vergleich zur Standard-CZE (Zonenelektrophorese) stark modifiziertes und angepasstes System:

Im vorliegenden Fall wird mit sog. umgekehrter Polarität gearbeitet. Die interessierenden Anionen wandern entsprechend Ihrer Ladung bevorzugt zur Anode. Da der „normale“ elektroosmotische Fluss zur Kathode gerichtet ist, wird zur Optimierung ein EOF-Modifizier zugesetzt, der den EOF in Richtung Anode umkehrt. Die Analyten, die selbst schlecht oder nicht absorbieren, werden über ein absorbierendes Puffersystem indirekt detektiert. Passiert ein getrennter, nicht absorbierender Analyt als Zone den Detektor, so wird dieser als negatives Signal angezeigt. Die wesentlichen Parameter des optimierten Trennsystems sind in Tabelle 2.15 zusammengefasst:

Kapillarelektrophoresesystem:	HP-3D CE (Agilent)
Kapillare:	unbeschichtet (bare fused silica), Innendurchmesser: 50 µm Gesamtlänge 64 cm, Effektive Länge: 65 cm
Puffersystem:	5mM 2,6-PDC (Pyridindicarbonsäure) EOF-Modifizier: CTAB 0,5 mM ~ pH 5,6
Trennungsspannung:	-25 kV
Injektion:	hydrodynamisch
Detektion:	DAD, bubble-cell 350 nm (mit 210 nm Ref.; indirekte Detektion)

*Tabelle 2.15: Versuchsbedingungen der Kapillarelektrophorese*

Mit dieser Technik wurden zwei Proben aus der Ozonisierung von Marine C untersucht, wobei die Handelsware (0 min = keine Behandlung mit Ozon) den „Referenzwert“ darstellt.

Der nachfolgende Overlay von Elektropherogrammen zeigt im Überblick die Proben von Marine C im Vergleich zu einem Lösungsmittel-Blank. Der Vorteil der Kapillarelektrophorese als Methode ist hier sicherlich darin zu sehen, dass die Proben zumeist direkt ohne weitere Probenverdünnung injiziert werden können. Aufgrund des

Aufbaus des Trennsystems ist dieses weiterhin spezifisch für die gesuchten Anionen, Kationen werden hier nicht erfasst.

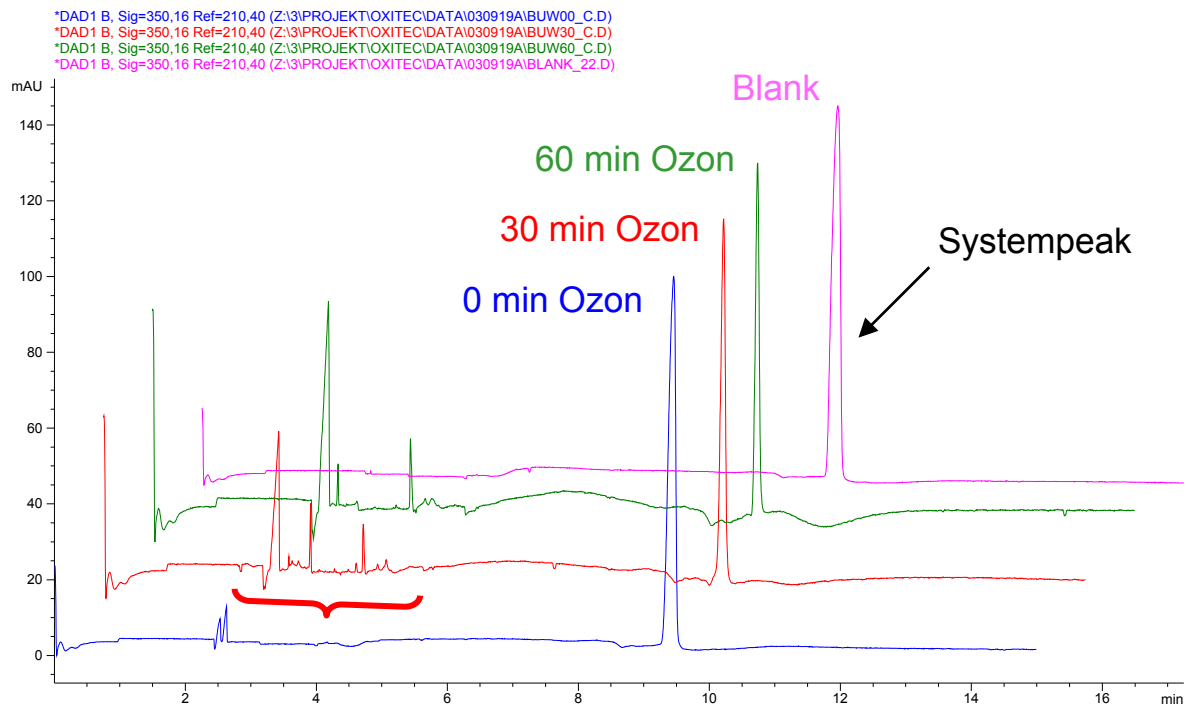


Abbildung 2.46: Elektropherogramme (Overlay) von Marine C vor und nach Ozonbehandlung und von einem Lösungsmittel-Blank

Die Gegenüberstellung der drei Proben zeigt bereits eindeutig, dass die Probe nach 30min Ozonolyse die größte Vielfalt an polaren Produkten im relevanten Migrationsbereich um 3 bis 6 min aufweist. Diese Probe ist nachfolgend auch noch einmal in einem Detail-Overlay den anderen beiden Proben gegenübergestellt (interner Standard für die Migrationszeit: Citrat). Dabei wird klar, dass es sich bei allen interessierenden Peaks, die in der 30 min ozonisierten Probe zu sehen sind, nicht um Artefakte aus den Edukten handeln kann, das heißt, es müssen Abbauprodukte aus der Ozonisierung sein.

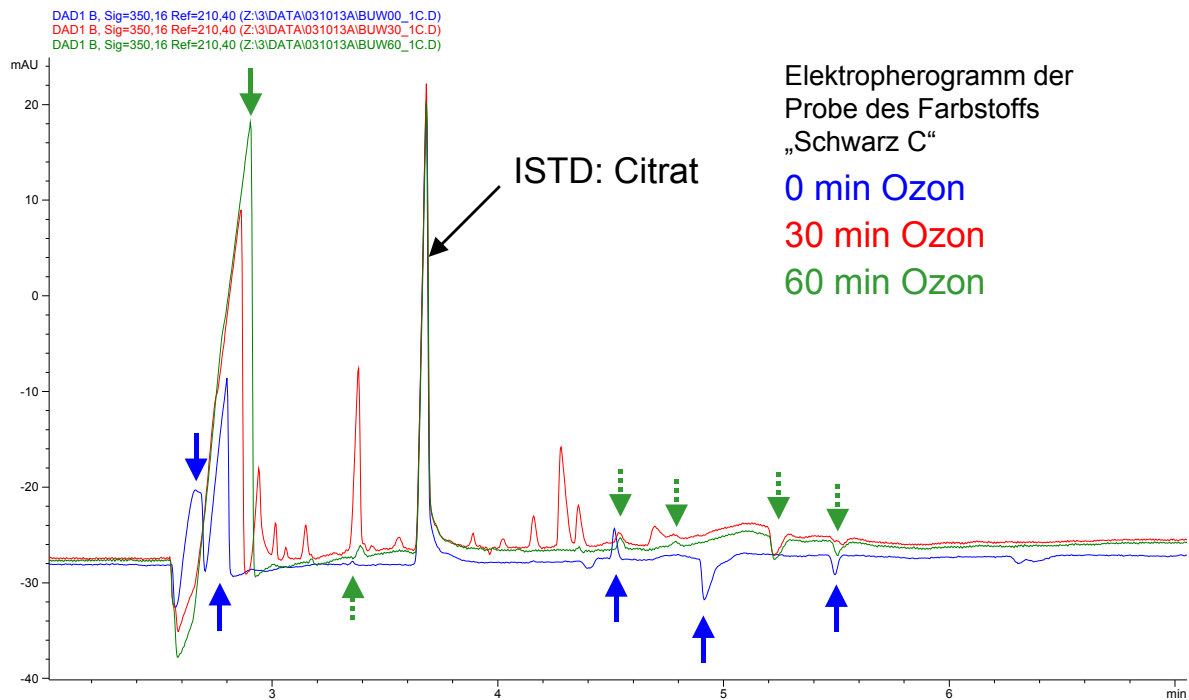


Abbildung 2.47: Elektropherogramm (Detail-Overlay) von Marine C vor und nach Ozonbehandlung

Im folgendem wurde die 30 min mit Ozon behandelte Probe genauer untersucht. Dazu wurden die nachfolgend genannten Substanzen in einzelnen Mischungen als Referenzen eingetestet. Als interner Migrationszeitstandard diente dabei jeweils Citrat, ebenfalls das Anion einer kleinen organischen Säure. Die Probenläufe ohne Citrat zeigen jedoch, dass Citrat in den Proben nicht vorhanden ist (ist auch aufgrund der Struktur von Marine C wenig wahrscheinlich).

Test-Mischung 1 (siehe Abbildung 48)	Test-Mischung 2 (siehe Abbildung 49)	Test-Mischung 3 (siehe Abbildung 50)
Acetat (2mM)	Malonat (2mM)	Oxalat (2mM)
Formiat (2mM)	Tartrat (2mM)	Chlorid (2mM)
Lactat (2mM)	Succinat (2mM)	Sulfat (2mM)
		Nitrat (2mM)

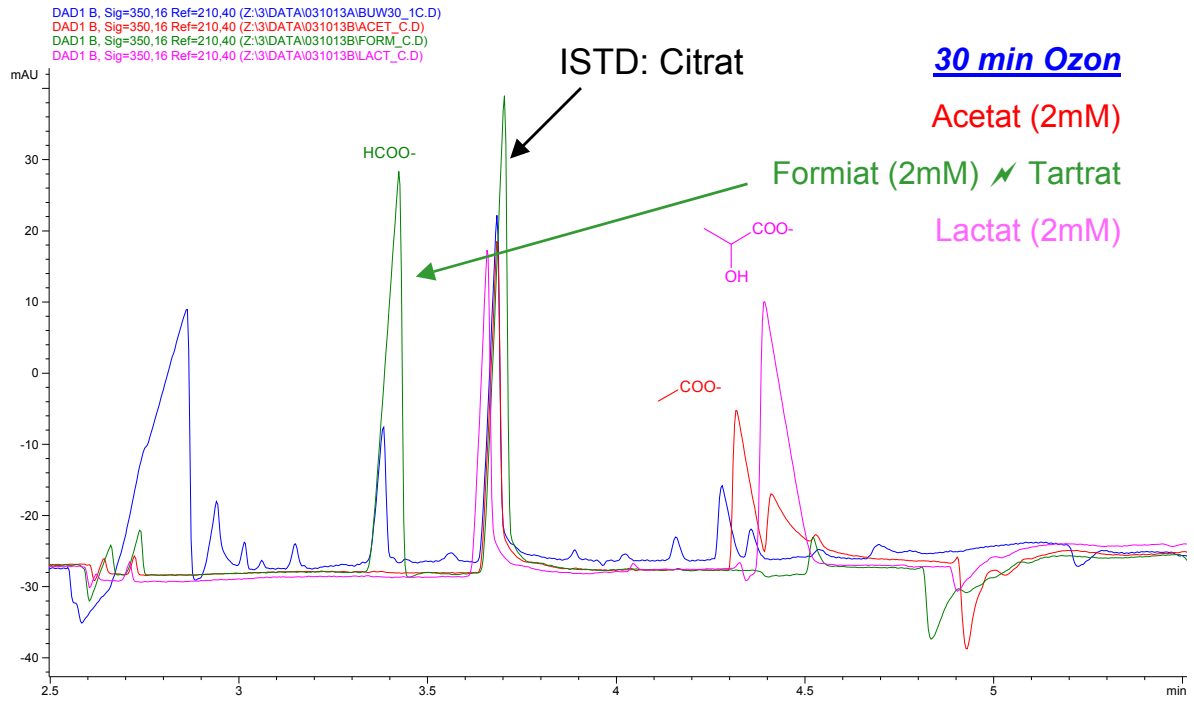


Abbildung 2.48: Elektropherogramm einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung und Testmischung 1

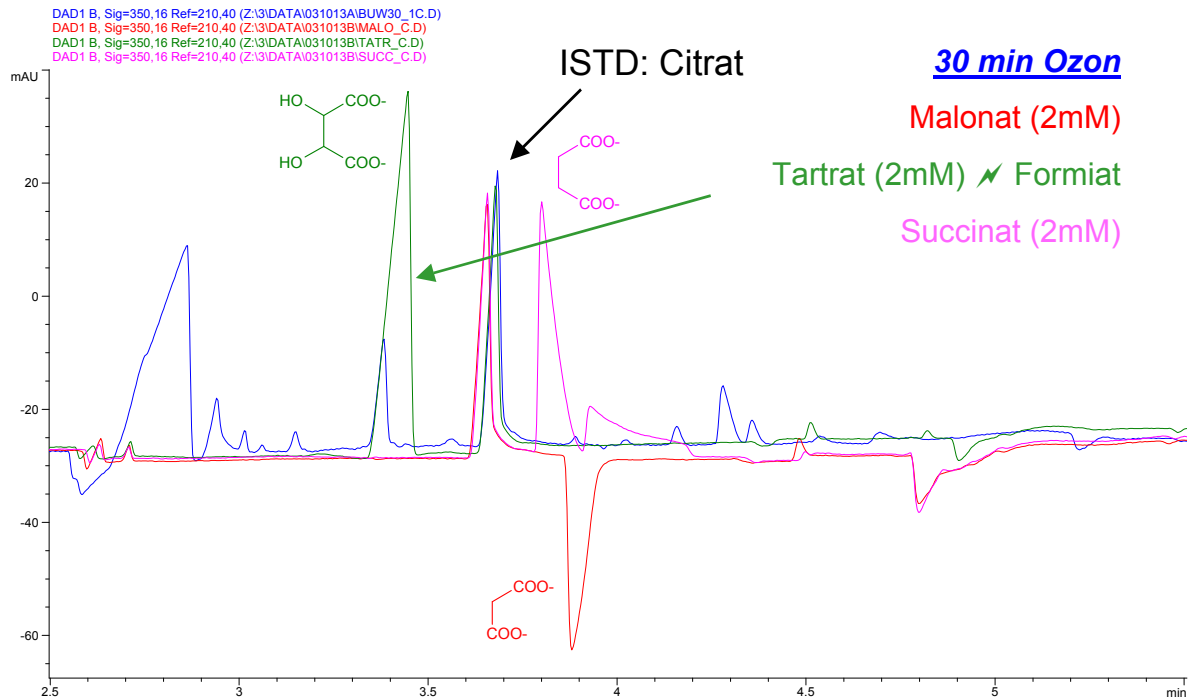


Abbildung 2.49: Elektropherogramm einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung und Testmischung 2

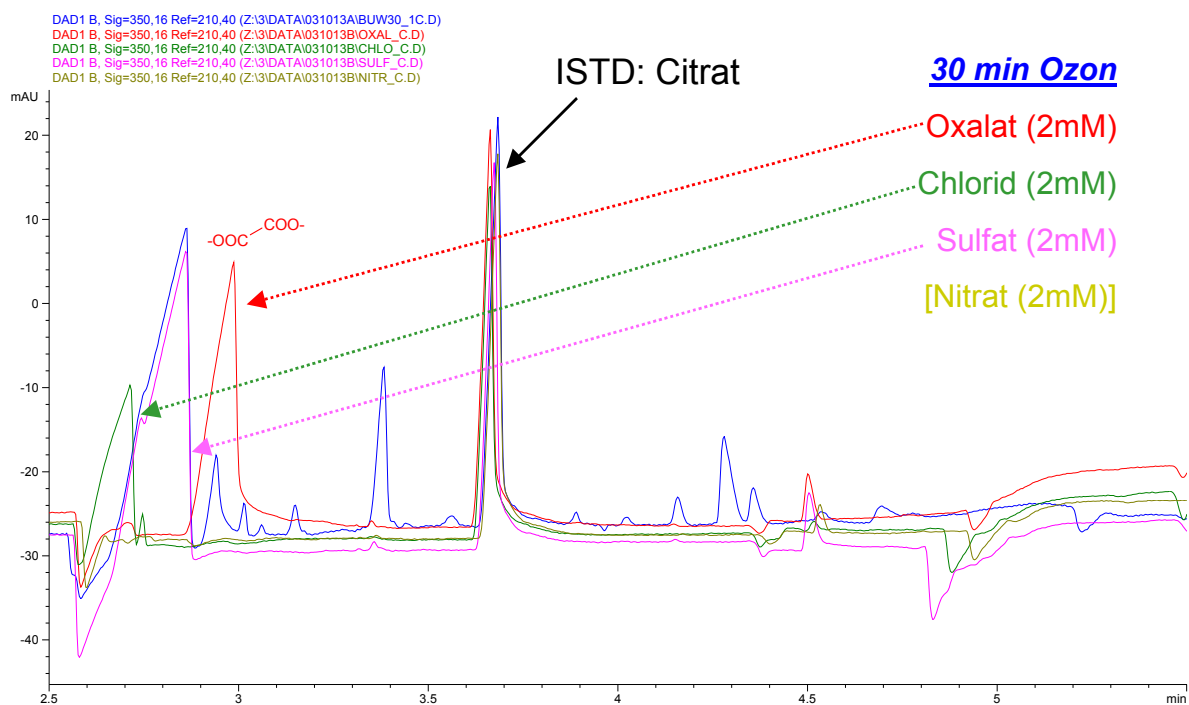


Abbildung 2.50: Elektropherogramm einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung und Testmischung 3

Anmerkungen zu den Elektropherogrammen in den Abbildungen 2.48 bis 2.50:

1. Nitrat konnte nicht detektiert werden; es ist jedoch aufgrund der Farbstoffstruktur durchaus denkbar, dass sich Nitrat bildet (vgl. Ergebnisse der IC-MS)
2. Tartat interferiert mit Formiat – unter den gegebenen Bedingungen koeluiieren diese Substanzen.

Das intensive Sulfatsignal ist aufgrund der Struktur des Marine C sicherlich keine Überraschung. Letztendlich ergeben sich aus den zugesetzten Vergleichssubstanzen zwei Zuordnungen: Zum einen Oxalat und zum anderen Formiat/Tartrat. Die Zuordnung Formiat und/oder Tartrat konnte mit dem vorliegenden Trennsystem nicht erreicht werden: (hier wäre eine weitere Optimierung erforderlich). Um die Zuordnungen abzusichern wurde mit dem Internen Standard (ISTD) Citrat gearbeitet. Darüber hinaus wurde dieses Ergebnis durch Aufstockversuche bestätigt (siehe Abbildungen 2.51 und 2.52).

## Schwarz C (30min Ozon): Aufstockung mit 1mM Oxalat

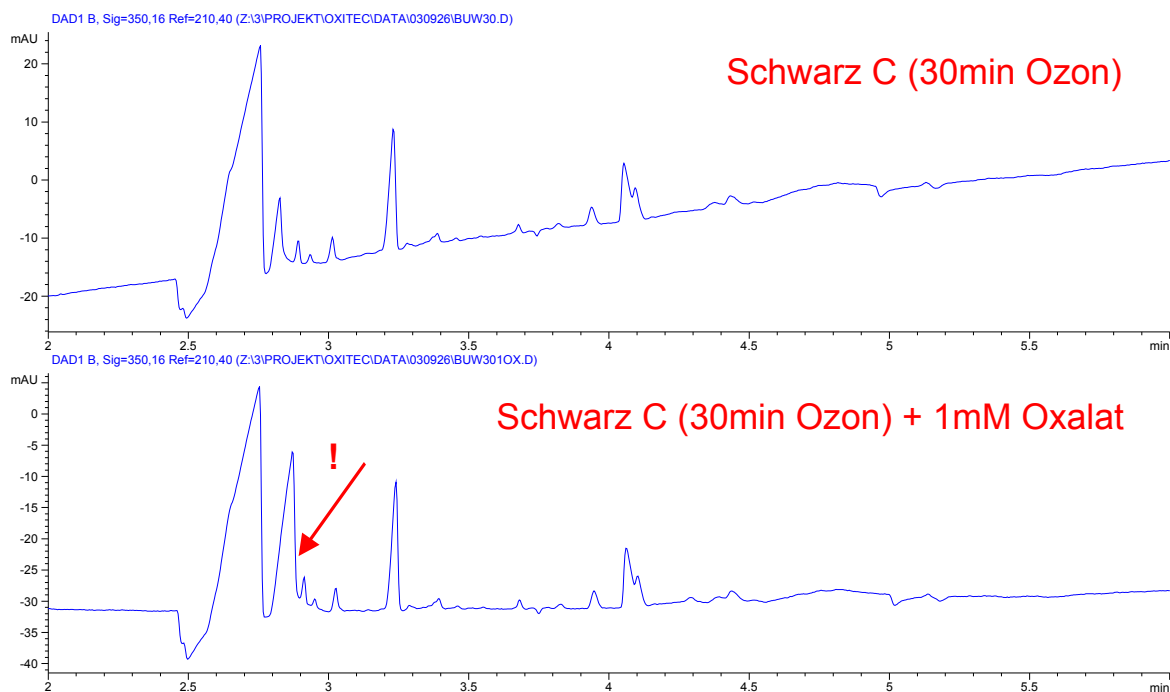


Abbildung 2.51: Aufstockung einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung mit Oxalat (1mM)

## Schwarz C (30min Ozon): Aufstockung mit 1mM Formiat

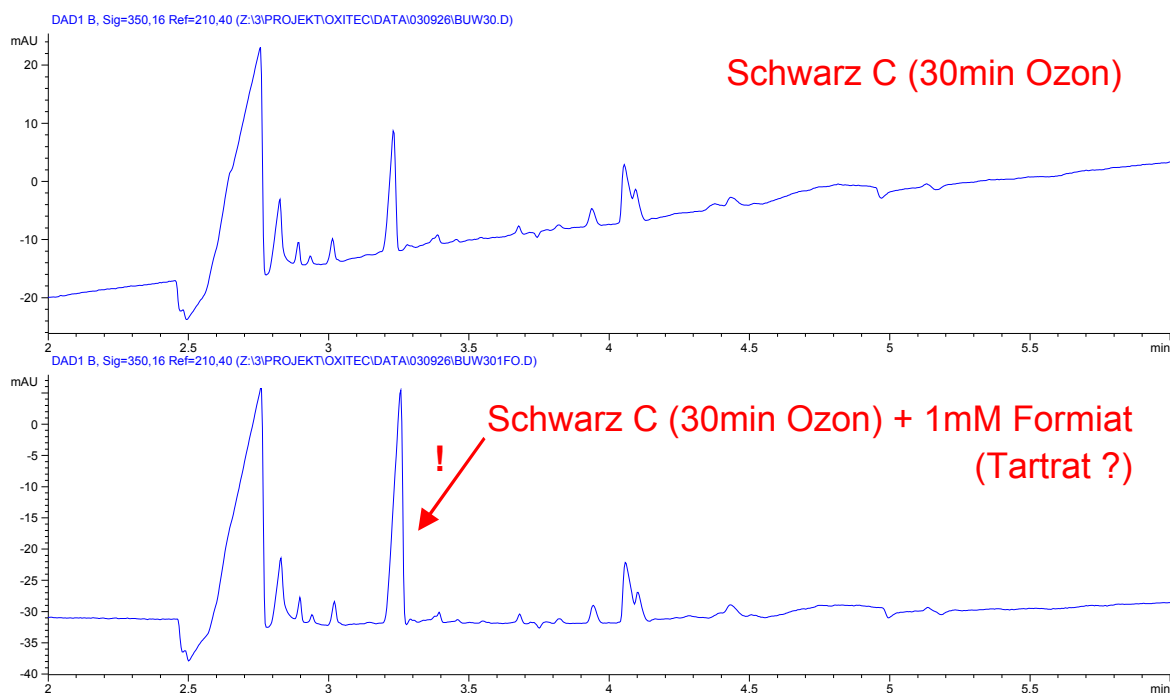


Abbildung 2.52: Aufstockung einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung mit Formiat (1mM)

## 2.7 Entfärbung mit Peroxodisulfat

### 2.7.1 Entfärbungsverfahren

Die Oxidation der Hydrolysatlösungen mit Peroxodisulfat erfolgte in einem Mikrowellengerät. In ein druckfestes Gefäß aus Teflon wurden 25 mL Farbstoffhydrolysat ( $c = 1 \text{ g/L}$  für Marine C, Blau E und Rot F bzw.  $c = 2 \text{ mL/L}$  für Gelb D) pipettiert und mit einem bestimmten Volumen an Peroxodisulfatlösung ( $c = 200 \text{ g/L}$ ) versetzt. Für eine bessere Durchmischung wurde ein Rührkern zugegeben und das Gefäß druckdicht verschlossen. Unter Verwendung der für jeden Farbstoff optimalen Heiztemperatur (Tabelle 14) wurde das Farbstoffhydrolysat eine Stunde unter starkem Rühren entfärbt. Nach dem Abkühlen wurden die Gefäße vorsichtig geöffnet, um das oxidierte Produkt zu entnehmen.

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

- pH-Wert: 11,5-12,0
- Farbstoffkonzentration: 1 [ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ] bzw. 2 [ $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ] für flüssige Handelswaren
- Temperatur 90 – 100 °C

### 2.7.2 Optimierung der Oxidationstemperatur

Den Hydrolysaten der Farbstoffe B – G wurde zur Ermittlung der effektivsten Heiztemperatur die jeweils gleiche Menge an Natriumperoxodisulfatlösung zugesetzt und für 30 min in einem Mikrowellenofen Temperaturen von 70 bis 130 °C (in Abständen von 10 °C) ausgesetzt. Die Restfarbigkeit der erhaltenen Lösung stellt einen einfachen Schnelltest für die Wirksamkeit der Behandlung dar. Die Effektivität des Peroxodisulfates ist bei den untersuchten Farbstoffen im Bereich von 90 – 100 °C am höchsten (Tabelle 2.16).



Farbstoff	Temperatur [°C]
Blau B	90
Marine C	100
Gelb D	100
Blau E	100
Rot F	100
Blau G	90

*Tabelle 2.16: Optimale Temperatur für die Oxidation der Farbstoffhydrolysate mit Peroxodisulfat*

### **2.7.3 Ermittlung der erforderlichen Menge Peroxodisulfat gemäß Anhang 38**

Zu 25 mL Hydrolysat der Farbstoffe B - G ( $c = 1$  g/L für Marine C, Blau E und Rot F bzw.  $c = 2$  mL/L für Gelb D) wurden unterschiedliche Volumina an Peroxodisulfatlösung ( $c = 200$  g/L) gegeben und für 30 min in einem Mikrowellenofen erhitzt (Tabelle 2.16). Anhand der Durchsichtsfarbzahlen wurde überprüft, bei welchem zugesetzten Volumen an Peroxodisulfat die Anforderungen des Anhanges 38 der AbwV. erfüllt waren. Hierbei ergab sich ein für jeden Farbstoff recht unterschiedlicher Bedarf an Oxidationsmittel (Tabelle 2.17).

Farbstoff	Zugesetztes Volumen an Peroxodisulfatlösung [ $\mu$ L]
Blau B	1600
Marine C	650
Gelb D	200
Blau E	500
Rot F	300
Blau G	200

*Tabelle 2.17: Verbrauch an Peroxodisulfat für die einzelnen Farbstoffhydrolysate*

Eine gewichtete Farbzahl von  $5,5 \text{ m}^{-1}$  zu erreichen, bedeutet für einige der untersuchten Farbstoffe einen hohen Aufwand an Oxidationsmittel. Gerade der Abbau der gelben Restfärbigkeit (436 nm) ist schwer, da zahlreiche Farbstoffmolekülbruchstücke in diesem Bereich absorbieren.

#### **2.7.4 Voruntersuchungen zur Oxidation mit Natriumperoxodisulfat**

500  $\mu\text{L}$  Peroxodisulfatlösung ( $c = 200 \text{ g/L}$ ) wurden zu 25 mL Reinstwasser gegeben und 30 min auf  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach einer Abkühlphase wurde auf nicht umgesetztes Peroxodisulfat untersucht. Hierzu wurde ein bekanntes Volumen der Reaktionslösung schwefelsauer gestellt und mit Kaliumiodidlösung versetzt. Vorhandenes, nicht umgesetztes Peroxodisulfat würde das Kaliumiodid zu Iod oxidieren, welches mittels Thiosulfatlösung zurücktitriert und quantifiziert werden könnte. Die Abwesenheit einer Iodfärbung zeigte die vollständige Umsetzung der eingesetzten Menge an Peroxodisulfat an.

#### **2.7.5 Zeitlicher Verlauf der Entfärbung**

Um ein vollständiges Bild über Abbauprodukte oder entstehende Zwischenstufen bei einer oxidativen Behandlung zu erhalten, sind Abbaureihen erforderlich, bei denen das Verschwinden der Edukte entweder in Abhängigkeit von der Zeit oder der Konzentration untersucht wird. Untersuchungen der zeitlichen Abhängigkeit gestalten sich schwierig, da das Oxidationsmittel in der Hitze innerhalb weniger Minuten abreagiert und der Versuchsaufbau ein schnelles Stoppen der Reaktion nicht zulässt. Hält man jedoch den Faktor Zeit konstant und variiert die eingesetzte Menge an Oxidationsmittel, so erhält man reproduzierbare Ergebnisse zum Abbau des Farbstoffes in Abhängigkeit von der Konzentration an Peroxodisulfat. Die nachfolgende Tabelle zeigt den Abbau des Hydrolysates von Gelb D mit Peroxodisulfat auf der Grundlage der Durchsichtsfarbzahlen.

Zugesetztes Volumen an PDS-Lösung [ $\mu\text{L}$ ]	Durchsichtsfarbzahlen [ $\text{m}^{-1}$ ]			
	436 nm	525 nm	620 nm	gew. FZ.
25	743	256	2	617
50	342	105	1	286
75	183	55	1	153
100	94	29	1	78
125	47	12	1	39
150	13	3	1	11
175	8	2	1	6
200	2	1	1	2

Tabelle 2.18: Durchsichtsfarbzahlen von Gelb D Hydrolysat ( $c = 2 \text{ mL/L}$ ) nach Behandlung mit PDS

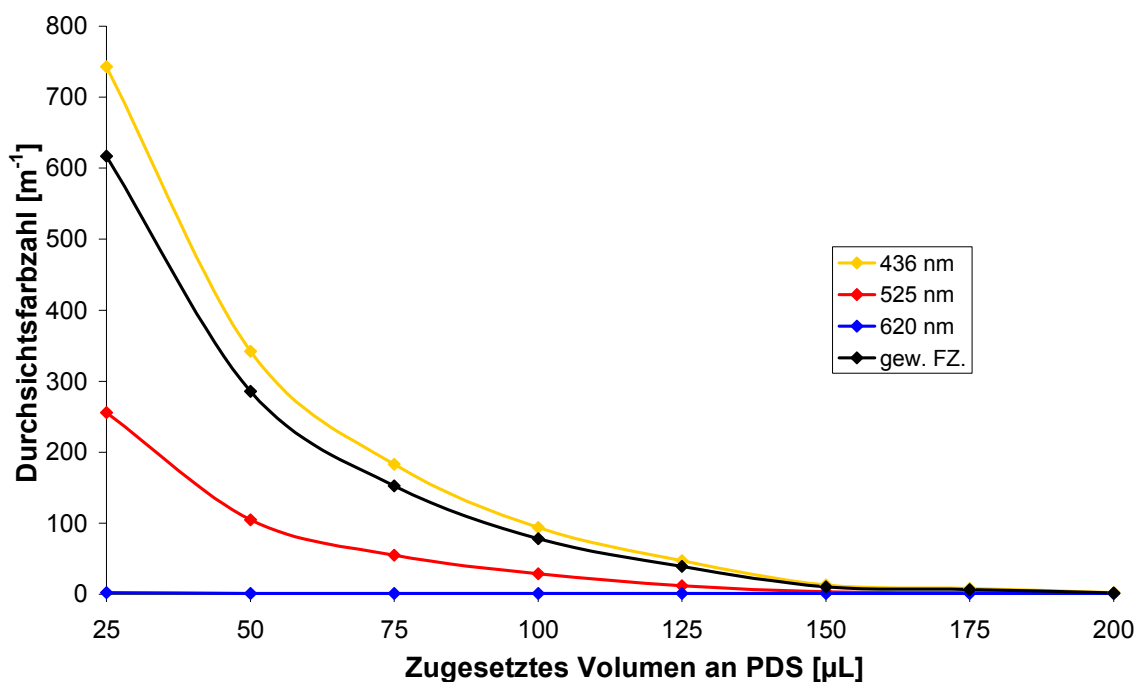


Abbildung 2.53: Abbau von Gelb D anhand der Durchsichtsfarbzahlen

Die graphische Darstellung der Durchsichtsfarbzahlen gegen die zugesetzte Menge Peroxodisulfatlösung in Abbildung 2.53 zeigt sehr deutlich den stetigen Rückgang der Restfärbigkeit bei einem Mehreinsatz des Oxidationsmittels. Die Abklingkurven besitzen, abgesehen von der bei 620 nm, einen annähernd exponentiellen Verlauf. Es gibt keinen Hinweis, dass im Verlauf des Abbaus größere Mengen an gefärbten Zwischenprodukten entstehen.

Entsprechend kann der zeitliche Verlauf der Entfärbung mit LC-DAD-Messungen bei  $\lambda = 446 \text{ nm}$ , dem Absorptionsmaximum des hydrolysierten Farbstoffs Gelb D, verfolgt werden. In Abbildung 2.54 sind die DAD-Chromatogramme der Hydrolysatlösungen nach Zusatz unterschiedlicher Volumina Peroxodisulfatlösung ( $c = 200 \text{ g/L}$ ) dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bereits nach einer Zugabe von  $50 \mu\text{L}$  Peroxodisulfatlösung bezogen auf  $25 \text{ mL}$  Gelb D Hydrolysatlösung ( $c = 2 \text{ mL/L}$ ) die beiden Hauptpeaks bei  $t_R = 17,6 \text{ min}$  und  $t_R = 25,4 \text{ min}$  kleiner geworden sind. Bei Zusatz von  $100 \mu\text{L}$  Peroxodisulfatlösung sind die farbigen Verbindungen zu mehr als  $75 \%$  abgebaut und bei  $200 \mu\text{L}$  Peroxodisulfatlösung liegt der Entfärbungsgrad schon deutlich über den vom Anhang 38 geforderten  $95 \%$ . Für eine direkte Vergleichbarkeit der Chromatogramme ist die Skalierung der y-Achse festgehalten.

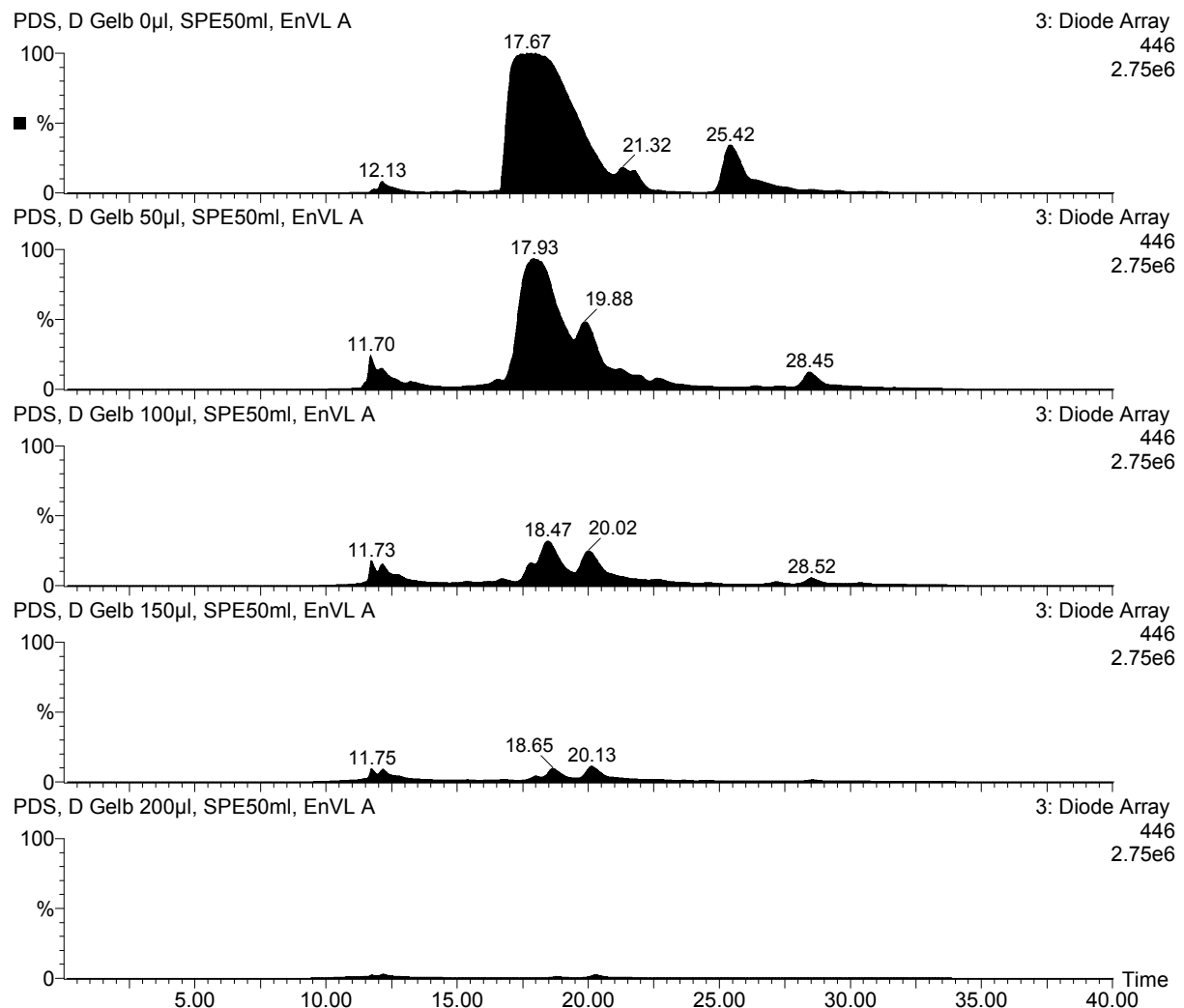


Abbildung 2.54: DAD-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat mit zunehmender Menge an zugesetzter Peroxodisulfatlösung; 50 mL SPE Anreicherung

## 2.7.6 Charakterisierung der mittelpolaren Abbauprodukte

### 2.7.6.1 LC-QTOF / ESI-negativ

Abbildung 2.55 zeigt exemplarisch den Totalionenstrom (total ion current = TIC) für vier im ESI- negativ Modus vermessene Proben des Farbstoffs Gelb D Hydrolysat. Diese Art der Ionisierung hat sich als am effektivsten herausgestellt (vgl. Ozonabbau von Gelb D Hydrolysat). Gezeigt sind einmal das unbehandelte Hydrolysat und danach drei Proben, die mit unterschiedlichen Mengen an Peroxodisulfatlösung behandelt wurden. Alle Proben wurden mittels Festphasenextraktion angereichert, 50 mL Lösung wurden zu 1,5 mL aufkonzentriert. Zu beachten ist, dass die y-Achsenkalibrierung bei den vier dargestellten TIC-Chromatogrammen festgehalten ist, so dass eine direkte Vergleichbarkeit der Signalhöhen bzw. Konzentrationen der einzelnen Komponenten gegeben ist. Die Hauptsignale bei 17,8 Minuten und 25,5 Minuten stellen die hydrolysierte Form des Farbstoffs Gelb D dar. Die Zugabe immer größerer Mengen an Peroxodisulfatlösung führt zu einer stetigen Abnahme dieser Signale. Sie zeigen, neben der Restfarbigkeit, den Abbaugrad der Reaktion an. Bei der Zugabe von 150  $\mu$ L Peroxodisulfatlösung ( $c = 200$  g/L) bezogen auf 25 mL Farbstoffhydrolysat ( $c = 2$  mL/L) sind nahezu keine Signale mehr in der hier gewählten Darstellung mit festgehaltener y-Achse zu sehen. Der Farbstoff und die intermediär gebildeten mittelpolaren Abbauprodukte sind unter diesen Bedingungen fast vollständig verschwunden. Polare Produkte des Abbaus wie Formiat oder Acetat sowie Mineralisierungsprodukte wie Chlorid, Sulfat oder Nitrat sind nach der Festphasenextraktion nicht mehr in der Probe enthalten und können daher nicht angezeigt werden (vgl. IC-MS im Kapitel Ozonabbau).

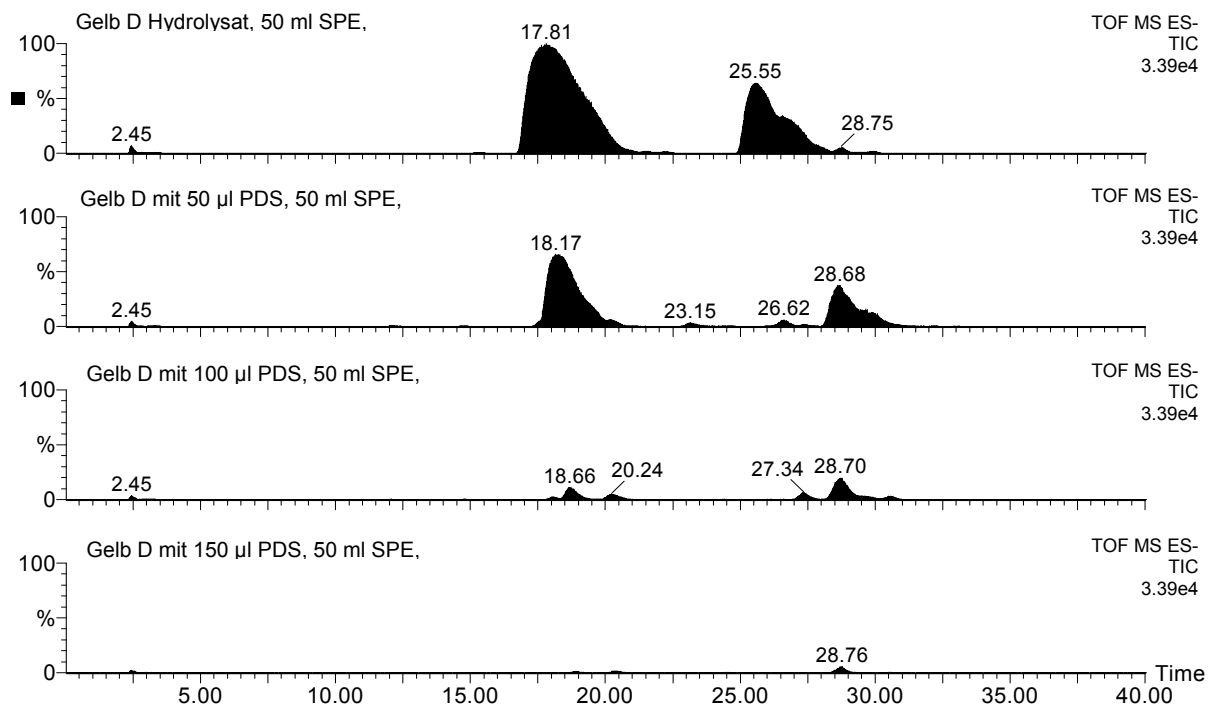
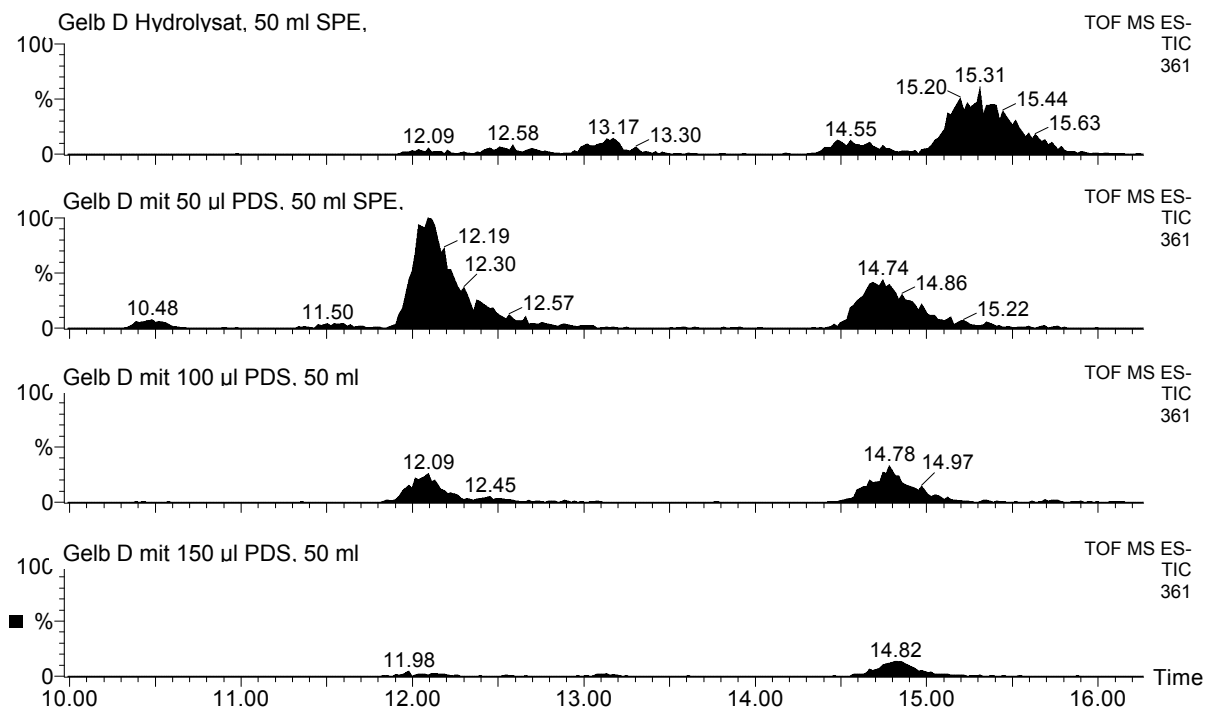


Abbildung 2.55: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS Behandlung; ESI-negativ Modus; SPE Anreicherung

Betrachtet man den Untergrund der einzelnen Chromatographieläufe, so findet man neben den großen Hauptsignalen der Hydrolyseprodukte eine Vielzahl von kleinen Signalen, die Abbau- und Zwischenprodukten zuzuordnen sind. In Abbildung 2.56 sind die Ausschnitte der oben stehenden Chromatographieläufe zwischen 10 und 16 Minuten dargestellt. Wieder ist die y-Achse für einen direkten Vergleich festgehalten worden, hier beträgt jedoch die maximale Höhe nur 361 Counts, also etwa einem Prozent der Darstellung in Abbildung 47. Zu sehen ist, wie sich Signale kurzfristig aufbauen, aber auch sehr schnell wieder verschwinden. Die Höhe der Signale zeigt an, dass die nachgewiesenen Stoffe in Spuren vorliegen. Deutlich zu sehen ist, dass bei der Oxidation die Zwischenprodukte nicht in größeren Konzentrationen entstehen. Dies bedeutet, dass die Produkte mindestens ebenso schnell mit dem Oxidationsmittel oder daraus gebildeten reaktiven Spezies umgesetzt werden, wie der hydrolysierte Farbstoff.



*Abbildung 2.56: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ Modus; SPE Anreicherung; Vergrößerung des Ausschnitts zwischen 10 und 16 Minuten*

Eine umfassende Auswertung der chromatographischen Läufe zeigt Tabelle 2.19. Dargestellt sind die Massen einzelner Verbindungen zusammen mit ihrer Retentionszeit im TIC-Chromatogramm und der ermittelten Peakfläche. Petrolfarben unterlegt sind Signale, die mit fortschreitender Oxidation zunächst aufgebaut, dann aber auch wieder abgebaut werden. Der Vergleich der Peakflächen zeigt deutlich den Unterschied zwischen Substanzen, die bereits im Hydrolysat in großer Konzentration vorhanden sind und Substanzen, die im Verlauf der Oxidation gebildet werden. Die Peakflächen der entstehenden Substanzen liegen meistens um mehrere Größenordnungen unter denen der im Hydrolysat bereits vorhandenen Substanzen. Organisches Chlor konnte anhand des charakteristischen Chlorisotopenmusters bei einer Vielzahl der Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Das Auftreten von chlororganischen Bruchstücken des Farbstoffs war zu erwarten, da, wie oben erwähnt, bereits das Hydrolysat von Gelb D ein am Aromaten gebundenes Chloratom aufweist. Bemerkenswert ist, dass bei der Zugabe von 200  $\mu$ L Peroxodisulfatlösung so gut wie keine Signale mehr feststellbar sind. Die Farbstofflösung ist nahezu vollständig abgebaut.

Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe					organ. Chlor
		0 µl	50 µl	100 µl	150 µl	200 µl	
11,9	201 Da	0	18	0	0	0	Nein
15,69	216,5 Da	0	6	11	0	0	Ja
12,51	230,5 Da	29	0	0	0	0	Ja
12,09 ; 14,55	238,5 Da	122	742	130	20	0	Ja
13,17	242 Da	98	2	0	0	0	Nein
20,23	260,5 Da	2	44	47	11	0	Ja
17,94	292,5 Da	44000	15200	924	73	2	Ja
14,86 ; 17,43	294 Da	118	135	181	103	12	Ja
21,44 ; 22,86	314,5 Da	358	17	0	0	0	Ja
16,56 ; 21,18	418 Da	0	171	6	0	0	Ja
23,15 ; 26,62	434 Da	0	8790	212	79	7	Ja
15,31 ; 28,75	462 Da	4480	80100	26500	4340	16	Ja
17,47 ; 20,15 ; 24,70 ; 27,37 ; 30,55	478 Da	0	1990	7850	289	0	Ja
17,62 ; 25,66 ; 26,57 ; 29,88	506 Da	242000	34300	1600	95	0	Ja
17,60 ; 20,25	522 Da	0	781	754	122	5	Ja
12,58	542 Da	18	0	0	0	0	Ja
21,54 ; 27,72 ; 28,50	550 Da	773	153	0	0	0	Ja
17,81 ; 22,26	586 Da	213000	96700	8130	614	2	Ja
16,77 ; 17,58 ; 20,68	602 Da	4	5700	5450	1020	47	Ja
21,50	630 Da	851	75	0	0	0	Ja

Tabelle 2.19: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung

### 2.7.6.2 LC-QTOF / APCI-negativ

Neben dem mit ESI-negativ- weist auch der APCI-negativ-Modus vergleichbar gute Empfindlichkeiten auf.

Abbildung 2.57 zeigt die Chromatogramme der Behandlung des Hydrolyсата von Gelb D mit größer werdenden Volumina an zugegebener Peroxodisulfatlösung (c = 200 g/L).



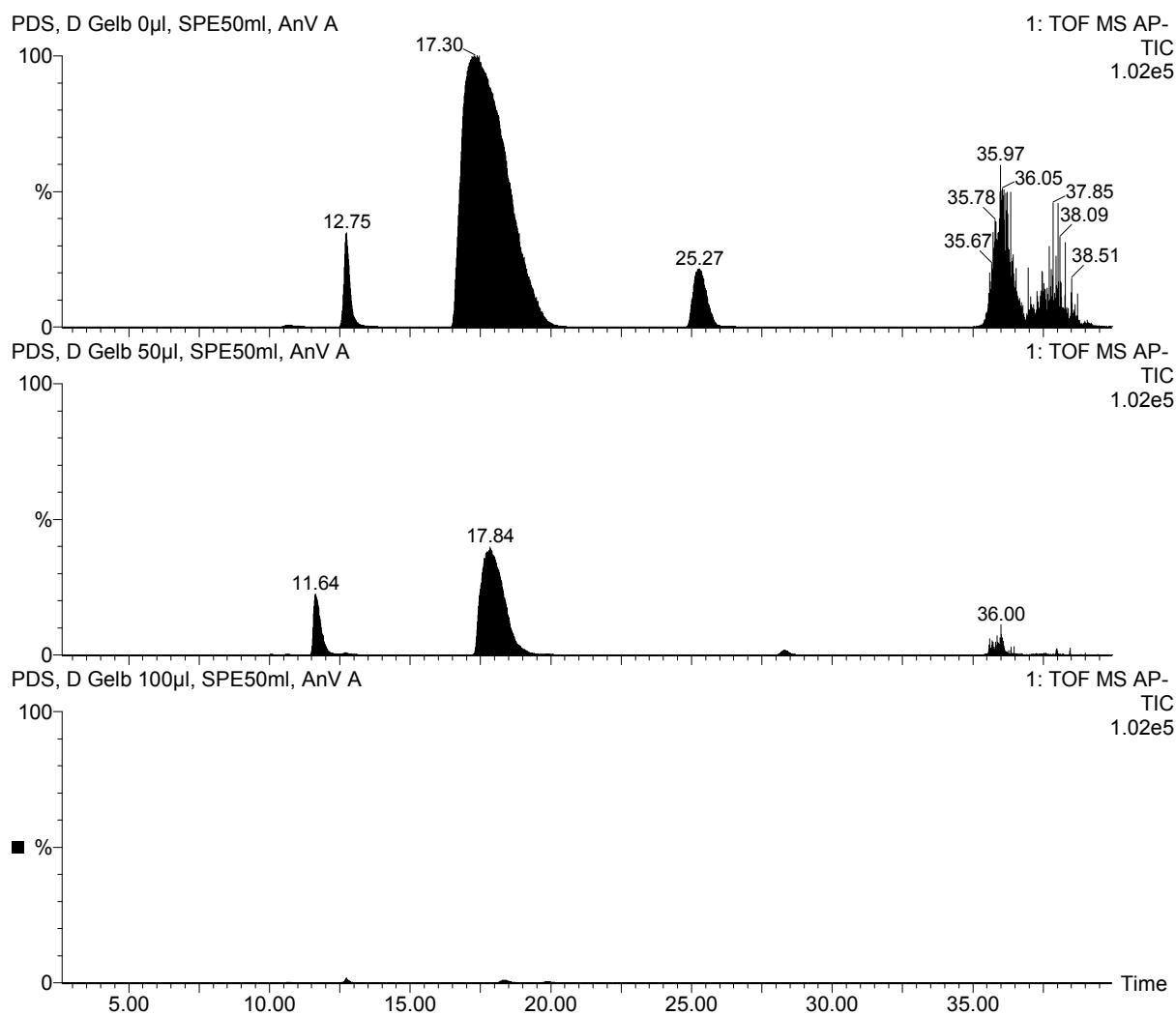
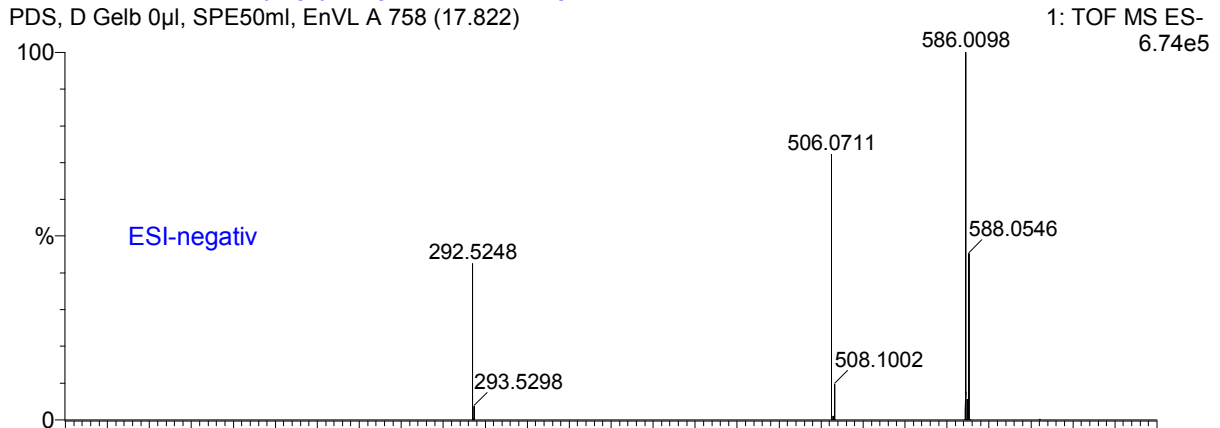


Abbildung 2.57: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-negativ-Modus; SPE Anreicherung

Ein Vergleich der Messungen macht deutlich, dass die bei entsprechenden Retentionszeiten erhaltenen Massenspektren unterschiedlich sind. In Abbildung 2.58 sind die ESI und APCI-Massenspektren (jeweils negativ Modus) von Gelb D Hydrolysat gegenübergestellt. Die Spektren zeigen, dass die Ionisierung im APCI-negativ-Modus mit einer Fragmentierung einhergeht, wohingegen bei ESI-negativ das Molekülion (586 Da und doppelt geladen 292,5 Da) neben wenigen Fragmentionen vorhanden ist. Bei Substanzen mit kleinerer Masse ist die Fragmentierung im APCI-Modus häufig geringer (Abbildung 2.59). Im gezeigten Beispiel ist neben dem Molekülpeak zusätzlich nur die Abspaltung von Wasser zu sehen, die zur Masse 224 Da führt.

**Probe vom 14mai03 (50µl), SupershereC18 4µ**

PDS, D Gelb 0µl, SPE50ml, EnVL A 758 (17.822)



PDS, D Gelb 0µl, SPE50ml, AnV A 923 (17.301)

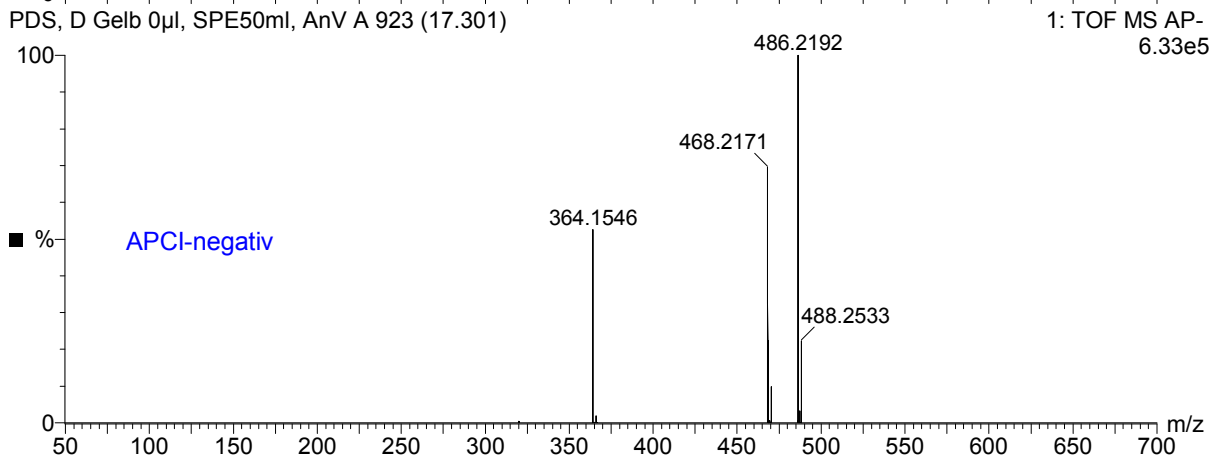


Abbildung 2.58: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysate; ESI-negativ und APCI-negativ;  $t_R = 17,3$  min

In Tabelle 2.20 sind die mit APCI-negativ gefundenen Abbauprodukte von Gelb D Hydrolysate aufgelistet. Die Anzahl der detektierten Substanzen ist im Vergleich zu ESI-negativ etwas geringer (APCI: 14 Substanzen; ESI: 20 Substanzen). Zudem sind vorwiegend Substanzen mit kleineren Massen zu sehen. Substanzen, die im Laufe der Oxidation gebildet werden, sind petrolfarben unterlegt. Ein Vergleich der Tabelle 2.19 (ESI-negativ) und Tabelle 2.20 (APCI-negativ) ergibt für einige Massen Übereinstimmungen, andere Massen können nur entweder mit ESI oder mit APCI detektiert werden.

**Probe vom 14mai03 (50µl), SupershereC18 4µ**

PDS, D Gelb 0µl, SPE50ml, EnVL A 558 (13.121)

1: TOF MS ES-366

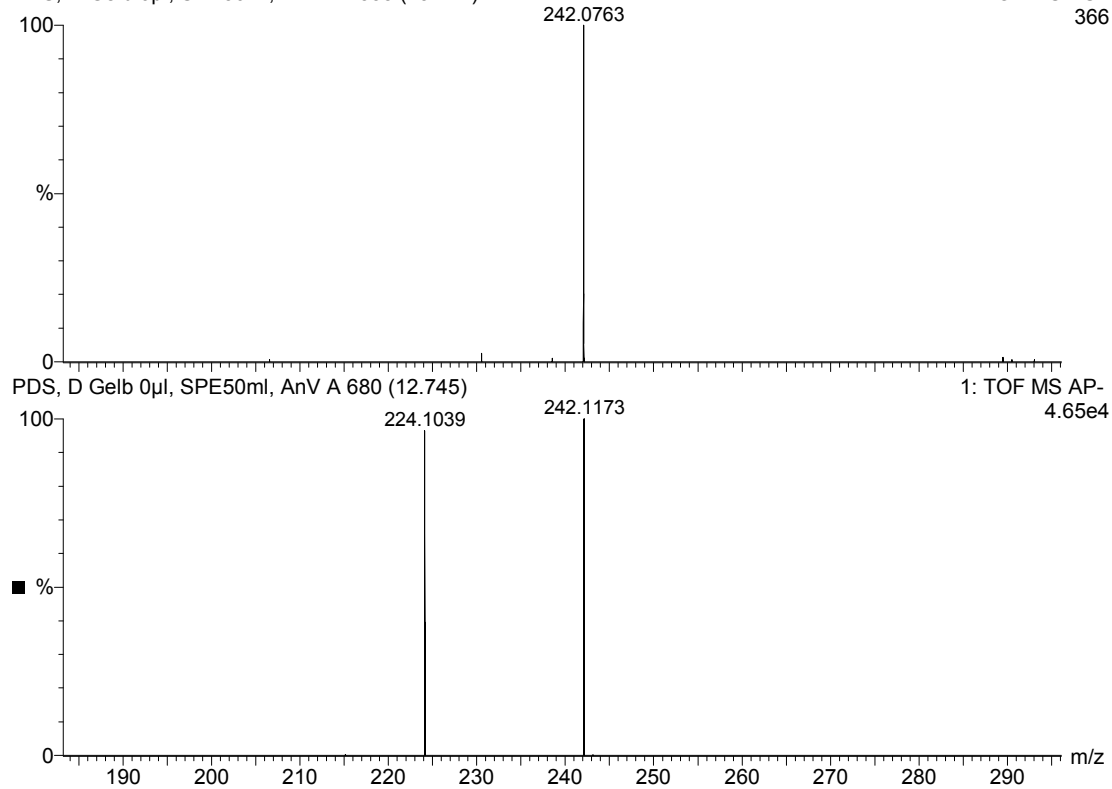


Abbildung 2.59: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ;  $t_R = 12,8 \text{ min}$

Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe					organ. Chlor
		0 µl	50 µl	100 µl	150 µl	200 µl	
11,65	183 Da	0	216	0	0	22	Nein
11,65	201 Da	0	77200	864	497	156	Nein
10,69	215 Da	3780	532	534	914	650	Nein
12,68	224 Da	44800	6860	4870	1300	1360	Nein
12,68	242 Da	46500	7600	2420	5000	3300	Nein
10,05	261 Da	0	250	47	11	0	Nein
17,94	293 Da	0	0	20	57	0	Nein
17,03 ; 28,45 ; 36,34 ; 37,57	320 Da	6080	953	14	0	0	Nein
17,51 ; 28,31 ; 36,34 ; 37,56	364 Da	517000	65600	164	0	0	Ja
17,05 ; 28,31 ; 36,32 ; 38,01	382 Da	736	2850	66	0	0	Ja
17,02 ; 36,32	391 Da	240	0	0	0	0	Nein
19,93	442 Da	0	815	1260	148	0	Nein
17,42 ; 36,02 ; 38,02	468 Da	458000	3950	0	0	0	Ja
17,25 ; 25,21 ; 35,95 ; 38,53	486 Da	776000	249000	2840	30	0	Ja

Tabelle 2.20: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-negativ-Modus; SPE Anreicherung

### 2.7.6.3 Vergleich der Ionisierungstechniken

Aus den Untersuchungen zum Abbau von Gelb D Hydrolysat mit Ozon wird ersichtlich, dass die Ionisation mit ESI-positiv und APCI-positiv nur zu unzureichenden Ergebnissen führt. Aus diesem Grund wurde auf die Vermessung der Proben in diesen Modi verzichtet. ESI-negativ und APCI-negativ zeigen zum Teil ähnliche Signalintensitäten, wobei APCI besonders bei Substanzen mit kleineren Retentionszeiten empfindlicher ist (Abbildung 2.60). Die Anzahl der gefundenen Peaks ist jedoch bei ESI-negativ am größten. Ein weiterer wichtiger Vorteil von ESI-negativ ist, dass die Massenspektren leichter auswertbar sind, da praktisch immer das Molekölion  $[M-H]^-$  zu sehen ist.

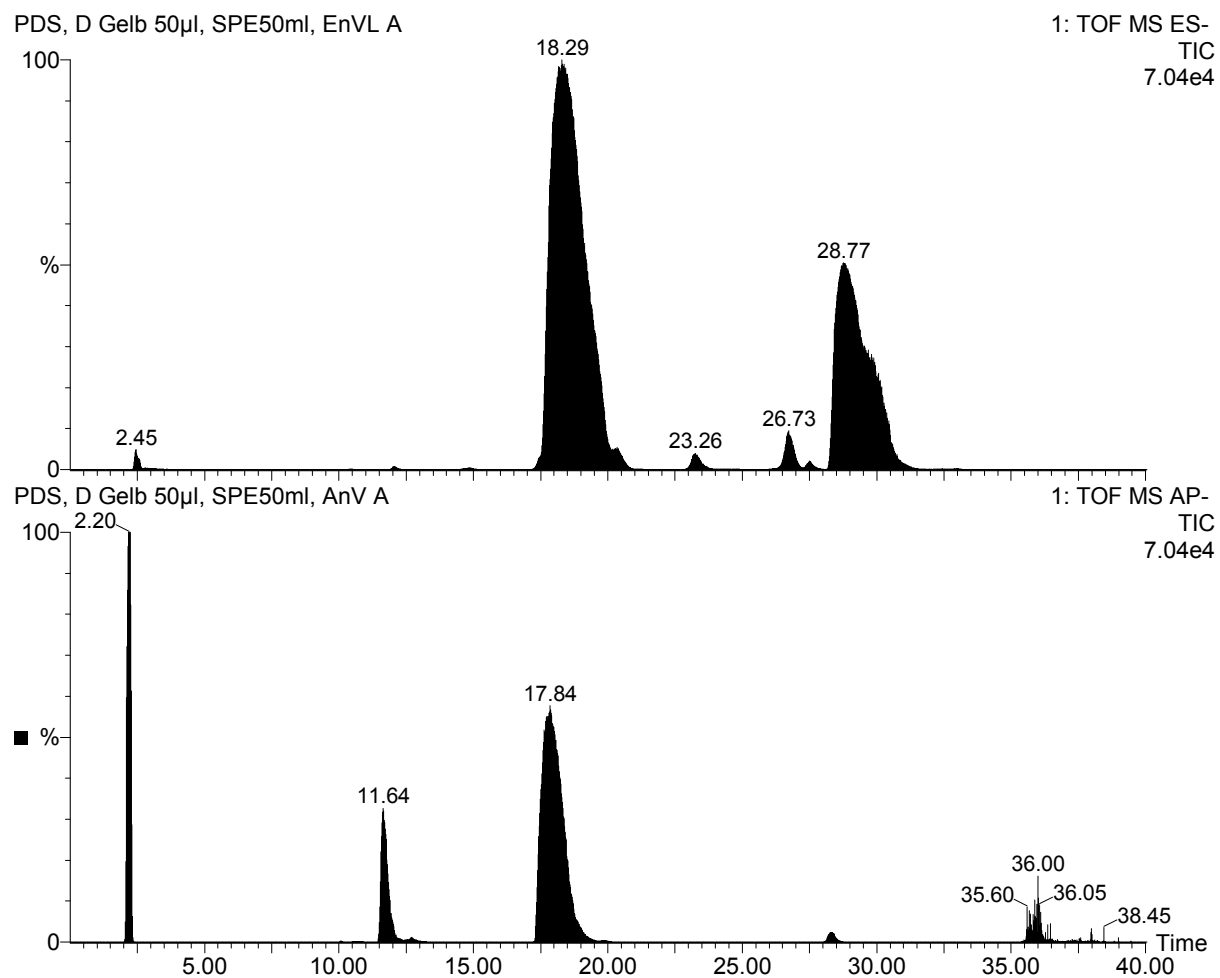


Abbildung 2.60: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach Behandlung mit 50 µL Peroxodisulfatlösung ( $c = 200 \text{ g/L}$ ); SPE-Anreicherung; Vergleich von ESI- und APCI-Ionisierung

## 2.7.6.4 Bestimmung der Präzisionsmassen

Tabelle 2.21 führt alle in Tabelle 2.20 erhaltenen Signale noch einmal auf. Jeder Wert ist in diesem Fall eine, in Bezug auf den Standard Phosphorsäure, erhaltene Präzisionsmasse. Die Zuordnung zu einer Summenformel mit den dazugehörigen theoretischen Massen, ergibt eine Abweichung zwischen Experiment und Theorie von fast in jedem Fall kleiner als 5 ppm. Die Genauigkeit der vorliegenden Messungen ist als sehr hoch einzustufen. In der Tabelle sind alle Substanzen, die sich im Laufe des oxidativen Abbaus bilden, petrolfarben unterlegt.

Präzisionsmasse [Da]	Zuordnung der Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung in ppm
201,0228	$C_8H_{10}O_4S$	201,0222	3,0
216,4905	$C_{14}H_{14}O_7N_3S_2Cl$	216,4903	1,0
230,5070	$C_{16}H_{18}N_3O_7S_2Cl$	230,5059	4,8
238,5040	$C_{16}H_{18}O_8N_3S_2Cl$	238,5034	2,6
242,0499	$C_{10}H_{13}NO_4S$	242,0487	4,9
260,5179	$C_{18}H_{22}O_9N_3S_2Cl$	260,5165	5,4
292,4975	$C_{18}H_{22}O_{11}N_3S_3Cl$	292,4974	0,4
294,0219	$C_{10}H_{14}NO_5SCl$	294,0203	5,4
314,5115	$C_{20}H_{26}O_{12}N_3S_3Cl$	314,5105	3,2
417,9938	$C_{14}H_{14}O_6N_3S_2Cl$	417,9935	0,8
433,9874	$C_{14}H_{14}O_7N_3S_2Cl$	433,9884	-2,3
462,0188	$C_{16}H_{18}N_3O_7S_2Cl$	462,0197	-1,9
478,0137	$C_{16}H_{18}O_8N_3S_2Cl$	478,0146	-1,8
506,0456	$C_{18}H_{22}O_8N_3S_2Cl$	506,0459	-0,5
522,0409	$C_{18}H_{22}O_9N_3S_2Cl$	522,0408	0,2
541,9765	$C_{16}H_{18}O_{10}N_3S_3Cl$	541,9780	2,8
550,0706	$C_{20}H_{26}O_9N_3S_2Cl$	550,0721	-2,7
586,0025	$C_{18}H_{22}O_{11}N_3S_3Cl$	586,0027	-0,3
601,9968	$C_{18}H_{22}O_{12}N_3S_3Cl$	601,9976	-1,3
630,0287	$C_{20}H_{26}O_{12}N_3S_3Cl$	630,0289	-0,3

*Tabelle 2.21: Abbauprodukte von Gelb D Hydrolysat: Präzisionsmassen, Summenformeln, Abweichungen von den theoretischen Massen in ppm; ESI-negativ-Modus*

Mit der Kenntnis einer Summenformel und gleichzeitigem Wissen um die Ausgangsstruktur der Farbstoffe ist es möglich, einigen dieser Signale eine Struktur zuzuordnen. Diese Zuordnung ist jedoch mit einer starken Unsicherheit belegt, da man für die angenommene Struktur letztendlich keinen sicheren Beweis hat.

Für eine genaue Strukturaufklärung kann man die Hilfe der NMR Spektroskopie in Anspruch nehmen. Hiermit ist eine exakte Aussage über die Position / Verknüpfung einzelner Atome im Molekül möglich. Das Hauptproblem einer solchen NMR Messung ist allerdings die benötigte Substanzmenge, die, je nach NMR-Spektrometer-Typ, bei einigen Milligramm liegen kann. Selbst nach Anreicherung mit einem SPE Verfahren, können solche Substanzmengen für Abbauprodukte nicht erreicht werden. Eine andere Möglichkeit der Substanzanreicherung stellt die präparative HPLC dar, bei der es möglich ist, durch mehrfache Durchführung von Trennläufen, Fraktionen zu sammeln und mit der Zeit zu größeren Mengen von sauber abgetrennten Substanzen zu gelangen. Durch Kooperation mit Bayer Industry Services, welche über ein sehr empfindliches NMR-Gerät verfügen, war es möglich, einige dieser aus Trennläufen gewonnenen Substanzen im  $\mu\text{g}$  Maßstab vermessen zu können. Sicher zugeordnete Daten sind in Tabelle 2.22 ersichtlich. Neben einer Präzisionsmasse kann für diese Substanzen auch eine zweifelsfreie strukturelle Aussage getroffen werden. Die NMR-Spektren der unten aufgeführten Abbauprodukte befinden sich im Anhang (Abbildungen 4.18 bis 4.22).

Masse (ES-neg) [Da]	Abbauprodukt
201,0228	
462,0188	
478,0137	
601,9968	

Tabelle 2.22: Zuordnung exakter Massen zu Strukturen anhand von NMR-Experimenten

### 2.7.6.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind im Anhang aufgeführt (siehe Kapitel 4.4).

### 2.7.6.6 Abbauschema

Auf der Grundlage der in den voranstehenden Tabellen und Graphiken enthaltenen Daten ist es möglich, ein vereinfachtes Schema des oxidativen Abbaus von Gelb D mit Peroxodisulfat zu erstellen. Der hydrolysierte Farbstoff (Masse 586) kann entweder direkt unter Abgabe des nominellen Teilchens  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3$  zu einem Produkt der Masse 462 zerfallen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass zunächst unter Verlust von  $\text{SO}_3$  ein Produkt der Masse 506 gebildet wird, das anschließend  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  verliert. Dieses Produkt der Masse 462 ist relativ stabil und in größeren Mengen vorhanden (siehe Count-Zahlen in Tabelle 2.19). Es kann entweder direkt oder nach Aufnahme eines Sauerstoffatoms (Masse 478) unter Abgabe des Teilchens  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  zu den Produkten mit der Masse 418 respektive Masse 434 zerfallen. Darüber hinaus ist keine genaue Aussage über den weiteren Zerfallsweg mehr möglich. Bis auf das Produkt mit der Masse 201 konnten keine strukturellen Zuordnungen mehr getroffen werden. Der Abbauweg zu diesem Intermediat ist über mehrere Schritte denkbar.

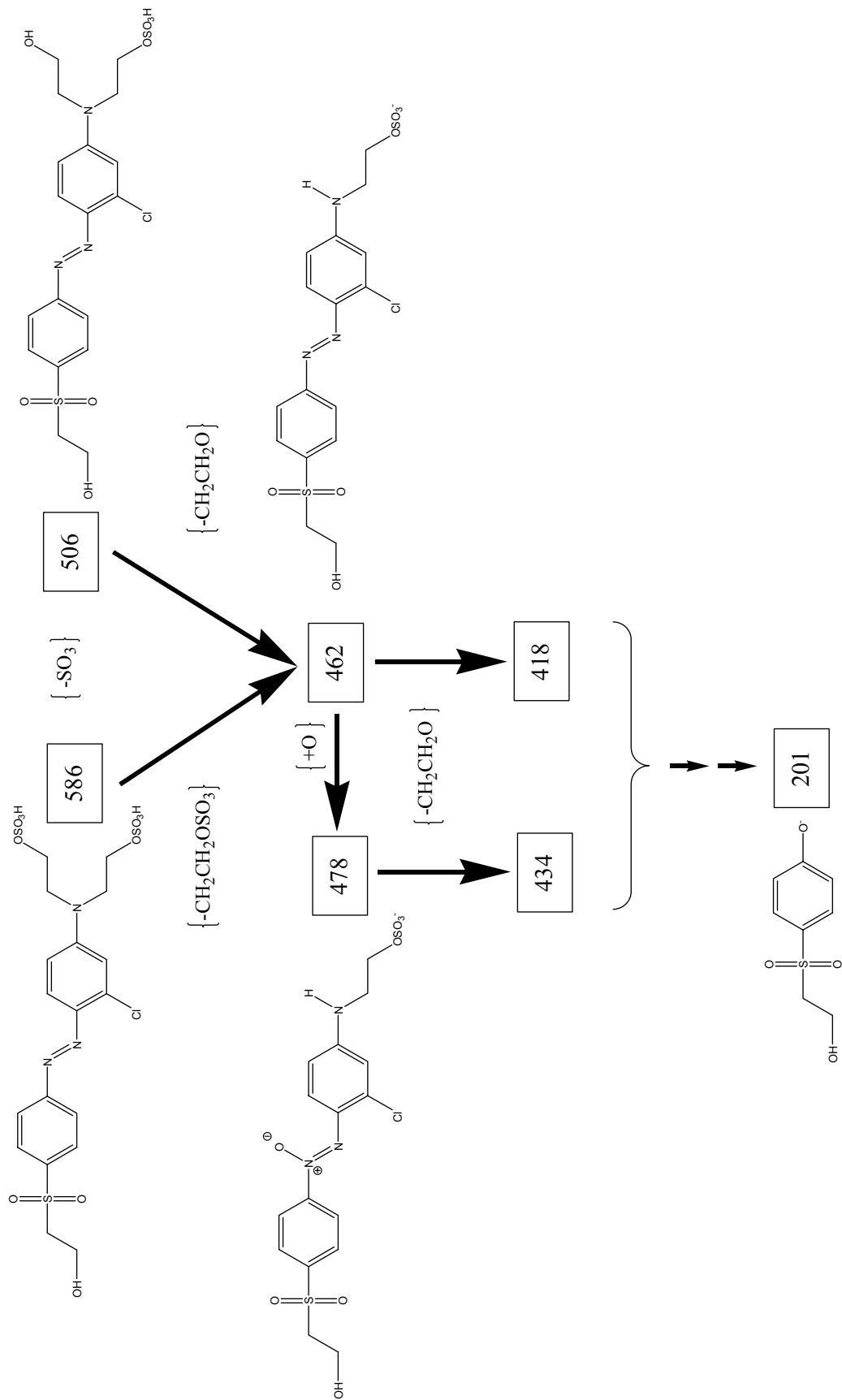


Abbildung 2.61: Abbauschema von Gelb D Hydrolysat mit Peroxodisulfat



## 2.8 Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel

Neben großen Mengen an Farbstoffhydrolysaten, sind in den Abwässern der Textilindustrie auch beträchtliche Mengen an Textilhilfsmitteln enthalten. Im weitesten Sinne gilt die Bezeichnung Textilhilfsmittel für solche Chemikalien, die bei sämtlichen textilen Prozessen benötigt werden, und zwar von der Gewinnung bzw. Herstellung der Textilfasern über deren Verarbeitung und Veredlung bis zur Konfektionierung sowie der Fertigwarenpflege (z.B. Chemische Reinigung). Textilhilfsmittel erleichtern oder ermöglichen die Durchführung dieser Prozesse und helfen dabei, Schäden an den Textilien zu vermeiden oder zu vermindern und ihren Gebrauchswert (z. B. durch eine Pflegeleicht-Ausrüstung) zu erhöhen. Hilfsmittel, die beim Färbeprozess ihre Verwendung finden, sind beispielsweise Verdicker, Komplexbildner, Entschäumer oder Lauffaltenverhinderer. In Absprache mit der Fa. Cognis wurde eine Zusammenstellung von repräsentativen Textilhilfsstoffen für das KKV-Verfahren, das Ausziehverfahren, sowie den Druckereiprozess erarbeitet (siehe Tabelle 2.23).

Verwendung	Handelsname	Struktureinheit
Netzmittel	Arbyl® SFR <sup>1)2)</sup>	Organische Phosphorverbindung
Komplexbildner	Securon® 540 / Locanit® S <sup>1)2)3)</sup>	Phosphonsäure / Polyacrylat
Lauffaltenverhinderer	Breviol® PAM-N <sup>2)</sup>	Acrylcopolymer
Verdicker, Alginat	Lamalgin® GS-5 <sup>3)</sup>	Natriumalginat
Entschäumer	Foamaster® 5574 <sup>3)</sup>	$\alpha$ -Olefin
Verhinderung anbluten Weißfond	Lamestrip® CO <sup>3)</sup>	Polyvinylpyrrolidon

1) KKV-Verfahren 2) Ausziehverfahren 3) Druckereiverfahren

*Tabelle 2.23: Gruppen verwendeter Textilhilfsmittel der Firma Cognis*

Zusammen mit der Fa. Cognis und Herrn Prof. Dr. Marzinkowski wurde eine Prozesskalkulation für die KKV-Färbung, das Ausziehverfahren sowie die Reaktivdruckerei erarbeitet, aus der sich die Konzentrationen der einzelnen Textilhilfsmittel in einem Abwasser ergaben (Tabelle 2.24).

<b>Handelsname</b>	<b>Konzentration</b>
<b>Arbyl® SFR</b>	<b>1 g/L</b>
<b>Securon® 540 / Locanit® S</b>	<b>1 g/L</b>
<b>Breviol® PAM-N</b>	<b>2 g/L</b>
<b>Lamalgin® GS-5</b>	<b>1 g/L</b>
<b>Foamaster® 5574</b>	<b>1 g/L</b>
<b>Lamestrip® CO</b>	<b>0,5 g/L</b>

*Tabelle 2.24: Zu erwartende Konzentrationen der Textilhilfsmittel in realen Abwässern der Textilindustrie*

Zur Erleichterung der Analytik wurden die Textilhilfsmittel zunächst einzeln und ohne Zugabe von Farbstoffen betrachtet.

### **2.8.1 Behandlung der Textilhilfsmittel**

Um die Textilhilfsmittel mit den Farbstoffen vergleichen zu können, müssen sie den gleichen Prozeduren unterzogen werden:

#### Hydrolyse:

Eine Tabelle 2.24 entsprechende Menge des Textilhilfsmittels wurde mit Natronlauge auf pH 12 gestellt und anschließend in einem Mikrowellenofen für die Dauer von zwei Stunden auf 80 °C erhitzt.

#### Oxidation:

Das erhaltene Hydrolysat wurde mit unterschiedlichen Mengen an Natriumperoxodisulfatlösung ( $c = 200 \text{ g/L}$ ) versetzt und für eine halbe Stunde in der Mikrowelle auf 100 °C erhitzt. Die erhaltenen Oxidationsprodukte waren entweder wasserklar oder wiesen eine schwache Gelbfärbung auf.

Um Hydrolysereaktionen oder einen oxidativen Abbau feststellen zu können, wurden stets drei Lösungen (wässrige Lösung, Hydrolysat und oxidiertes Hydrolysat) der Analytik unterzogen.

## **2.8.2 Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel mittels**

### **Massenspektroskopie**

Zu Beginn der Untersuchungen wurden das unbehandelte Textilhilfsmittel, das Hydrolysat und das oxidierte Textilhilfsmittel in Form ihrer wässrigen Lösungen mittels einer Spritzenpumpe direkt in das Massenspektrometer injiziert und dort mit den zur Verfügung stehenden Methoden (ESI positiv/negativ sowie APCI positiv/negativ) analysiert. Bis auf die Vermessung von Arbyl® SFR wurden nur unzureichende Ergebnisse erzielt. Die zumeist polymeren Textilhilfsmittel lassen sich nicht oder nur sehr schlecht ionisieren und stehen somit massenspektrometrischen Messungen nicht zur Verfügung. Auch die Annahme, dass bei der Oxidation kleinere und somit besser erfassbare Bruchstücke entstehen, konnte durch diese Untersuchungen nicht gestützt werden. Lediglich die organische Phosphorverbindung Arbyl® SFR ließ sich massenspektrometrisch untersuchen. Da es sich hierbei nicht um ein Polymer, sondern um die Substanzen Tributoxyethylphosphat und einen ethoxylierten Isodecylalkohol handelt, verläuft die Ionisierung in Ansätzen besser. Abschließend bleibt festzustellen, dass die Massenspektrometrie, wie sie der BU-Wuppertal zur Verfügung stand, keine Analysenmethode bei der Untersuchung der Textilhilfsmittel sein kann.

## **2.8.3 Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel mittels NMR**

Es wurden von allen ausgewählten textilen Hilfsmitteln (Tabelle 2.24) wässrige Proben, Hydrolysate und oxidierte Lösungen hergestellt und mit einem Bruker 400 MHz NMR Gerät untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, eine qualitative Aussage über mögliche Veränderungen während der Hydrolyse oder der Oxidation zu treffen. Die untersuchte wässrige Lösung diente hierbei als Referenz (Tabelle 2.25).

<b>Textilhilfsmittel</b>	<b>Veränderung nach Hydrolyse</b>	<b>Veränderung nach Oxidation</b>
Arbyl® SFR	Ja	Ja
Securon® 540	Nein	Ja
Breviol® PAM-N	Nein	Ja
Lamalgin® GS-5	Ja	Ja
Foamaster® 5574	Ja	Ja
Lamestrip® CO	Nein	Ja
Locanit® S	Nein	Ja

*Tabelle 2.25: Veränderung der Textilhilfsstoffe nach Hydrolyse oder Oxidation; Kontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR*

Bei den reinen Polymeren ergeben sich durch Hydrolyse keine sichtbaren Veränderungen im NMR-Spektrum. Einzig das Alginat verändert nach NMR-Befunden seine strukturelle Zusammensetzung unter den gewählten Hydrolysebedingungen (pH 12; 2 Stunden bei 80 °C). Interessant sind dagegen die Ergebnisse der NMR Untersuchungen aller oxidierten Proben; die erhaltenen NMR Spektren unterscheiden sich zum Teil gravierend von denen der wässrigen Proben oder Hydrolysate. Offensichtlich ist Peroxodisulfat in der Lage die Hilfsmittel wirkungsvoll zu zerstören. Dieses ist am Beispiel von Lamestrip® CO in Abbildung 2.62 dargestellt.

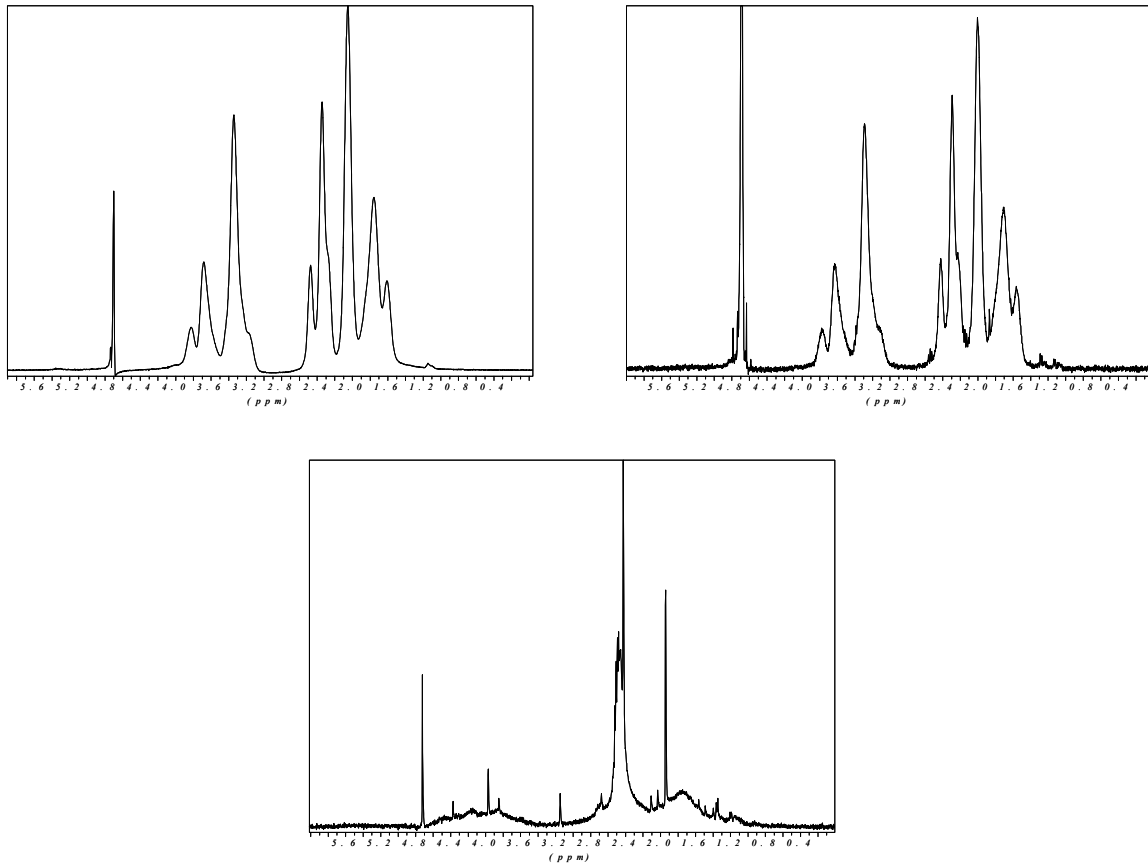


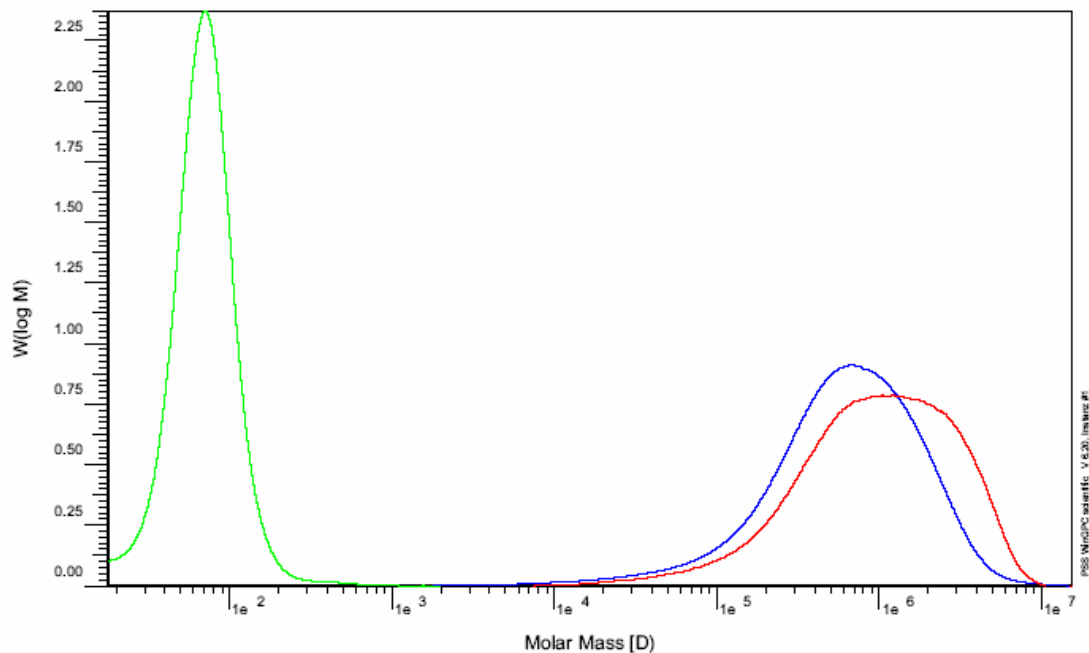
Abbildung 2.62:  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen von Lamestrip® CO (wässrige Probe oben links; hydrolysierte Probe oben rechts; oxidierte Probe unten mittig)

## 2.8.4 Untersuchung ausgewählter Textilhilfsmittel mittels GPC

Für die Untersuchung der Molekularmasse bzw. des Molekularmassenbereichs der Textilhilfsmittel in wässriger Lösung, nach Hydrolyse und nach Oxidation wurde die wässrige Gelpermeationschromatographie (GPC) eingesetzt. Die chemische Umwandlung der Textilhilfsmittel durch eine Hydrolyse- oder Oxidationsreaktion sollte auf diese Weise erfasst werden.

Dazu wurden wässrige Lösungen, Hydrolysate und oxidierte Proben nach obigem Standardverfahren von den Polymersubstanzen Breviol® PAM-N, Locanit® S, Lamestrip® CO und Lamalgin® GS-5 hergestellt (Konzentrationsverhältnisse (siehe Tabelle 2.24)). Diese Proben wurden sowohl an die Fa. Cognis als auch Bayer Industrial Services geliefert, welche unabhängig voneinander übereinstimmende Ergebnisse

vorlegten. Wie schon die NMR Experimente gezeigt haben, liegen entweder keine oder nur unbedeutende Unterschiede in der Molekularmasse zwischen den wässrigen Lösungen und den hydrolysierten Proben vor. Die oxidierten Substanzen unterscheiden sich dagegen deutlich von ihrem Ausgangsmaterial. Nachzuweisen sind Bruchstücke der ursprünglichen Hilfsmittel, deren Molekularmasse um mehrere Größenordnungen kleiner ist.



*Abbildung 2.63: Wässriger GPC-Lauf von Breviol® PAM-N (wässrige Lösung, nach Hydrolyse und nach Oxidation)*

Abbildung 2.63 verdeutlicht am Beispiel von Breviol® PAM-N wie sich nach der oxidativen Behandlung mit Peroxodisulfat die Molekülmassenverteilung verändert hat. Die rote und die blaue Kurve stellen jeweils die wässrige Lösung bzw. das Hydrolysat des Textilhilfsmittels dar. Der Unterschied in der Molekülmassenverteilung ist hier nur gering. Die grüne Kurve stellt das Textilhilfsmittel nach einer oxidativen Behandlung mit Peroxodisulfat dar. Die mittlere Molekülmasse der Abbauprodukte hat demzufolge um vier Größenordnungen abgenommen. Die anderen Textilhilfsmittel verhalten sich ähnlich.

## **2.8.5 Oxidativer Abbau von Textilhilfsmitteln zusammen mit den Farbstoffhydrolysaten**

Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, lassen sich die zur Verfügung stehenden Textilhilfsstoffe oxidativ gut abbauen. Weitere Untersuchungen müssen nun auf die Fragestellung abzielen, ob eine komplexe Mischung aus Textilhilfsstoffen zusammen mit Farbstoffhydrolysaten gleich gut oder schlechter als die reinen Farbstoffhydrolysate abgebaut wird. Tabelle 2.17 weist die Mengen an Peroxodisulfat auf, die bei jedem einzelnen Farbstoff für eine Entfärbung gemäß Anhang 38 der AbwV. notwendig sind. Durch Zusatz der in Tabelle 2.24 angegebenen Mengen an Textilhilfsmitteln zu den Farbstoffhydrolysaten und anschließender Oxidation, kann letztlich über die Restfarbigkeit eine Aussage über die Abbaueffizienz getroffen werden.

Für kein Farbstoffhydrolysat reichen bei Zusatz der Textilhilfsmittel die in Tabelle 2.17 angegebenen Mengen an Oxidationsmittel aus, um eine Restfarbigkeit gemäß den Anforderungen des Anhangs 38 zu erzielen. Die für das reine Farbstoffhydrolysat verwendeten Mengen an Peroxodisulfat dürften nach Zusatz der Textilhilfsmittel zum Teil um ein Vielfaches (bis Faktor 10) überschritten werden.

## **2.8.6 Fazit aus den Untersuchungen der Textilhilfsmittel**

Die Untersuchungen von ausgewählten Textilhilfsmitteln haben ergeben, dass eine Analytik mittels MS oder LC-MS wenig geeignet ist, da die Moleküle nur schwer ionisierbar sind. Für die meisten der untersuchten Textilhilfsmittel lassen sich mit dieser Technik ebenfalls keine Aussagen über die Produkte der ablaufenden Abbaureaktionen treffen.

NMR Experimente können Hinweise auf stattfindende Reaktionen liefern, diese sind allerdings von qualitativer Art. Um eine Aussage über die Verteilung der Molekularmassen zu erhalten, sollten GPC Experimente herangezogen werden.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass die meisten Textilhilfsmittel keine Reaktion unter den gewählten Hydrolysebedingungen erfahren, bei Zugabe des Oxidationsmittels Peroxodisulfat werden die untersuchten Textilhilfsmittel schnell und effizient abgebaut. Daraus folgt, dass die für den Abbau des Textilhilfsmittels verbrauchte Menge an

Oxidationsmittel, dem Abbau der Farbstoffmoleküle nicht mehr zur Verfügung steht. Ein Mehreinsatz an Oxidationsmittel, der bis zehnmal höher liegen kann als beim reinen Farbstoffhydrolysat, ist somit für einen Abbau gemäß Anhang 38 der AbwV. unumgänglich.



### 3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Abbau von ausgewählten Reaktivfarbstoffen mit Ozon und Peroxodisulfat. In Absprache mit der Firma DyStar wurde die Auswahl der Reaktivfarbstoffe nach typischen (repräsentativen) Chromophoren und Ankergruppen getroffen. Die Farbstoffe wurden zu Beginn des Projektes zum einen in Form der Handelsware mit genauer Angabe der Zusatzmittel zur Verfügung gestellt, zum anderen als weitgehend gereinigte (durch Dialyse entsalzte) Substanzen. Mit Hilfe von strukturanalytischen Methoden ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) wurden die Hauptkomponenten charakterisiert. Die Anwendung konzentrationsanalytischer Methoden (GC-MS, LC-MS) diente in erster Linie der Untersuchung auf produktionsbedingte Nebenbestandteile mit unerwünschter Persistenz (aromatische Halogenverbindungen). Mit vier Farbstoffen, die im nachfolgenden Text als Marine C, Gelb D, Blau E und Rot F bezeichnet werden, wurden umfangreiche Untersuchungen zum oxidativen Abbau und den dabei gebildeten Zwischen- und Endprodukten durchgeführt.

Da die Farbstoffe nach dem Färbeprozess im Abwasser als Hydrolysate vorliegen, wurden zunächst Hydrolysevorschriften ausgearbeitet. Ziel war es, in Anlehnung an den Färbeprozess die reaktiven Ankergruppen ohne Veränderung bzw. Zerstörung des chromophoren Systems schonend der Hydrolyse zu unterwerfen. Mit der RP-Chromatographie bzw. der Ionenpaarchromatographie und der UV-VIS-Diodenarray-Detektion konnten die Hauptkomponenten der Hydrolysate quantifiziert werden. Die Nachweisgrenzen für die oben genannten Farbstoffe liegen bei ca.  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  (entspricht  $1,7 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  für Gelb D Hydrolysat) ohne Anreicherung. Zur Kopplung der LC-Chromatographie mit der Massenspektrometrie (in Form der LC-QTOF) wurden ESI- und APCI-Interfaces eingesetzt. Die größten Nachweisempfindlichkeiten (TIC) waren im ESI-negativ und APCI-negativ-Modus zu beobachten.

Zur Untersuchung der Abbauprodukte nach oxidativer Behandlung der Hydrolysate wurden u. a. die Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion bzw. massenspektrometrischer Detektion sowie die Kapillarelektrophorese (CE) mit indirekter UV-Detektion eingesetzt. Da die zahlreichen Zwischenprodukte nur in kleinen stationären Konzentrationen vorliegen, wurde zum besseren Nachweis ein SPE-Anreicherungsverfahren vorangestellt, durch das eine Fraktionierung in mittelpolare und polare

Abbauprodukte vorgenommen wurde. Die mittelpolaren Substanzen ließen sich mit den oben genannten Methoden der RP-HPLC-MS im ESI-negativ- bzw. APCI-negativ-Modus mit guter Empfindlichkeit bestimmen. Die Fraktion der polaren Produkte, die überwiegend aus kleinen organischen und anorganischen Anionen besteht, wurde dagegen mit der Ionenchromatographie und der CE nachgewiesen und quantifiziert. Auf der Grundlage von Präzisionsmassen, die in den meisten Fällen mit Abweichungen  $\leq 5$  ppm vom theoretischen Wert bestimmt wurden (W-Modus, interner Standard), konnten in Verbindung mit Plausibilitätsbetrachtungen Strukturvorschläge gemacht werden. Diese wurden zum Teil durch NMR-Untersuchungen ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) von isolierten Abbauprodukten (präparative HPLC) abgesichert.

Bei den kinetischen Untersuchungen wurde das Verschwinden der Farbstoffhydrolysate in Abhängigkeit von der Zeit (Ozon) bzw. der zugesetzten Menge des Oxidationsmittels (Peroxodisulfat) bestimmt (DAD- und TIC-Messungen). Die Behandlung mit Ozon erfolgte in einem Blasensäulenreaktor, in dem nach einer Äquilibrierungsphase eine konstante Ozonkonzentration angenommen werden konnte. Bei der Auftragung von  $\ln([\text{Hydrolysat}]_t/[\text{Hydrolysat}]_0)$  gegen die Zeit ergeben sich Geraden, deren Steigung den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung  $k'$  entsprechen. Damit liegen Hinweise vor, dass die Konzentrationen der abbauenden Spezies ( $\text{O}_3$  und/oder OH-Radikale) während der Reaktion konstant bleiben. Unter Verwendung der Henry-Konstanten lässt sich für Ozon die Gleichgewichtskonzentration in der Reaktionslösung berechnen, aus der in Verbindung mit  $k'$  schließlich die bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{Hydrolysat}+\text{Ozon}}$  erhalten werden. Der für Gelb D Hydrolysat berechnete Wert  $k_{\text{Gelb D}+\text{Ozon}} = 2,6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  stimmt gut mit Literaturdaten für strukturverwandte Verbindungen überein. Im Unterschied dazu gestalten sich die kinetischen Untersuchungen zum Abbau mit Peroxodisulfat schwierig, da das Oxidationsmittel in der Hitze innerhalb weniger Minuten abreagiert und der Versuchsaufbau ein schnelles Stoppen der Reaktion nicht zulässt.

Die Tatsache, dass sowohl der Abbau der Hydrolysate mit Ozon als auch mit Peroxodisulfat nur zu kleinen stationären Konzentrationen an Zwischenprodukten führt, deutet auf ähnliche Reaktivitäten hin. Nur in Ausnahmefällen wurde beobachtet, dass die Weiterreaktion eines Intermediates gegenüber dem Hydrolysatabbau langsamer war.

Der Verlauf der Oxidation der Farbstoffhydrolysate wurde mit den oben genannten strukturanalytischen Methoden untersucht. Da die Standardpotentiale von Ozon und Peroxodisulfat (abhängig vom pH-Wert der Lösung) ausreichend groß sind, um Chlorid zu Chlor zu oxidieren, war zu Beginn dieser Arbeiten die Frage zu klären, ob und inwieweit die Oxidation in Anwesenheit von Chlorid (ist in praktisch allen Farbbädern bzw. Waschwässern enthalten) zu einer Sekundärbelastung mit chloraromatischen Verbindungen führt. Dazu wurde 1-Naphthol als Modellsubstanz eingesetzt. Während mit Ozon im untersuchten pH-Bereich (pH 2 bis 11) neben den Produkten der Oxidation keine chlororganischen Verbindungen nachweisbar waren (GC-MS-Messungen nach Flüssig-Extraktion), wurden mit Peroxodisulfat im sauren (pH 2) in großer Konzentration Chloraromaten gefunden. Im Alkalischen dagegen waren wie im Falle von Ozon keine chlorierten Verbindungen nachzuweisen. Aus diesem Grunde wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen mit Peroxodisulfat auf eine strenge pH-Kontrolle geachtet. Mit Ausnahme des Hydrolysats von Gelb D, das als Chlorverbindung in die Oxidation eingesetzt wurde, ließ sich bei keinem anderen ein chlorhaltiges Intermediat beobachten. Die auf MS- und NMR-Daten beruhenden Strukturen der Zwischenprodukte ermöglichen im Hinblick auf die Abbauege folgende Verallgemeinerungen:

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

Überraschenderweise ergab sich bezüglich der Produktmuster beider Oxidationsverfahren eine weitreichende Übereinstimmung. Dies führt zu der Annahme, dass der Abbau von einer gemeinsamen Spezies kontrolliert wird. Im alkalischen Medium ist sowohl von Ozon als auch von Peroxodisulfat bekannt, dass OH-Radikale gebildet werden. Die außerordentliche große Reaktivität dieser auch gegenüber Aromaten macht eine Überlagerung anderer Reaktionen zumindest wahrscheinlich.

Parallel zu den kinetischen Untersuchungen, die auf dem Abklingverhalten der Hydrolysate beruhen, wurde die Änderung der Durchsichtsfarbzahlen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer (Ozon) bzw. der Menge des Oxidationsmittels (Peroxodisulfat) bestimmt. Bei allen Farbstoffen wurde eine exponentielle Abnahme der Farbzahlen bis

unter die im Anhang 38 geforderten Grenzwerte [ $7 \text{ m}^{-1}$  ( $\lambda = 436 \text{ nm}$ ),  $5 \text{ m}^{-1}$  ( $\lambda = 525 \text{ nm}$ ) und  $3 \text{ m}^{-1}$  ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ )] gefunden. In den behandelten Lösungen lassen sich im Bereich dieser Grenzwerte die Hydrolysate nicht mehr nachweisen, was einem vollständigen Abbau entspricht. Die gebildeten mittelpolaren Intermediate sind ebenfalls nicht mehr detektierbar. Es liegen hauptsächlich sehr polare niedermolekulare Produkte (zum Teil Mineralisierungsprodukte wie Sulfat, Nitrat oder Chlorid) vor. Im direkten Vergleich der Farbzahlen ergibt sich eine schnellere Abnahme bei blau und rot gegenüber gelb. Dies steht im Einklang mit der leicht gelblichen Farbe der Lösungen am Ende der Behandlung mit überschüssigen Ozon bzw. Peroxodisulfat.

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

Bei Anwesenheit von Färbe- und Druckhilfsmitteln in den in der Praxis üblichen Konzentrationen ist zu beobachten, dass die Oxidation der Farbstoffe verlangsamt wird. Dieses Ergebnis lässt sich damit erklären, dass ein Teil der Textilhilfsmittel ebenfalls mit dem Oxidationsmittel reagiert.

Reaktivfarbstoffe sind auch heute noch die bedeutendste Farbstoffklasse in der Textilfärberei, da der Anteil an Baumwolltextilien in den letzten Jahren in Deutschland gleich bleibend hoch ist. Farbstoffhydrolysate beeinträchtigen die ansonsten guten Nassechtheiten der Reaktivfärbung. Sie müssen daher in einem aufwändigen Waschprozess ausgewaschen werden, was mit einem hohen Wasser-, Energie- und Zeitbedarf verbunden ist. Die Farbigekeit des Abwassers steht einem Recycling und auch einer ungehinderten Einleitung der Abwässer in die Kanalisation im Wege. Sind die Abwässer jedoch ausreichend entfärbt, kann eine prozessnahe Wiederverwendung bei den Waschprozessen in der Textilveredlung ermöglicht werden. Bei dieser Form der Wasserkreislaufschließung kann der zur Entfärbung notwendige Aufwand an chemischen Stoffen, Energie und Zeit wenigstens teilweise zurückgeholt werden.

Am Praxisbeispiel der Ozonung wurde gezeigt, dass bei der Entfärbung eines Waschbades, das eine Farbigekeit gemessen als gewichtete Durchsichtsfarbzahl  $DFZ = 150 \text{ m}^{-1}$  aufweist,

für eine mehr als 90 %ige Entfärbung eine spezifische Ozondosis von  $1,5 \text{ (g}_{\text{Ozon}} \cdot \text{m}^{-3}) / \Delta \text{DFZ}$  erforderlich ist, die ca.  $200 \text{ g}_{\text{Ozon}} \cdot \text{m}^{-3}$  Abwasser entspricht. Die Ozon-Kosten betragen in diesem Fall  $0,13 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ . Der Energiebedarf ist mit  $0,08 \text{ €}$  Kosten verbunden. Und unter Berücksichtigung der Abschreibung der Investitionen ergeben sich Gesamtkosten von  $0,80 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$  [Wedeco, 2004].

Die Ozonung muss nicht am abgekühlten Abwasser erfolgen. Praxisbeispiele machen deutlich, dass eine höhere Badtemperatur ( $65 \text{ °C}$ ) mit einer Beschleunigung der Entfärbezeit von ca. 30 % einhergeht. Die Ozonbehandlung kann daher zeitnah durchgeführt werden, ein längeres und damit nicht unkritisches Zwischenspeichern des Recyclingwassers ist nicht erforderlich und die im Abwasser enthaltene Wärmeenergie kann auch in den Waschprozess zurückgeführt werden.

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

## 4 Anhang

### 4.1 Marine C

#### 4.1.1 Entfärbung mit Ozon

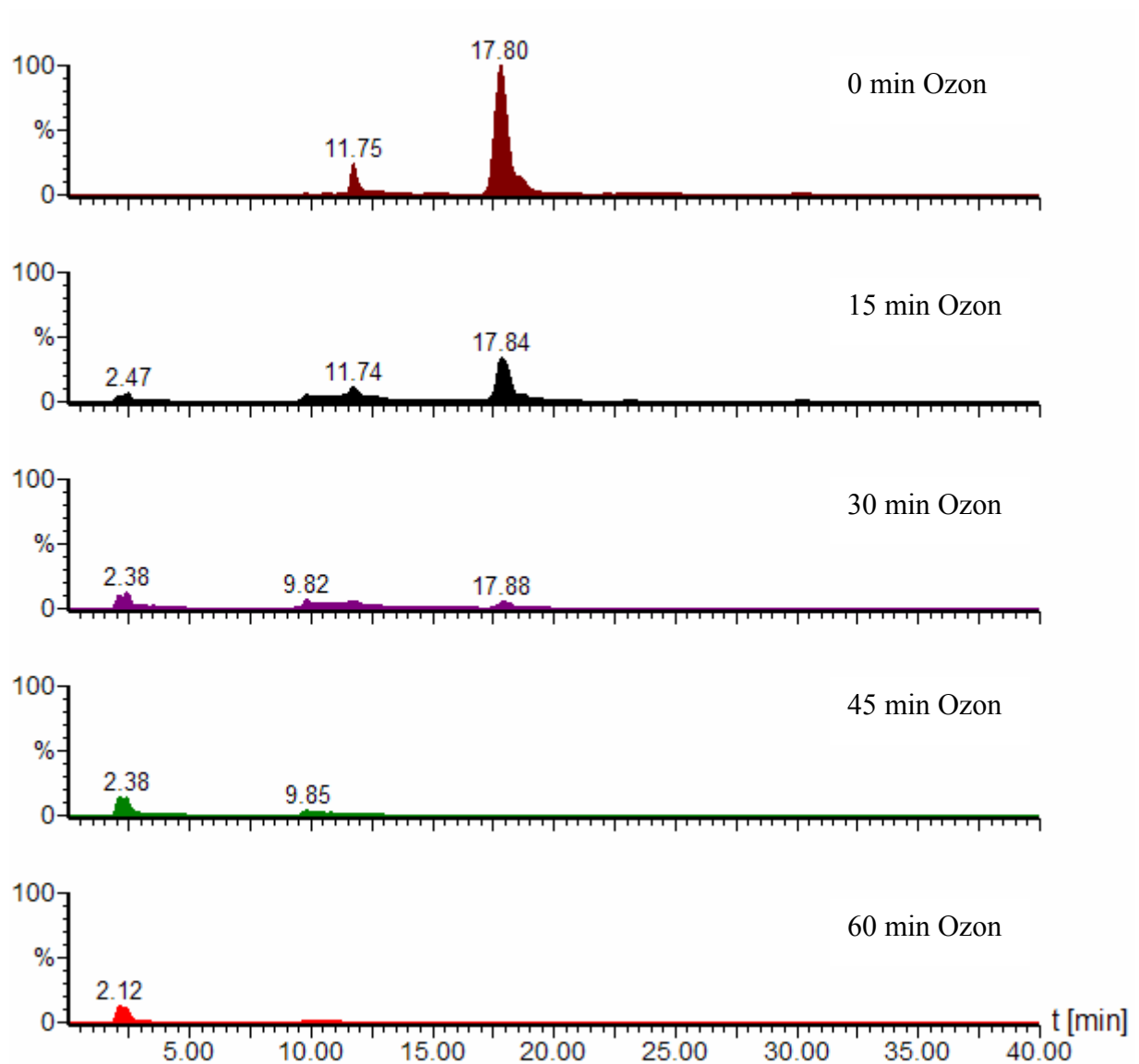


Abbildung 4.1: Chromatogramme der hydrolysierten Lösung von Marine C mit zunehmender Ozonisierungsdauer (TIC-DAD), ohne Anreicherung

## Marine C ESI-negativ

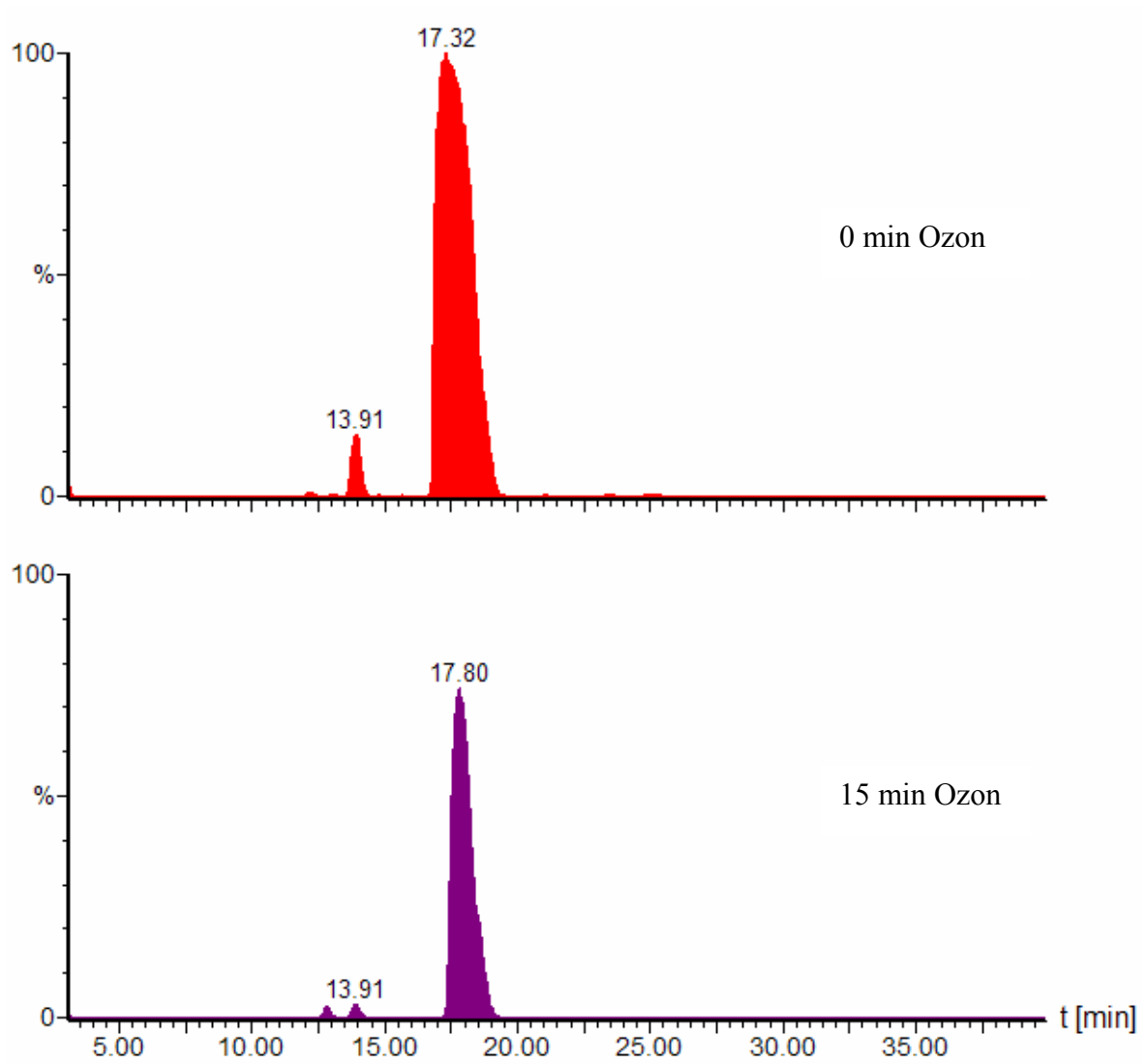


Abbildung 4.2: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

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

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



### Marine C APCI-negativ

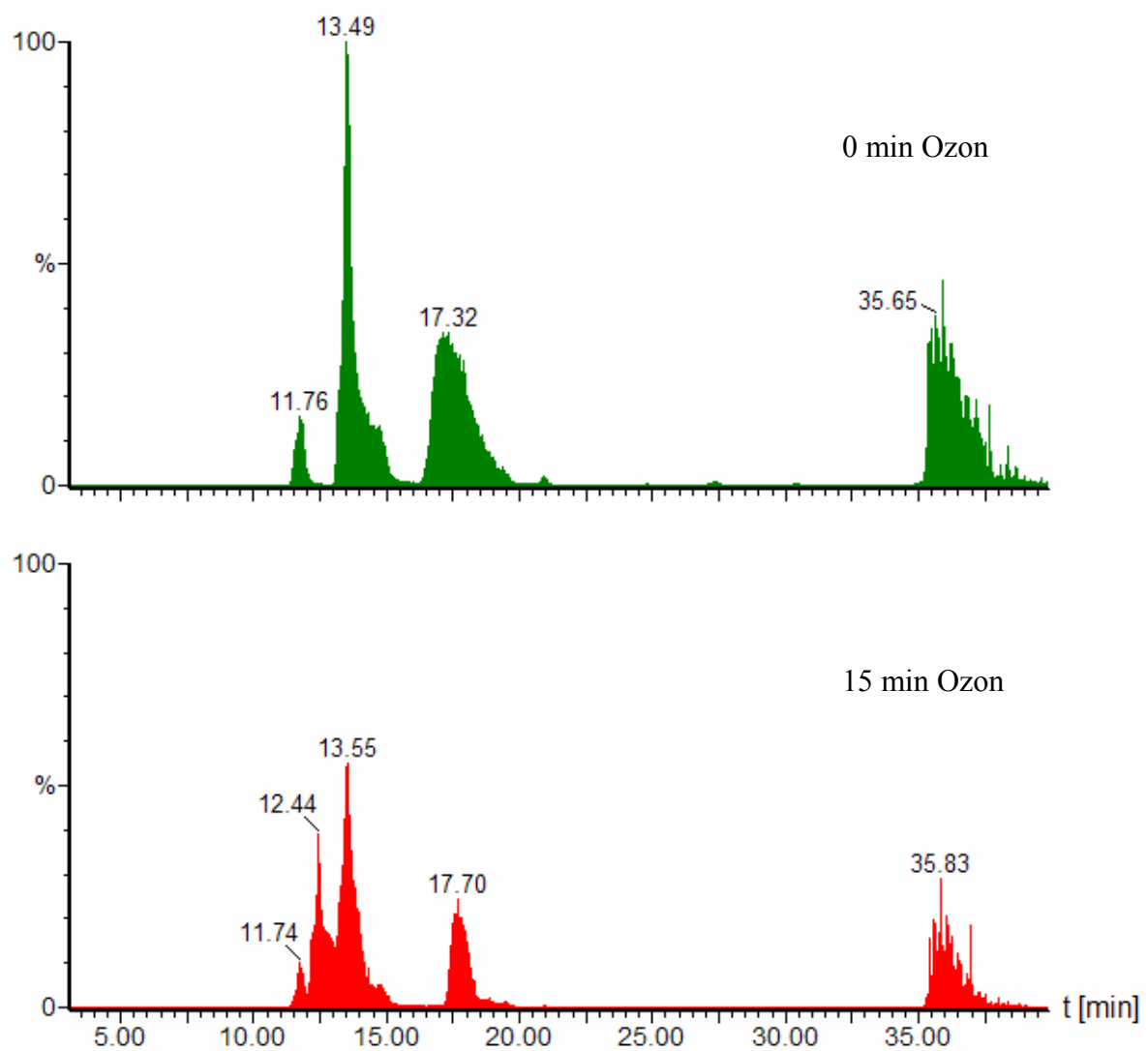


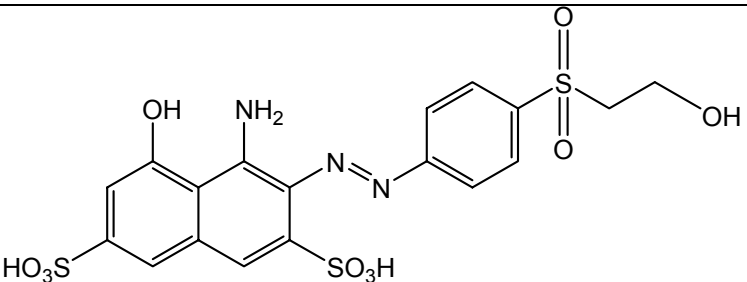
Abbildung 4.3: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

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

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

Präzisionsmasse [Da]	Zuordnung der Summenformel	Theoretische Masse [Da]	Abweichung in ppm
529,9971	$C_{18}H_{17}N_3O_{10}S_3$	529,9998	-5,1
530,9839			
201,0214	$C_8H_{10}O_4S$	201,0222	-4,0
324,5105	$C_{24}H_{20}N_5O_{11}S_3$	650,0322	-10,2
→ 650, 0288			
697,9959	$C_{24}H_{20}N_5O_{12}S_4$	697,9992	-4,7
242,0493	$C_{10}H_{13}NO_4S$	242,0487	1,3
384,0015			
402,4945	$C_{26}H_{25}N_5O_{15}S_5$	805,9873	11,8
→ 805,9968			
370,5076	$C_{26}H_{25}N_5O_{13}S_4$	742,0254	-3,2
→ 742, 0230			
462,5156	$C_{34}H_{34}N_5O_{16}S_5$	926,0448	10,6
→ 926,0350			
361,5062	$C_{26}H_{23}N_5O_{12}S_4$	724,0148	7,5
→ 724, 0202			
412,0624			
391,0334			

Tabelle 4.3: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen

Masse (ES-) [Da]	Strukturvorschlag
530	

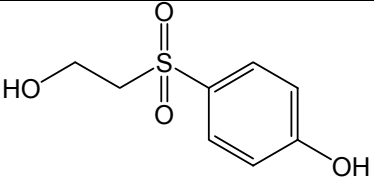
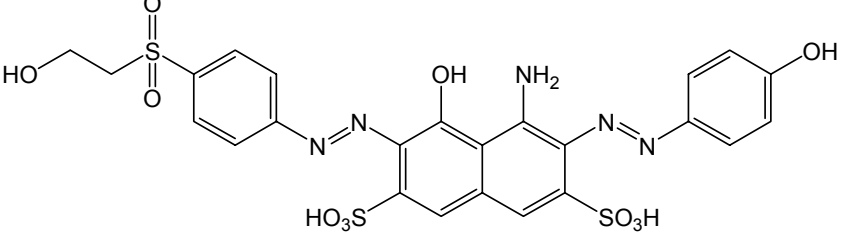
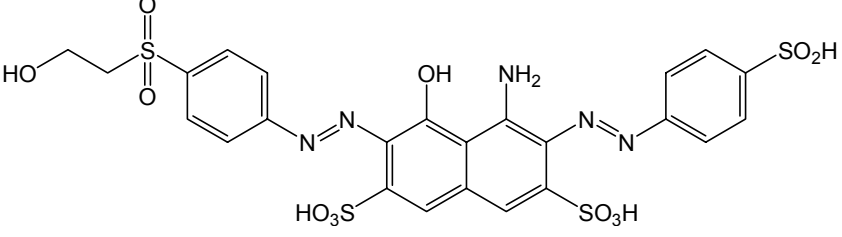
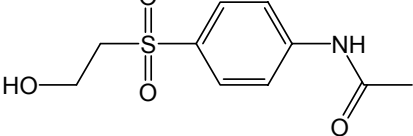
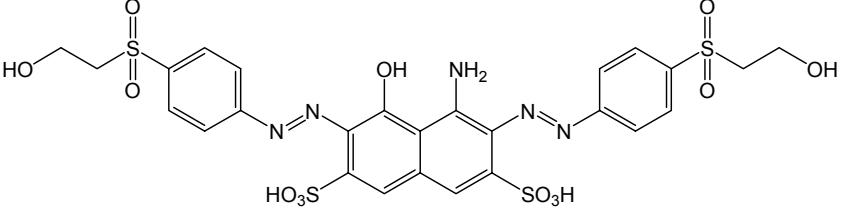
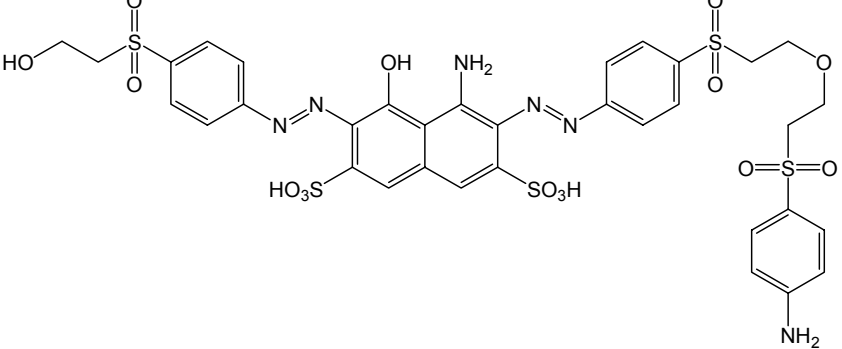
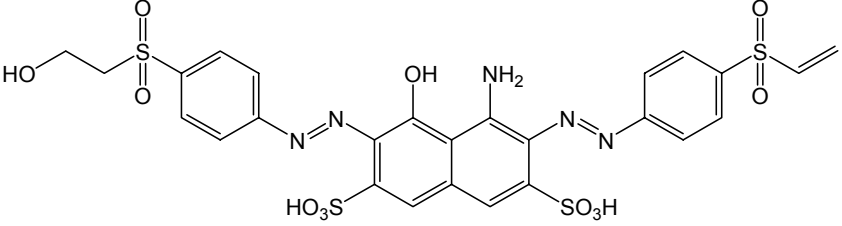
201	
650	
698	
242	
742	
926	
724	

Tabelle 4.4: Strukturvorschläge auf Grundlage von Präzisionsmassen

## 4.1.2 Entfärbung mit Peroxodisulfat

### TIC-DAD Marine C ohne Anreicherung

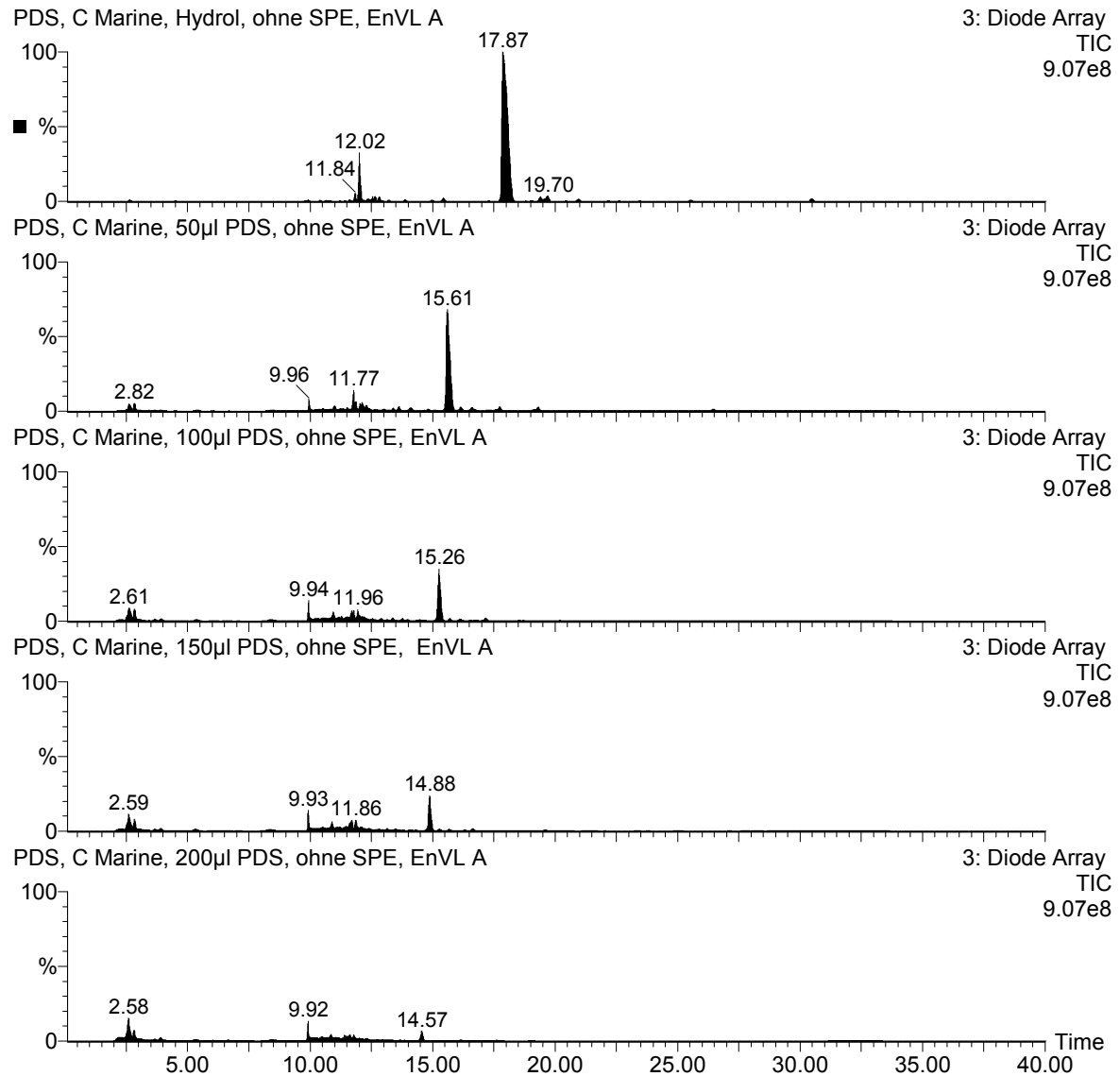


Abbildung 4.4: DAD-Chromatogramme von Marine C Hydrolysate vor und nach PDS Behandlung; ohne Anreicherung; y-Achsen sind festgehalten

## Marine C ESI-negativ

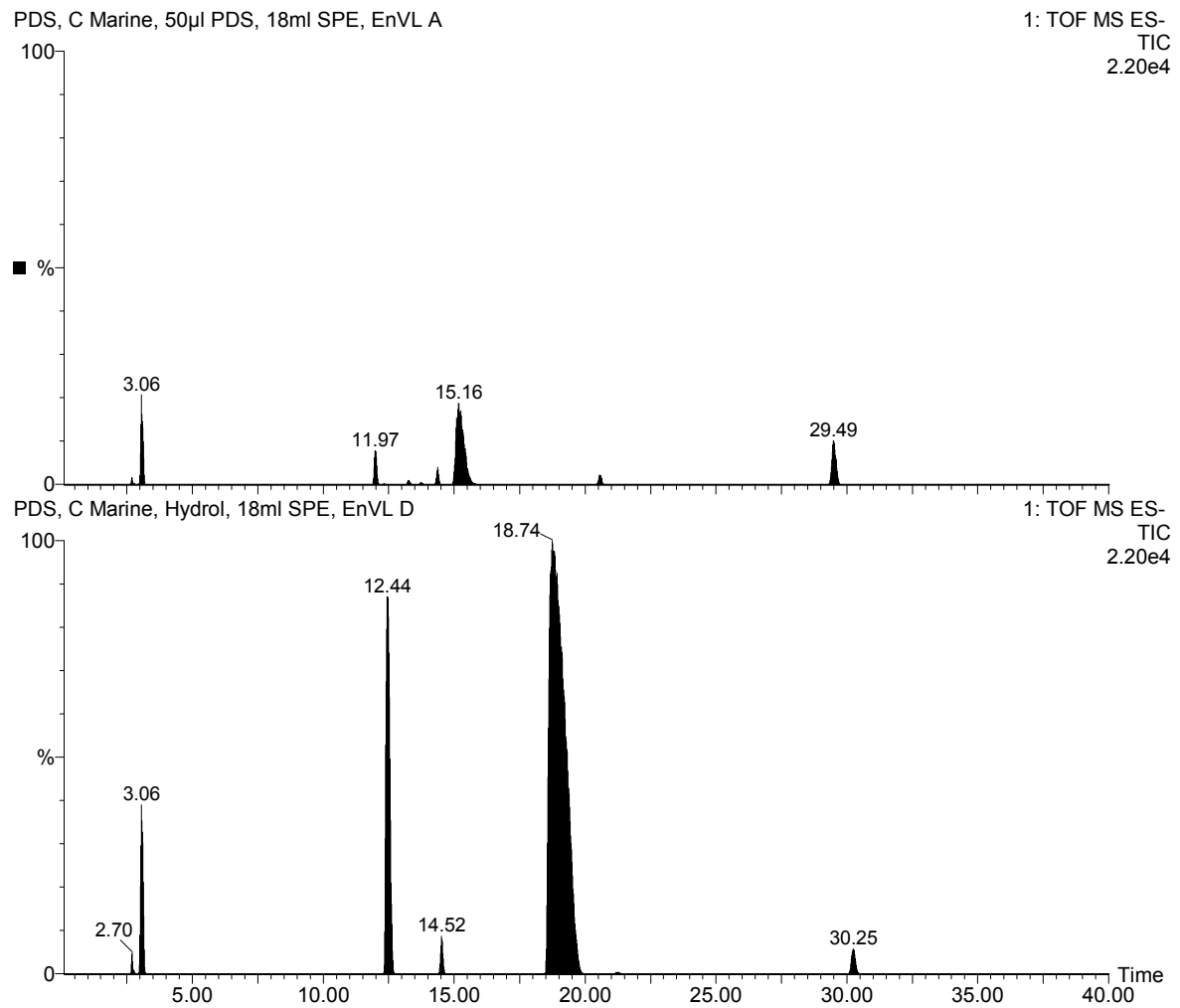


Abbildung 4.5: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysate (unten) und nach Zusatz von 50 µL PDS Lösung; ESI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung

Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe				
		0 µl	50 µl	100 µl	150 µl	200 µl
13,26	201 Da	0	193	1010	644	63
14,17	242 Da	39	755	781	349	25
11,71	252 Da	0	0	0	0	26
12,32	263,5 Da	995	495	26	2	0
12,07	280 Da	0	0	0	0	34
28,93	293 Da	345	3300	4760	3770	4360
13,73	363,5 Da	0	83	21	8	0
17,39	369,5 Da	6780	2150	1180	433	15
29,53	413 Da	0	5	9	2	6
11,78	442 Da	0	0	0	0	10
11,19	452 Da	0	0	23	21	0
17,64	461,5 Da	0	11	8	0	0
20,56	508 Da	0	491	995	475	10
12,26	528 Da	7450	1080	13	0	0
3,06	551 Da	0	13	16	13	20
17,39	740 Da	15000	7210	1080	369	2

Tabelle 4.5: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung

### Marine C APCI-negativ

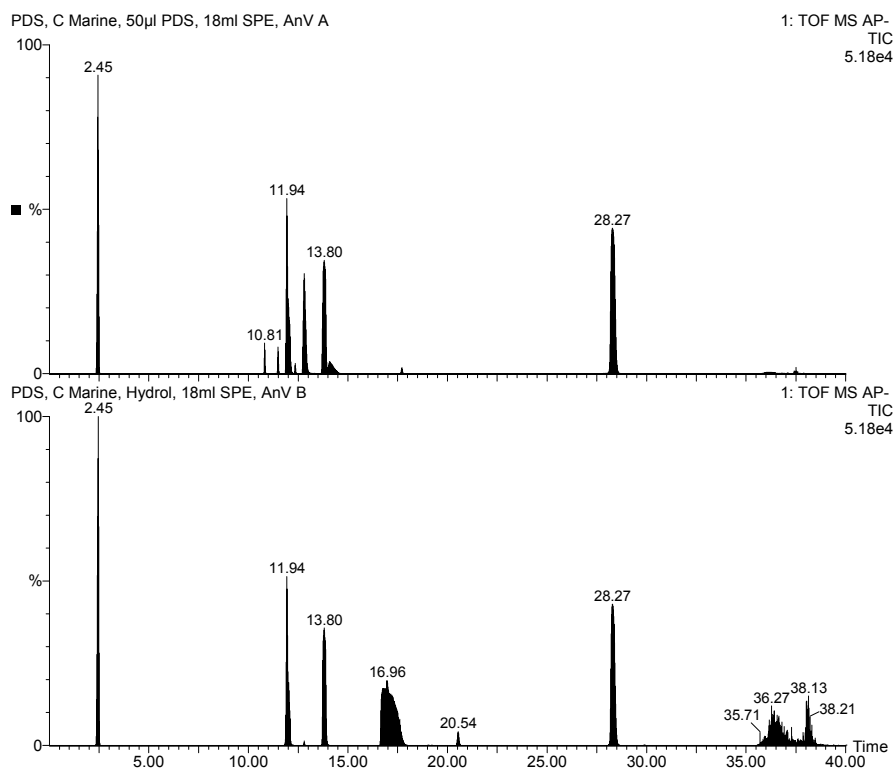


Abbildung 4.6: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat (unten) und nach Zusatz von 50 µL PDS Lösung (oben); APCI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung

Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe				
		0 µl	50 µl	100 µl	150 µl	200 µl
16,77 ; 36,06	183 Da	1170	6800	8580	7790	3030
12,05 ; 16,79 ; 36,19	200 Da	142000	10400	8230	7000	1870
12,80	201 Da	12100	14300	14600	14800	13600
16,98	207 Da	1430	0	0	0	0
11,94	215 Da	12300	12900	12200	12700	12600
13,80	224 Da	15200	15800	14300	13300	9760
11,94	234 Da	27	16	583	986	4370
13,80	242 Da	15500	15300	15300	14300	10300
14,06	255 Da	21	42	0	0	0
11,37	258 Da	0	0	134	318	0
11,73	262 Da	0	0	640	1460	5410
12,35	276 Da	0	588	12100	16400	24600
11,73	280 Da	0	0	800	1680	9450
11,94 ; 28,27	293 Da	56700	65900	64800	61500	58500
11,49	300 Da	0	0	2360	5170	7630
17,21	337 Da	49	0	0	0	0
11,35	340 Da	0	0	340	434	2790
16,74 ; 20,54 ; 36,04	348 Da	11700	832	70	13	0
28,29	353 Da	305	440	318	205	190
16,85	365 Da	45	27	2	0	0
16,89	383 Da	75	161	6	0	0
12,80	403 Da	0	0	19	0	0
11,96	413 Da	106	311	611	405	493
11,49	442 Da	0	0	23	69	127
33,05	452 Da	26	10	22	20	0
11,49	528 Da	0	2150	117	21	0
11,96	551 Da	26	102	109	40	52
11,96	671 Da	5	5	3	0	0

*Tabelle 4.6: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-negativ-Modus; SPE Anreicherung*



## 4.2 Blau E

### 4.2.1 Entfärbung mit Ozon

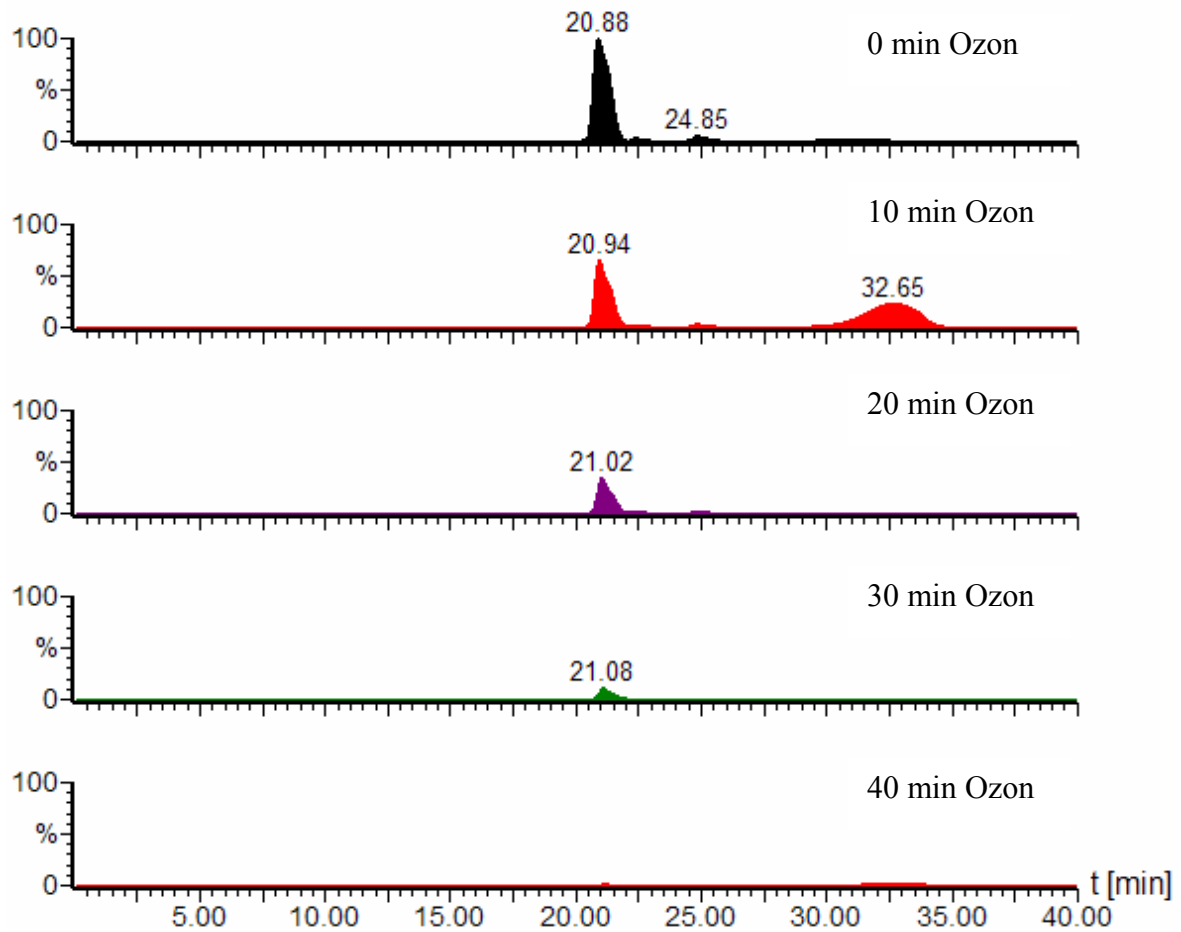


Abbildung 4.7: Chromatogramme der hydrolysierten Lösung von Blau E mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD,  $\lambda = 624 \text{ nm}$ ), ohne Anreicherung

## ESI-negativ

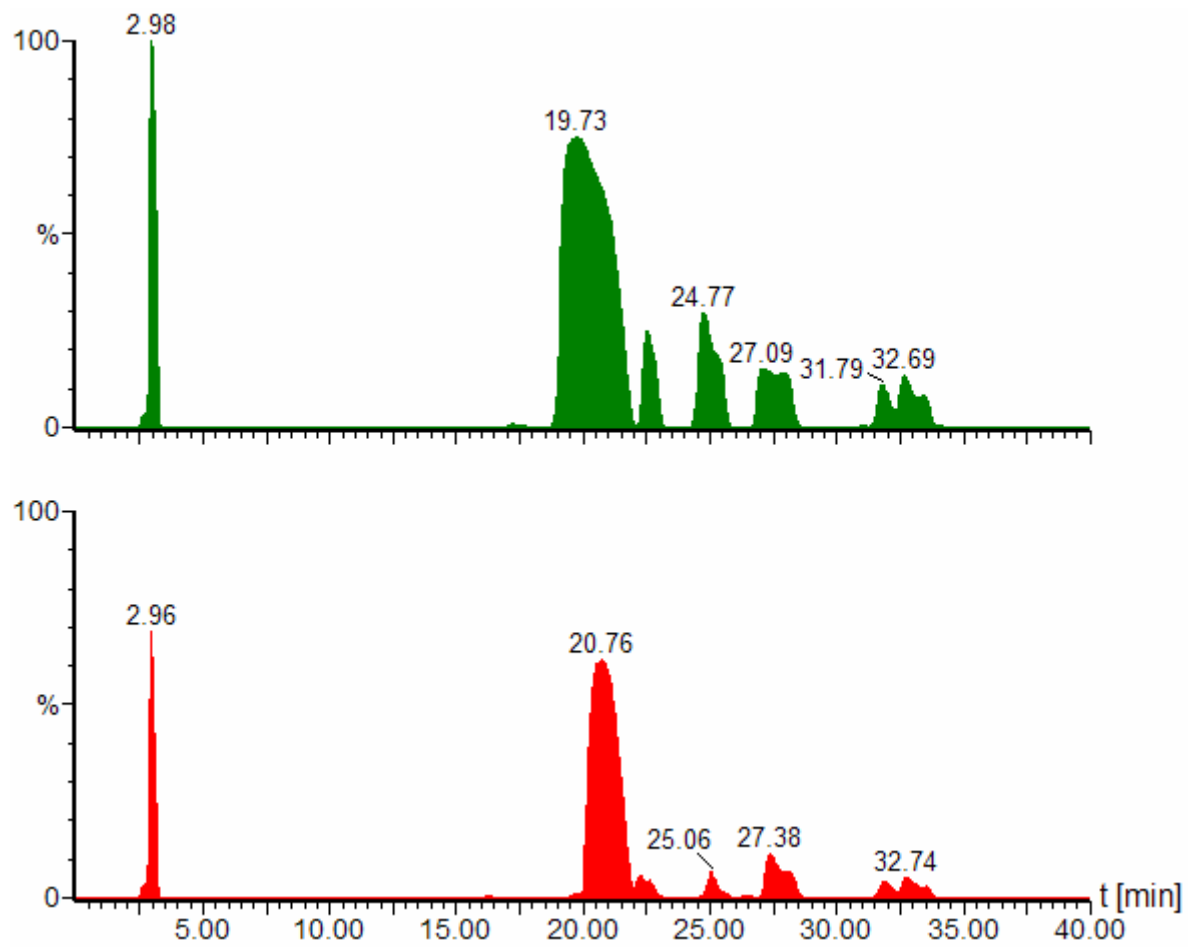


Abbildung 4.8: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysate; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

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

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

## APCI-negativ

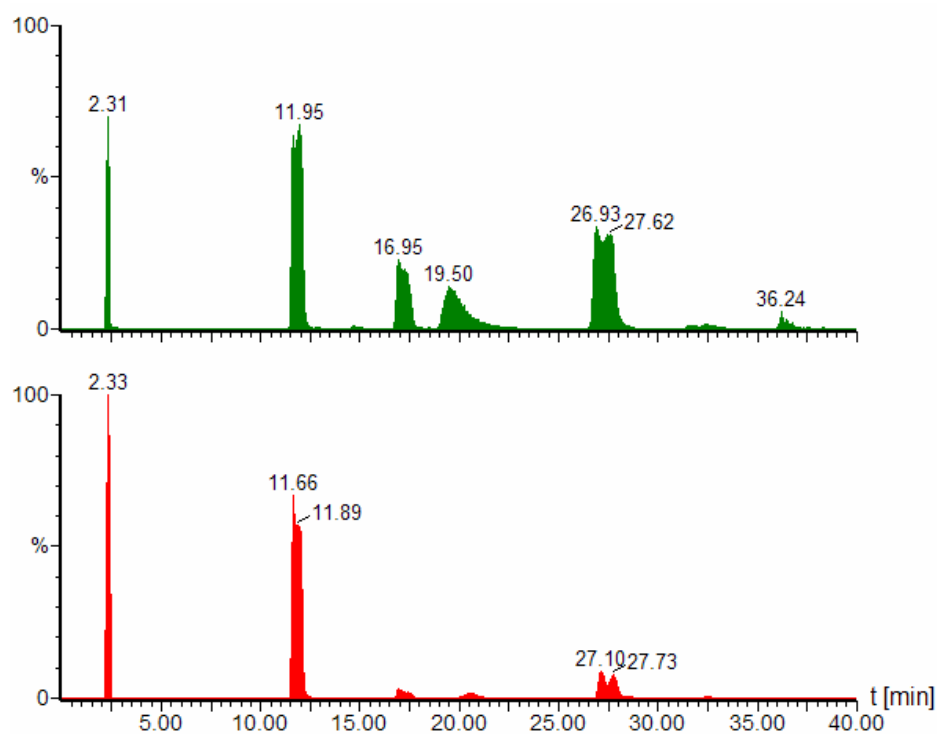


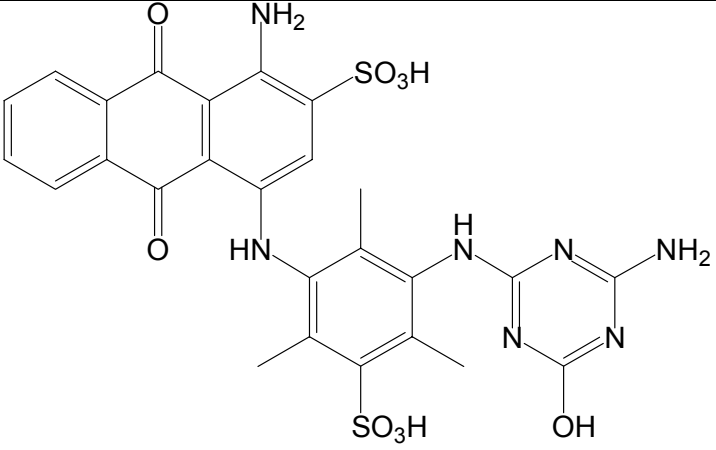
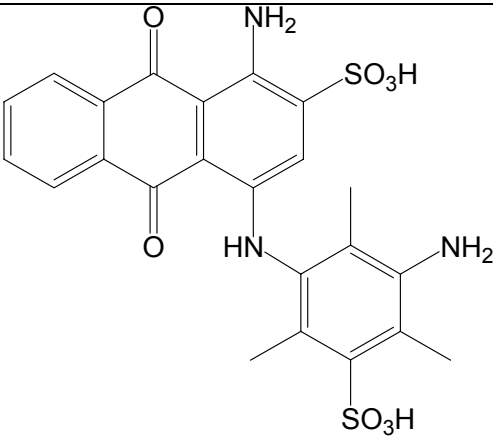
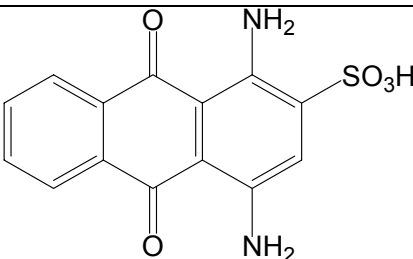
Abbildung 4.9: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

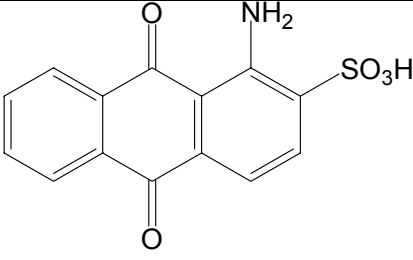
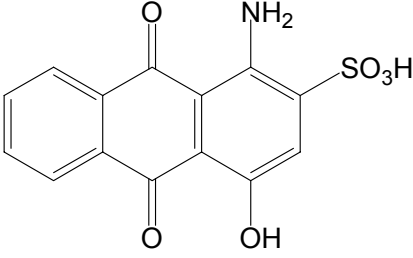
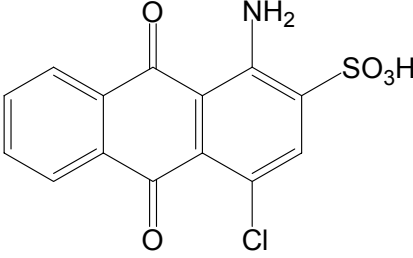
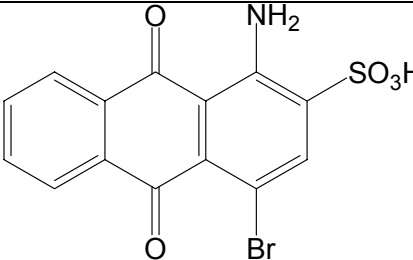
$t_R$ [min]	Masse [Da]	Ozonisierungsdauer (Flächenwerte)					
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
12,9	531	32	1,9	0,1	0	0	0
13,5	575	26	1,2	0,1	0	0	0
14,8	185	164	32	13	1,6	0	0
16,4	198	0	5,8	19	12	1,8	0
17,1	207	6098	1310	656	62	1,3	0
19,6	395	4679	1498	318	17	0	0
23,6	257	0	0	1,1	3,1	13	15
25,3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

Tabelle 4.8: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Massen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit \* gekennzeichneten Flächenwerte sind außerhalb des linearen Bereiches des Detektors

<b>Präzisionsmasse [Da]</b>	<b>Zuordnung der Summenformel</b>	<b>Theoretische Masse [Da]</b>	<b>Abweichung in ppm</b>
381,5521	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	381,5501	5,2
405,5360	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>13</sub> S <sub>3</sub>	405,5336	5,9
207,0122			
365,5570	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	365,5552	4,9
397,5363	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	397,5362	0,25
405,5310	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>13</sub> S <sub>3</sub>	405,5336	-6,4
405,5319	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>13</sub> S <sub>3</sub>	405,5336	-4,2
475,0326			
319,5413	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	319,5421	-2,5
530,0706	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	530,0692	2,6
597,0825			
317,0233	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	317,0233	0,32
302,0110	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> S	302,0123	-4,3
576,5676			
318,0077	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> S	318,0073	1,3
335,9744	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> SCl	335,9734	3,1
379,9223	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> SBr	379,9229	1,6

*Tabelle 4.9: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen*

Masse (ES-) [Da]	Strukturvorschlag
381,5 → 764	796 -[S]
405,5 → 812	796 +[O]
365,5 → 732	796 -[SO <sub>2</sub> ]
397,5 → 796	Hydrolysat
319,5 → 640	
530	
317	

302	 <p>Chemical structure of a naphthoquinone derivative. It features a naphthalene ring system with two carbonyl groups (C=O) at the 1 and 8 positions. The 2-position is substituted with an amino group (NH<sub>2</sub>), and the 6-position is substituted with a sulfonic acid group (SO<sub>3</sub>H).</p>
318	 <p>Chemical structure of a naphthoquinone derivative. It features a naphthalene ring system with two carbonyl groups (C=O) at the 1 and 8 positions. The 2-position is substituted with an amino group (NH<sub>2</sub>), the 6-position with a sulfonic acid group (SO<sub>3</sub>H), and the 7-position with a hydroxyl group (OH).</p>
336	 <p>Chemical structure of a naphthoquinone derivative. It features a naphthalene ring system with two carbonyl groups (C=O) at the 1 and 8 positions. The 2-position is substituted with an amino group (NH<sub>2</sub>), the 6-position with a sulfonic acid group (SO<sub>3</sub>H), and the 7-position with a chlorine atom (Cl).</p>
380	 <p>Chemical structure of a naphthoquinone derivative. It features a naphthalene ring system with two carbonyl groups (C=O) at the 1 and 8 positions. The 2-position is substituted with an amino group (NH<sub>2</sub>), the 6-position with a sulfonic acid group (SO<sub>3</sub>H), and the 7-position with a bromine atom (Br).</p>

*Tabelle 4.10: Strukturvorschläge auf Grundlage von Präzisionsmassen*

## 4.2.2 Entfärbung mit Peroxodisulfat

### TIC-DAD Blau E ohne Anreicherung

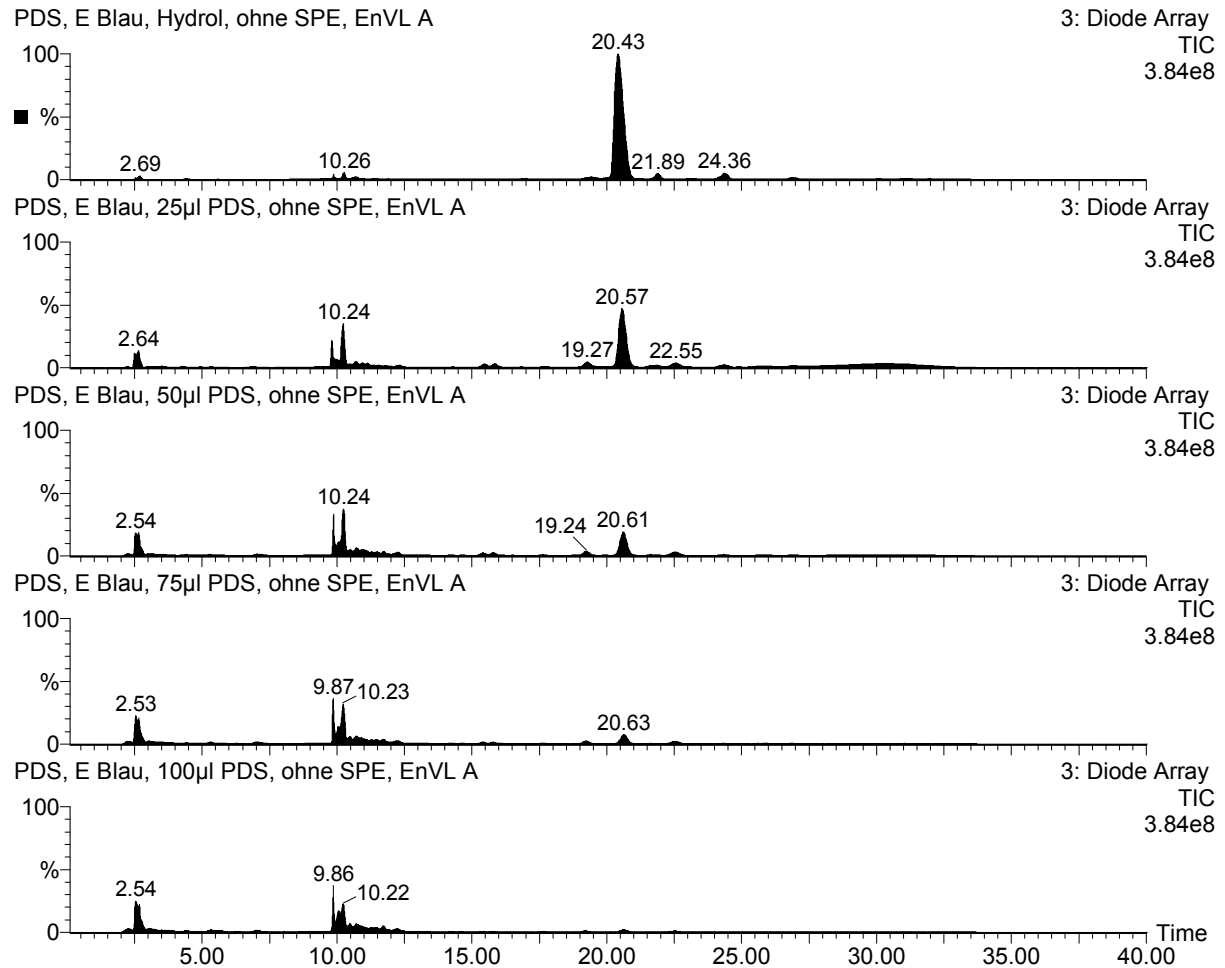


Abbildung 4.10: DAD-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat vor und nach PDS Behandlung; ohne Anreicherung; y-Achsen sind festgehalten



## Blau E ESI-negativ

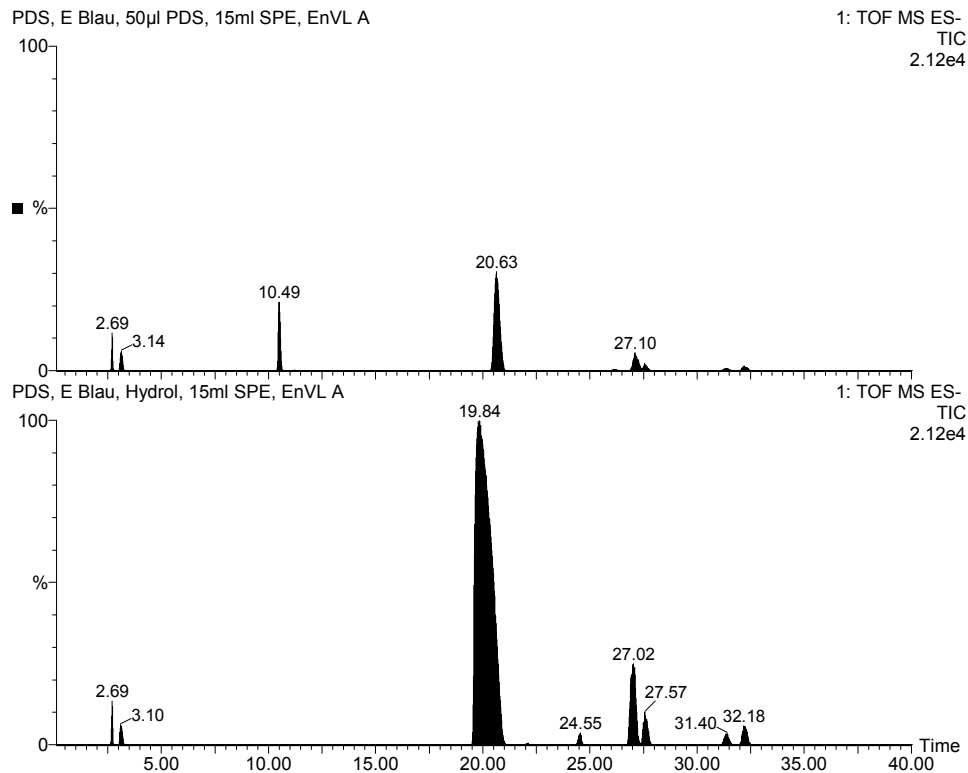


Abbildung 4.11: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat (unten) und nach Zusatz von 50 µL PDS Lösung (oben); ESI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung

Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe				
		0 µl	25µl	50µl	75 µl	100 µl
17,29	207 Da	18	0	0	0	0
10,51	247 Da	0	1140	811	563	111
19,78	264,5 Da	19	0	0	0	0
10,36	282 Da	0	0	26	14	71
27,57	293 Da	4450	2860	754	681	508
27,02	302 Da	13900	7100	2730	770	344
31,40	318 Da	1640	1070	307	44	0
32,18	336 Da	2790	1770	637	163	89
19,39	365,5 Da	34	0	0	0	0
19,84	397,5 Da	150000	65400	15900	1990	10
19,36	405 Da	0	24	0	2	0
22,11	475 Da	116	0	0	0	0
10,49	495 Da	0	4660	3300	1820	653
24,30	530 Da	13	0	0	0	0
24,55	597 Da	919	0	0	0	0

Tabelle 4.11: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung

### 4.3 Rot F

#### 4.3.1 Entfärbung mit Ozon

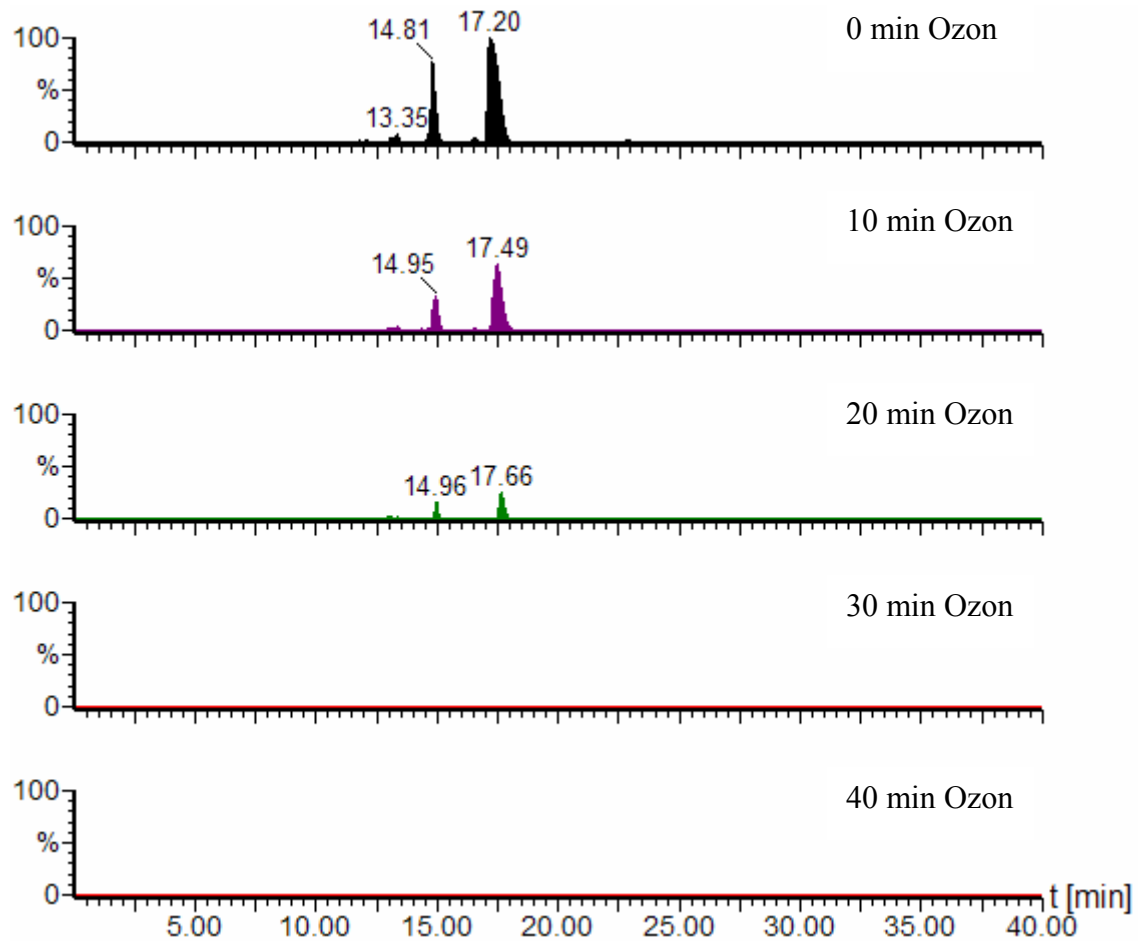


Abbildung 4.12: Chromatogramme von Rot F Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ ), ohne Anreicherung

LC-QTOF/ESI-negativ

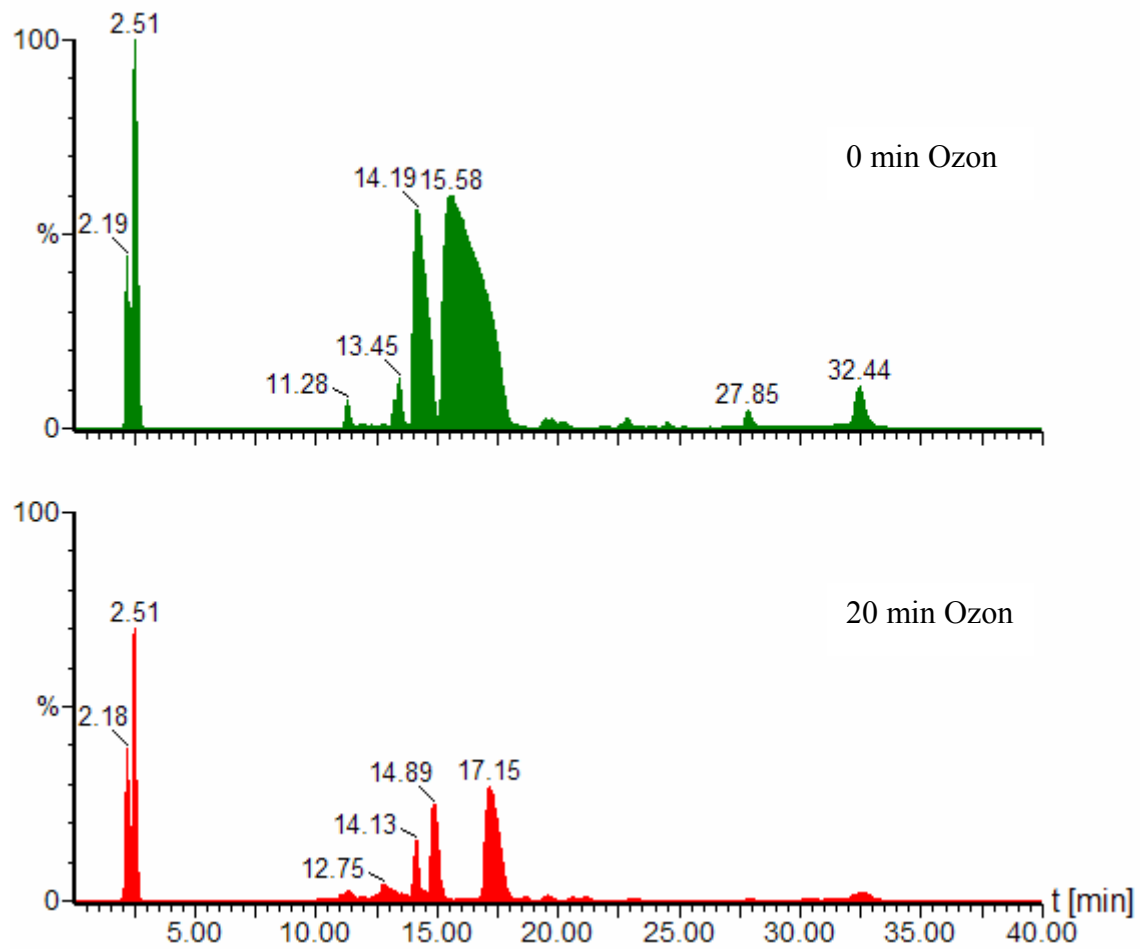


Abbildung 4.13 TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ

t <sub>R</sub> [min]	Masse [Da]	Ozonisierungsdauer (Flächenwerte)				
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min
3,6	408	0	9,1	10	9,3	0
3,6	279	0	3,4	4,5	6,4	0,1
9,3	270	0	0,2	2,8	11	9,6
10,3	652	0	21	21	2,5	0
	244	1,5	33	20	6,1	1,2
10,4	288	0	0	0	1,2	13
11,0	367	0	152	192	91	0
11,2	300	0,4	2,0	2,0	22	32
11,3	584	70	39	8,3	0	0
	558	0	63	33	2,7	0
11,5	244	0	137	88	3,5	0,1
11,6	310	32	7,5	3,7	2,4	0
	258	150	29	11	0,9	0
12,1	245	3,7	10	34	31	9,8
12,2	270	0	0	0,2	12	44
12,3	516	37	24	6,0	0	0
12,4	200 (230)	0	5,1	10	8,1	3,4
12,5	576	0	51	39	1,8	0
	399,5	12	5,9	2,3	0,1	0
12,6	232	0	5,8	15	15	21
12,7	524	27	7,3	1,6	0,1	0
12,8	295 (590)	0	291	325	71	4,3
13,0	622	0	226	305	145	15
13,1	618	4,4	193	112	7,8	0
13,2	624	244	90	26	0	0
13,3	574	137	65	18	0	0
13,5	558	579	217	33	0	0
13,7	486	0	73	93	12	0
14,0	622	0	121	160	76	6,5
14,1	231	0	1719	1658	242	7,8
14,3	618	0	283	176	1,6	0
14,6	560	11684 *	8201 *	3771	110	0

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

*Tabelle 4.12: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit \* gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors*

## LC-QTOF/APCI-negativ

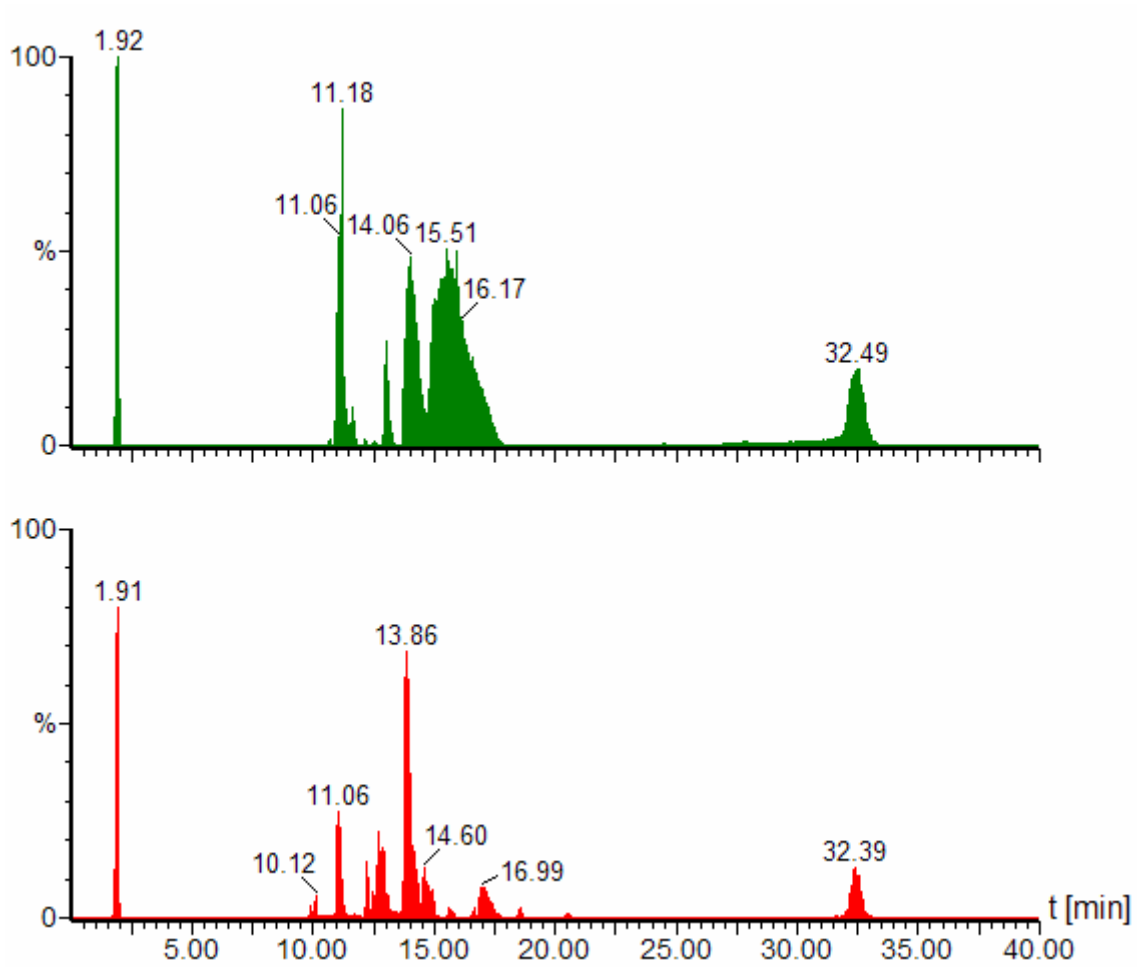


Abbildung 4.14: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysate; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ

t <sub>R</sub> [min]	Masse [Da]	Ozonisierungsdauer (Flächenwerte)				
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min
3,3	279	0	4,8	11	32	2,0
8,7	261	0	0	12	1,0	0
8,9	221	2,0	1,5	0	0	0
9,3	287	0	0	5,2	21	8,3
9,8	309	0	1,2	13	1,6	0
9,9	235	0	15	484	6,7	2,1
10,1	284	0	2,9	26	3,4	0
10,1	244	0	42	707	147	3,5
10,3	216	34	ca. 16	15	0,3	0
10,6	273	0	0,9	38	28	0,3
10,7	228	166	2,2	1,9	0	0
10,8	367	0	7,6	63	12	0
11,2	671	166	0,6	0,8	0,2	0
11,2	551	310	0,9	2,6	0,5	0
11,4	285	0	0	8,8	59	0,4
11,6	258	701	11	9,4	0,4	0
11,8	202	55	97	79	1,0	0
11,9	288	0	83,7	34	3,3	0
12,0	270	0	1,8	2,2	73	257
12,1	302	3,2	77	71	288	105
12,2	258	44	530	547	1101	226
12,3	246	0	3179	1780	38	0
12,5	295	0	1163	741	54	0
12,5	201	187	383	135	10	0
12,7	273	0	1225	783	318	28
12,7	231	0	6286	4552	1900	87
12,9	246	7,6	4840	2507	46	0
13,0	202	2340	1627	222	2,0	0
13,1	294	3888	2682	451	2,3	0
13,2	202	796	86	6,0	0	0
13,2	357	101	6,6	1,7	0	0
13,9	231	1474	27408 *	22361 *	12012 *	227

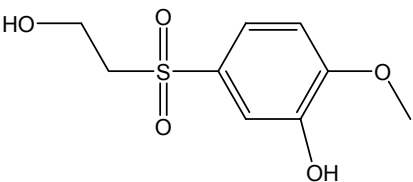
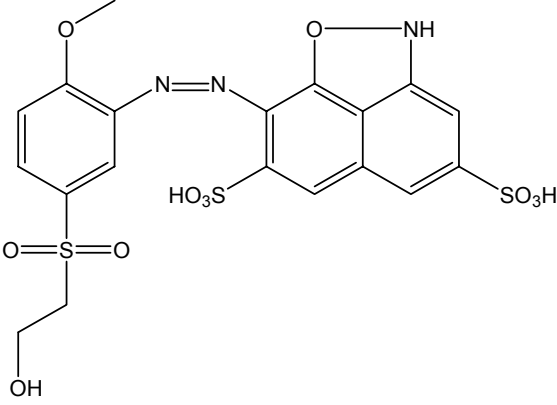
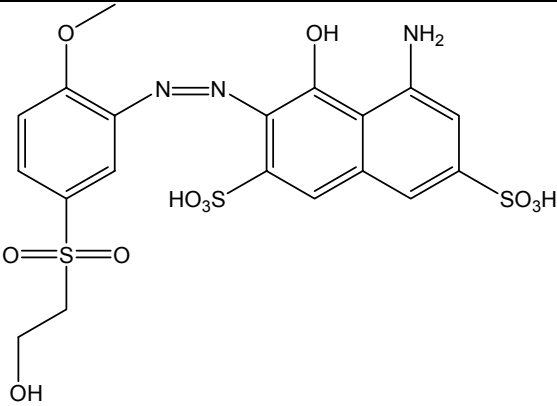
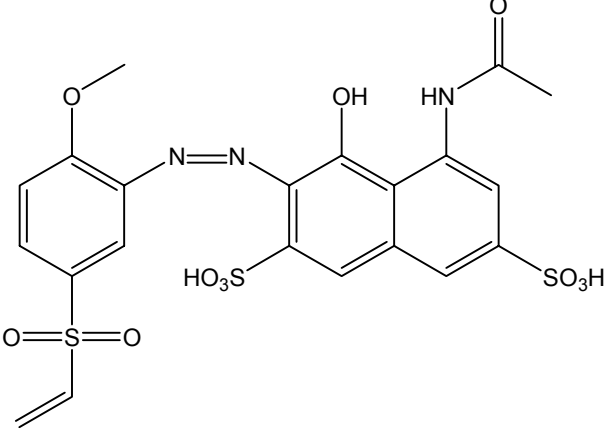
14,1	294	9750	3975	931	0,3	0
14,2	290 (560)	21327 *	15392 *	4050	38	0
15,0	272	8956	9684	963	578	1,6
15,5	231 (504)	188	719	689	179	0
16,0	290 (602)	55345 *	31918 *	5156	12	0
16,2	272	18526	1131	150	0	0
16,6	246	0,6	148	496	3,4	0
18,1	635	16	0,2	0,2	0	0
18,5	231 (273)	0	1528	592	3,0	0
18,6	561	29	1,6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

*Tabelle 4.13: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundenen Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit \* gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors*



<b>Präzisionsmasse [Da]</b>	<b>Zuordnung der Summenformel</b>	<b>Theoretische Masse [Da]</b>	<b>Abweichung in ppm</b>
243,9942			
258,0479			
576,0059	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	576,0053	1,0
621,9933			
618,0182	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub> S <sub>3</sub>	618,0159	3,7
623,9795	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>13</sub> S <sub>4</sub>	623,9723	11,5
573,9876	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	573,9896	-3,5
557,9990	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>	557,9947	7,7
231,0311	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> S	231,0327	-6,9
560,0135	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>	560,0104	5,5
415,5196			
407,5215			
602,0180	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	602,0209	-4,8
600,0066	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	600,0053	2,2
616,0366			
584,0098	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>	584,0104	-1,0
386,0269			
407,0276			

*Tabelle 4.14: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen*

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

600	
602	
618	602 + [O]
624	

Tabelle 4.15: Strukturvorschläge auf Grundlage von Präzisionsmassen

### 4.3.2 Entfärbung mit Peroxodisulfat

#### TIC-DAD Rot F mit Anreicherung

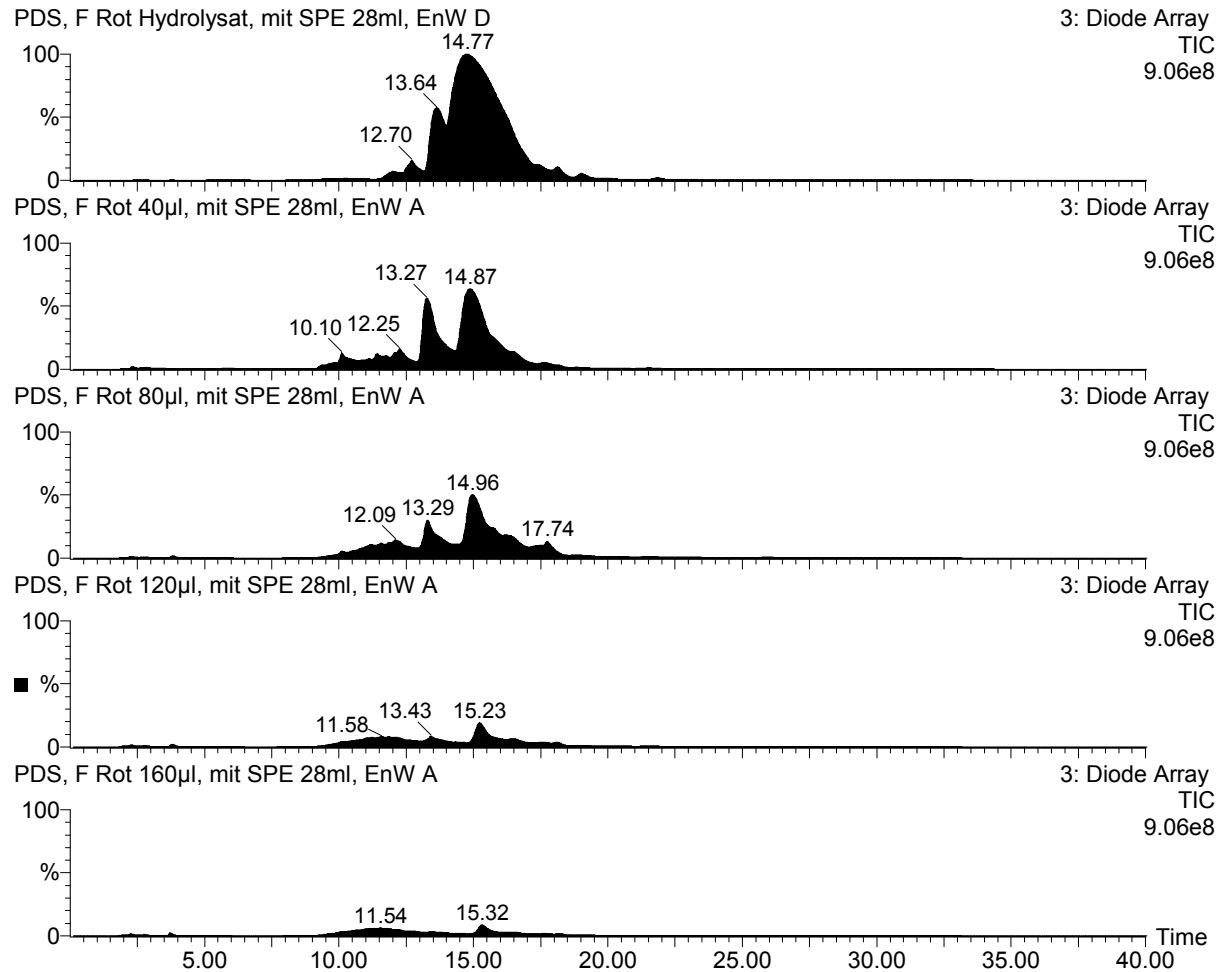


Abbildung 4.15: DAD-Chromatogramme von Rot F Hydrolysate vor und nach PDS Behandlung; mit Anreicherung; y-Achsen sind festgehalten

## Rot F ESI-negativ

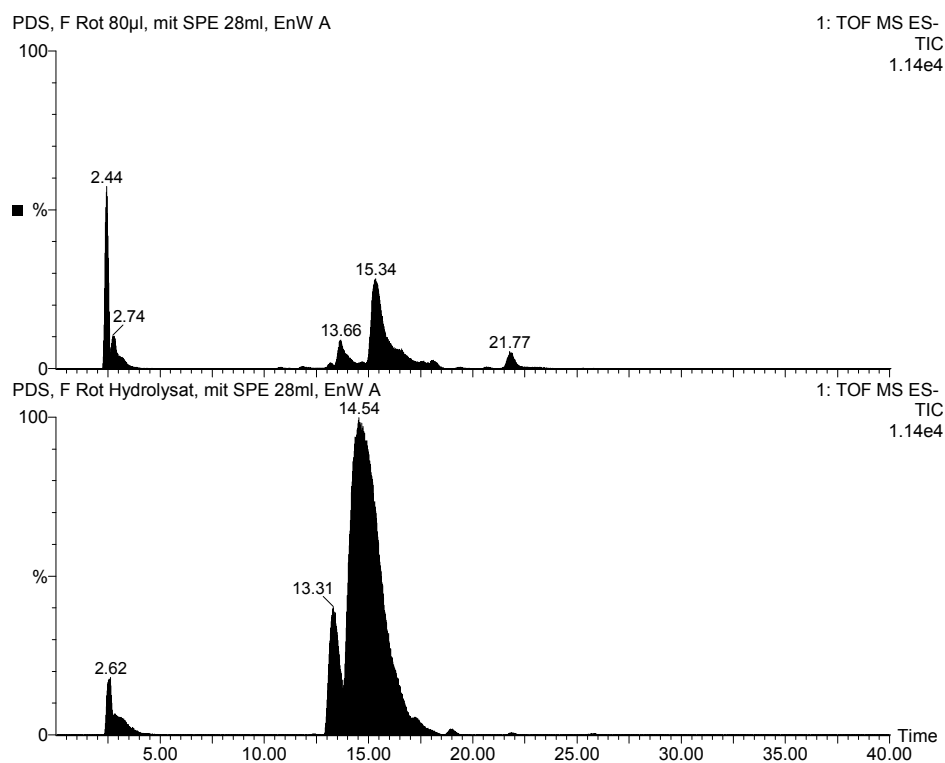


Abbildung 4.16: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysate (unten) und nach Zusatz von 80 µL PDS Lösung (oben); ESI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung

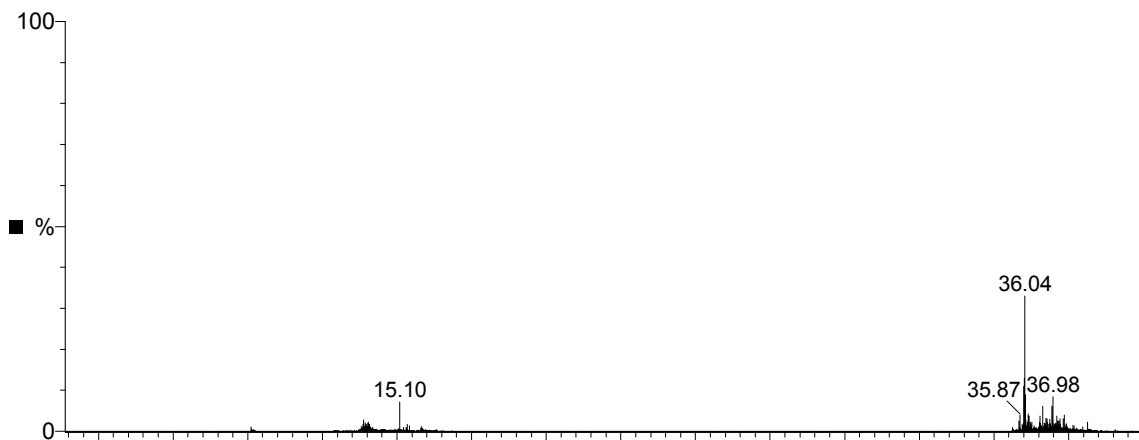
Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe				
		0 µl	40 µl	80 µl	120 µl	160 µl
12,20	203 Da	0	47	162	227	151
14,77	215 Da	0	0	102	111	98
13,17 ; 14,67	233 Da	0	0	687	794	447
13,49	281,5 Da	547	1080	443	123	90
25,78	295 Da	0	79	0	36	36
10,40	297 Da	0	109	0	21	0
14,75	302,5 Da	20500	5500	2810	718	36
10,6	312 Da	0	168	0	0	0
10,76	329 Da	0	162	151	147	0
16,95	409,5 Da	0	63	99	58	198
20,71	484 Da	0	101	83	22	0
19,42	512 Da	0	322	91	59	24
21,84	526 Da	0	1390	1430	227	58
17,98	554 Da	0	67	0	0	0
17,98	560 Da	0	42	0	0	0
13,43	562 Da	34600	11100	2020	60	0
10,38	593 Da	0	46	0	0	0
14,63	604 Da	221000	20300	10300	1770	356

Tabelle 4.16: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysate vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung

## Rot F APCI-positiv

PDS, F Rot 80µl, mit SPE 28ml, ApV A

1: TOF MS AP+  
TIC  
7.19e4



PDS, F Rot Hydrolysate, mit SPE 28ml, ApV D

1: TOF MS AP+  
TIC  
7.19e4

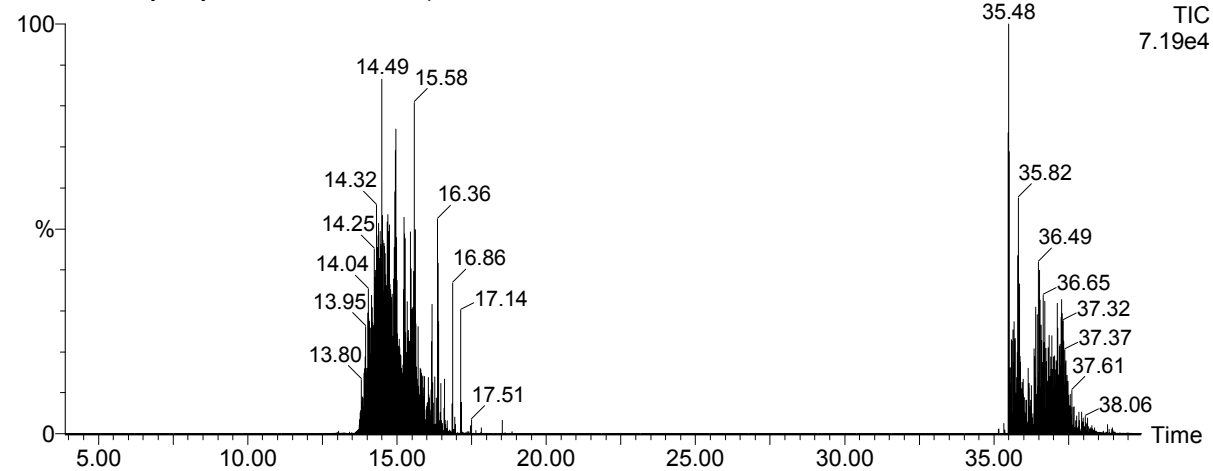


Abbildung 4.17: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysate (unten) und nach Zusatz von 80 µL PDS Lösung (oben); APCI-positiv-Modus; SPE-Anreicherung

Retentionszeiten [min]	Masse	Peakfläche bei PDS-Zugabe				
		0 µl	40 µl	80 µl	120 µl	160 µl
14,49 ; 35,48	214 Da	590000	72000	37500	4450	23
14,49 ; 35,48	232 Da	35400	16180	7400	462	12
14,49 ; 35,48	256 Da	18200	357	225	4	3
14,49 ; 35,48	274 Da	169000	3180	1020	57	39
14,49 ; 35,48	291 Da	19000	96	27	4	2
14,49	316 Da	112	0	0	0	0
14,49	333 Da	20	0	0	0	0

Tabelle 4.17: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysate vor und nach PDS-Behandlung; APCI-positiv-Modus; SPE Anreicherung

#### 4.4 $^1\text{H-NMR}$ Daten von Gelb D

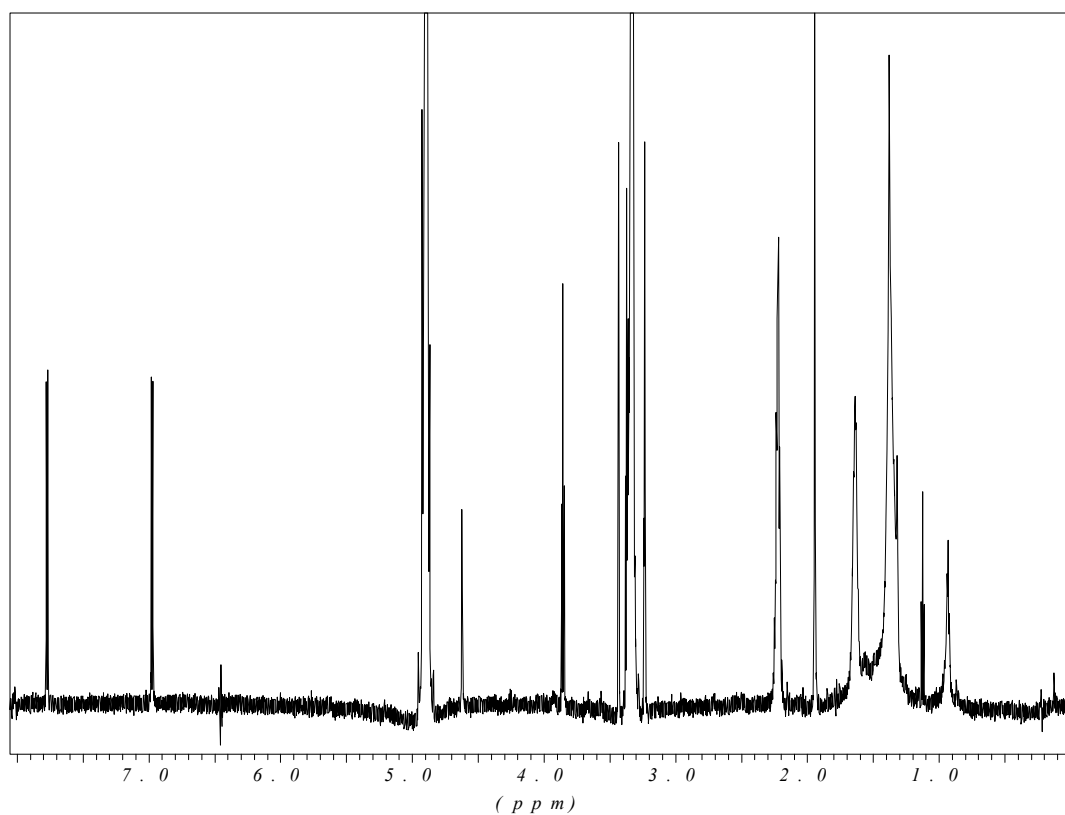
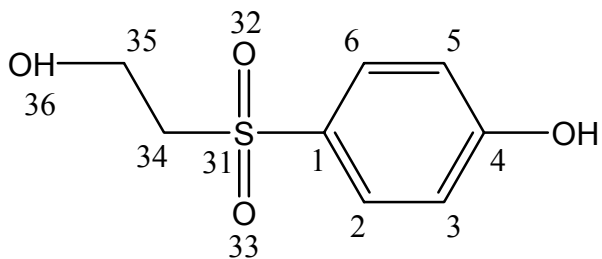


Abbildung 4.18: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 201



Auswertung:

Atomnummer	$^1\text{H}$ Shift in ppm	Integral	Multiplizität* in Hz
2 und 6	7,77	2	ps-d (8,8)
3 und 5	6,98	2	ps-d (8,8)
34	3,37	2	t (6,4)
35	3,85	2	t (6,4)

\*: s: Singulett, d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet, q: Quartett, qu: Quintett, m: Multipllett, b: breites Signal, ü: durch Signalüberlagerung nicht erkennbar.

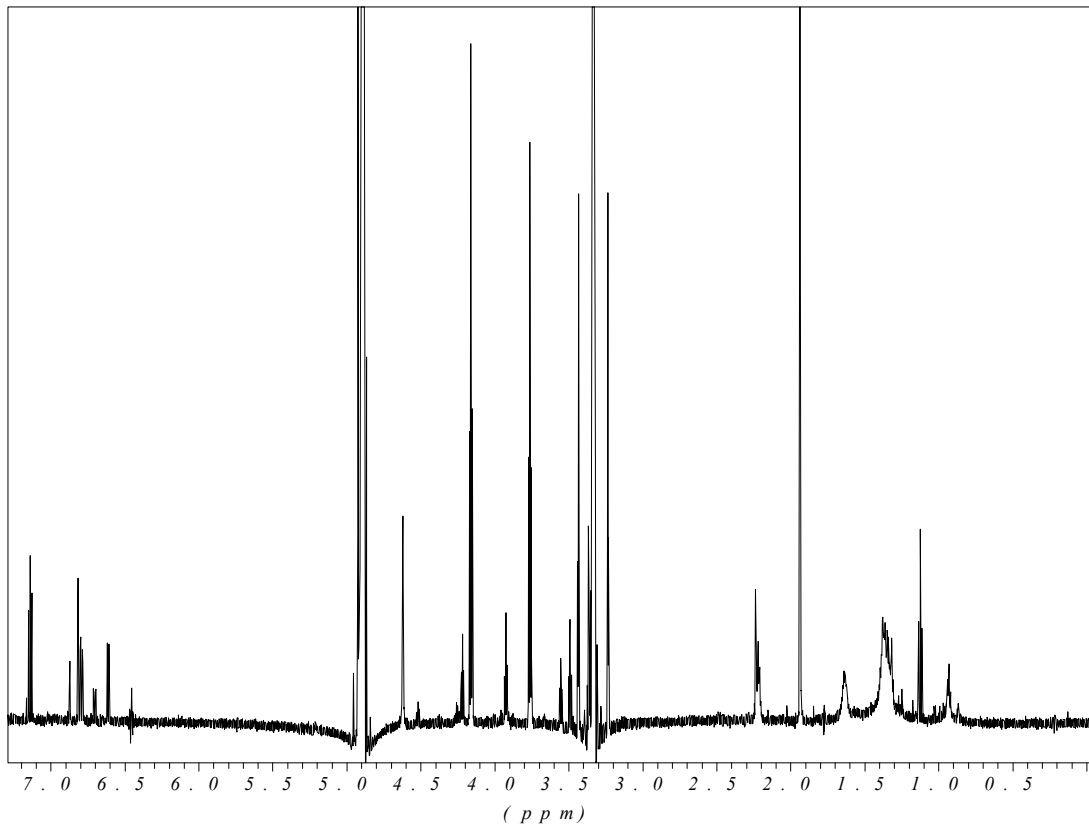
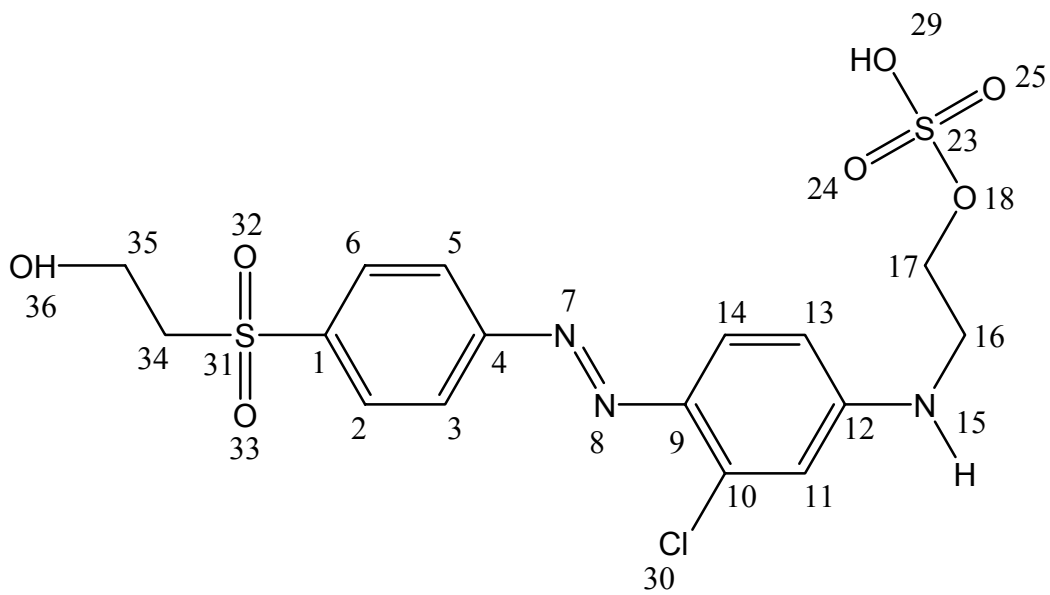


Abbildung 4.19: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 462





Auswertung:

Atomnummer	$^1\text{H}$ Shift in ppm	Integral	Multiplizität* in Hz
2 und 6	8,07	2	ps-d (8,6)
3 und 5	8,04	2	ps-d (8,6)
11	6,87	1	d (2,4)
13	6,70	1	dd (9,1/2,4)
14	7,82	1	d (9,1)
15	8,57	1	b
16	3,55	2	t (5,6)
17	4,22	2	t (5,6)
34	3,37	2	t (6,4)
35	3,85	2	t (6,4)

\*: s: Singulett, d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet, q: Quartett, qu: Quintett, m: Multiplett, b: breites Signal, ü: durch Signalüberlagerung nicht erkennbar.

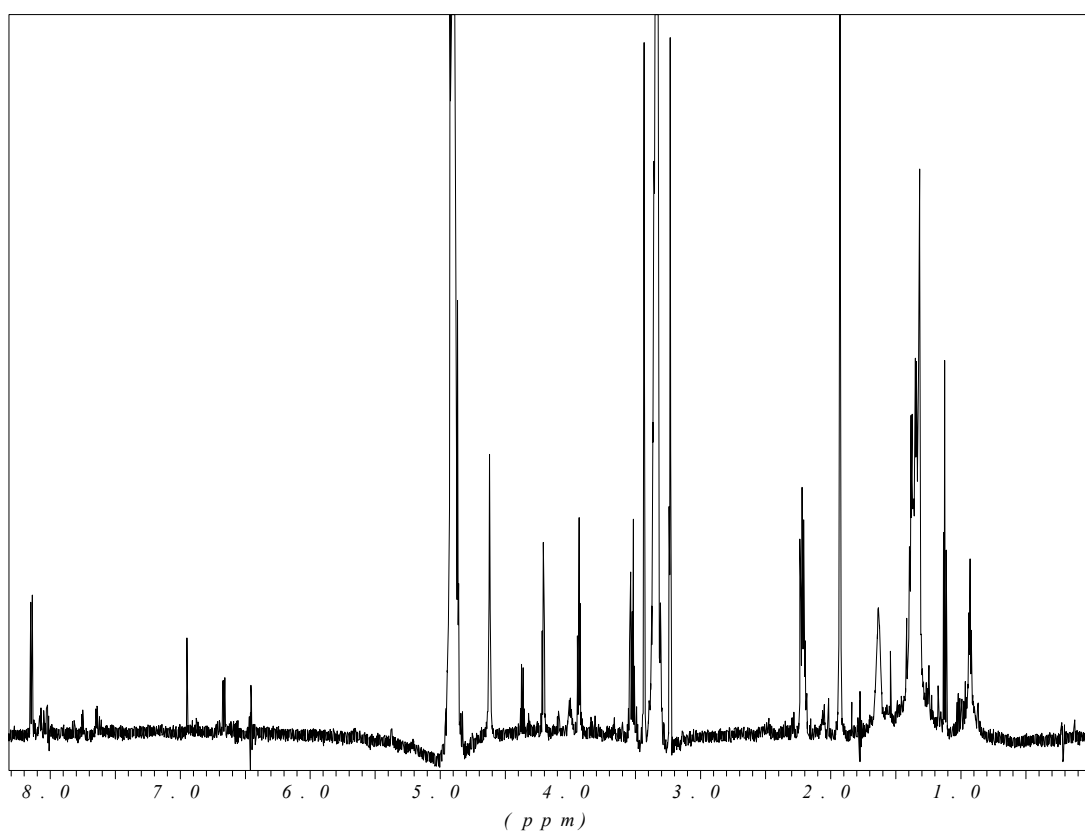
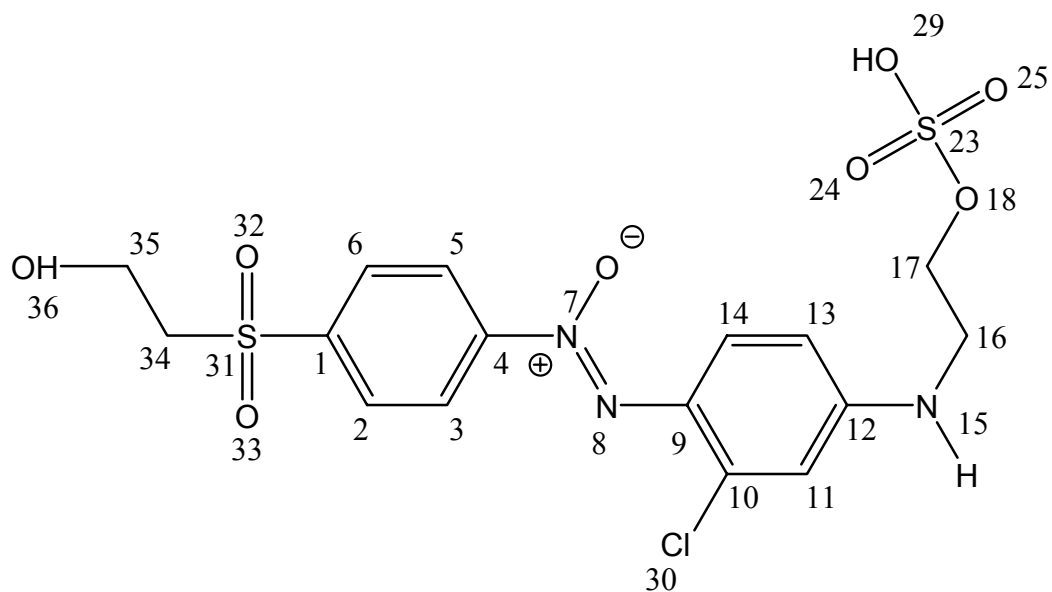


Abbildung 4.20: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 478



Auswertung:

Atomnummer	<sup>1</sup> H Shift in ppm	Integral	Multiplizität* in Hz
2 und 6	8,14	2	ps-d (8,8)
3 und 5	8,55	2	ps-d (8,8)
11	6,95	1	d (2,7)
13	6,66	1	dd (9,3/2,7)
14	9,14	1	d (9,3)
15	8,58	1	b
16	3,54	2	t (5,7)
17	4,21	2	t (5,7)
34	3,52	2	t (6,0)
35	3,93	2	t (6,0)

\*: s: Singulett, d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet, q: Quartett, qu: Quintett, m: Multiplet, b: breites Signal, ü: durch Signalüberlagerung nicht erkennbar.

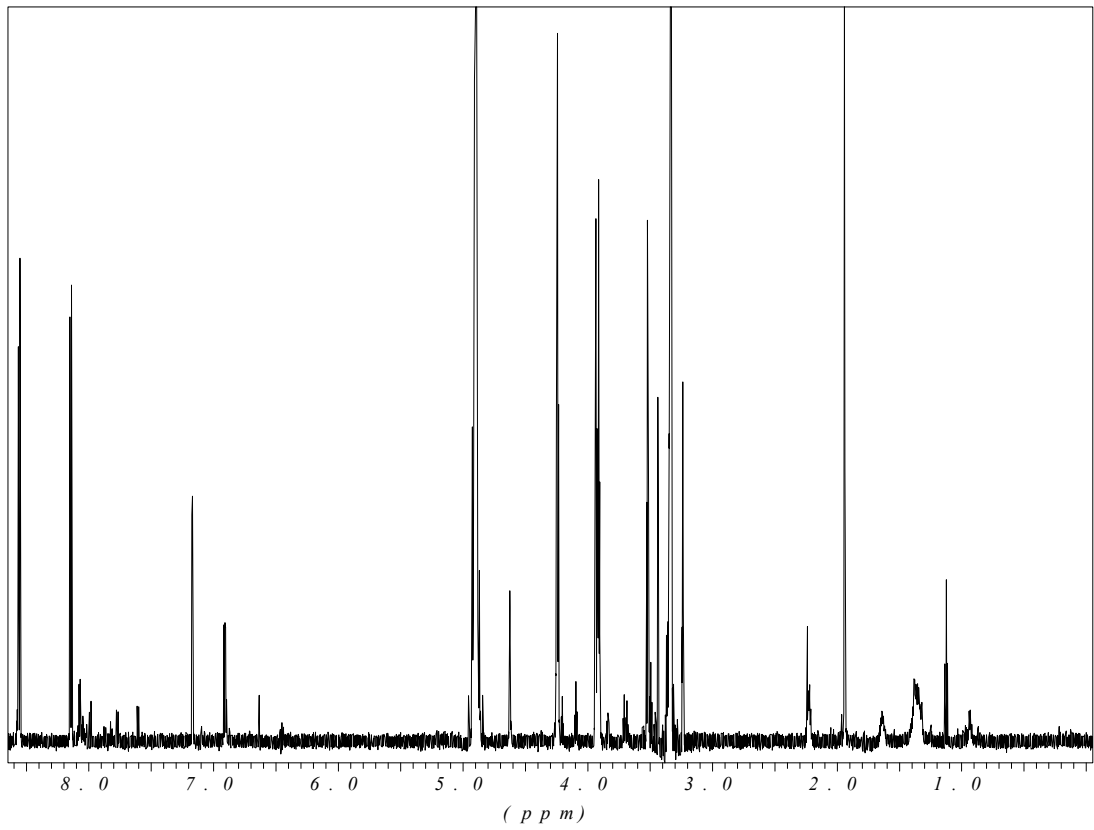
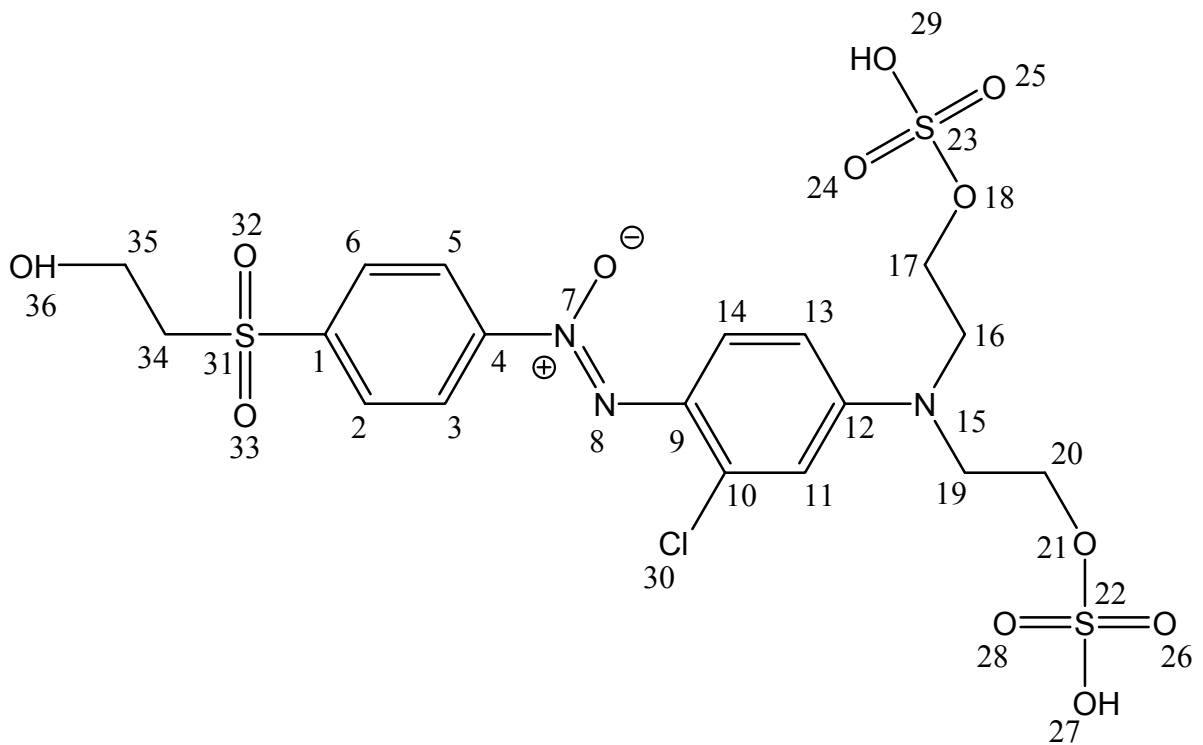


Abbildung 4.21: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 602



Auswertung:

Atomnummer	$^1\text{H}$ Shift in ppm	Integral	Multiplizität* in Hz
2 und 6	8,14	2	ps-d (8,8)
3 und 5	8,56	2	ps-d (8,8)
11	7,17	1	d (3,0)
13	6,91	1	dd (9,5/3,0)
14	9,18	1	d (9,5)
16 und 19	3,91	4	t (6,0)
17 und 20	4,24	4	t (6,0)
34	3,51	2	t (6,1)
35	3,93	2	t (6,1)

\*: s: Singulett, d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplett, q: Quartett, qu: Quintett, m: Multipllett, b: breites Signal, ü: durch Signalüberlagerung nicht erkennbar.

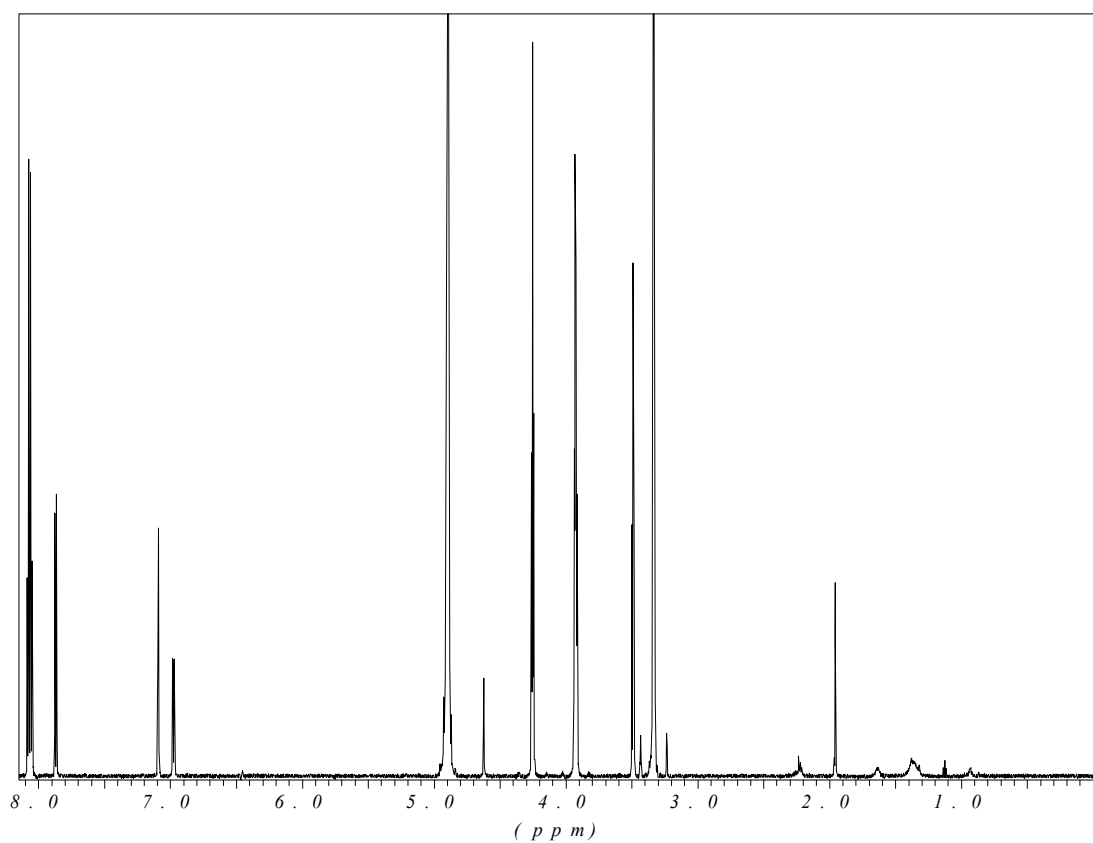
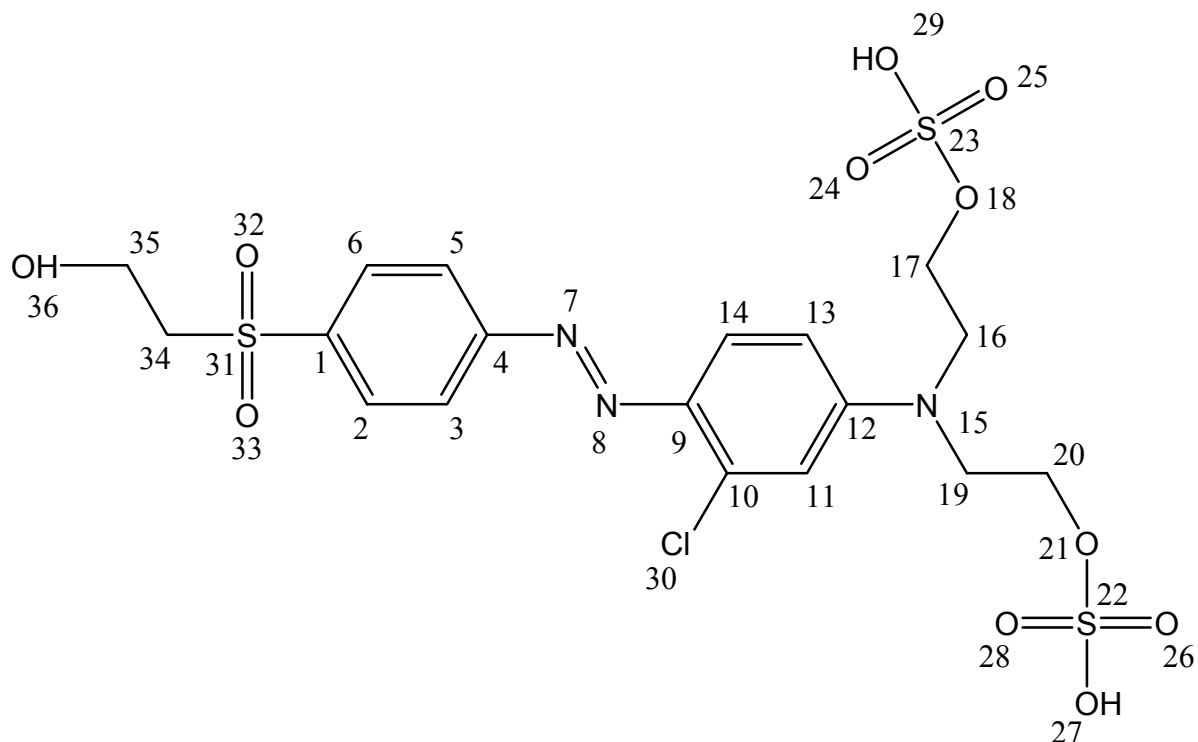


Abbildung 4.22: NMR Spektrum des Hydrolysats von Gelb D mit der Masse 586



Auswertung:

Atomnummer	<sup>1</sup> H Shift in ppm	Integral	Multiplizität* in Hz	<sup>13</sup> C Shift in ppm
1	-	-	-	139,7
2 und 6	8,08	2	ps-d (8,6)	129,0
3 und 5	8,05	2	ps-d (8,6)	122,5
4	-	-	-	156,4
9	-	-	-	139,0
10	-	-	-	140,0
11	7,09	1	d (2,8)	111,7
12	-	-	-	152,5
13	6,98	1	dd (9,4/2,8)	111,0
14	7,87	1	d (9,4)	118,3
16 und 19	3,93	4	ü	49,9
17 und 20	4,25	4	t (6,0)	64,4
34	3,49	2	t (6,2)	58,0
35	3,93	2	ü	55,3

\*: s: Singulett, d: Dublett, dd: doppel Dublett, ps-d: pseudo Dublett höherer Ordnung, t: Triplet, q: Quartett, qu: Quintett, m: Multipllett, b: breites Signal, ü: durch Signalüberlagerung nicht erkennbar.

Anmerkung:

Die Signale der OH-Gruppen tauschen mit dem H<sub>2</sub>O aus der Probe aus und werden nicht separat gefunden.

## 5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: schematischer Aufbau eines Reaktivfarbstoffes .....	6
Abbildung 1.2: typische Reaktivanker .....	7
Abbildung 1.3: Nukleophile Addition zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern .....	8
Abbildung 1.4: Nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) zur Bindung von Reaktivfarbstoffen an Cellulosefasern .....	8
Abbildung 1.5: Hydrolyse des Vinylsulfonankers in Wasser .....	9
Abbildung 1.6: Hydrolyse der Triazinanker in Wasser .....	10
Abbildung 1.7: mesomere Grenzstrukturen des Ozons .....	12
Abbildung 1.8: Criegee-Mechanismus der Ozonolyse .....	12
Abbildung 1.9: Q-TOF-Massenspektrometer der Firma Micromass .....	17
Abbildung 2.1: Oxidation von 1-Naphthol mit Peroxodisulfat bei pH 11 .....	20
Abbildung 2.2: Oxidation von 1-Naphthol mit Peroxodisulfat bei pH 2 .....	20
Abbildung 2.3: DAD-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat (Gelb D, ohne Anreicherung) .....	26
Abbildung 2.4: TIC-Chromatogramme von Handelsware und Hydrolysat (Gelb D, ohne Anreicherung) .....	27
Abbildung 2.5: Massenspektrum (ESI-negativ) der Hauptkomponente von Gelb D Handelsware ( $t_R = 16,5$ min) .....	28
Abbildung 2.6: Isotopenmuster der Masse 292,5 Da .....	29
Abbildung 2.7: LC-Analysenverfahren in Abhängigkeit der Polarität .....	32
Abbildung 2.8: Vergleich zwischen angereicherter (rote Linie) und nicht angereicherter Probe (grüne Linie). Der Anreicherungsfaktor betrug 17. TIC ESI-negativ, Gelb D Hydrolysat .....	33
Abbildung 2.9: Entfärbung eines blauen Farbstoffes mit Ozon in einem Blasensäulenreaktor .....	35
Abbildung 2.10: UV-VIS-Spektrum von Gelb D Hydrolysat .....	36
Abbildung 2.11: DAD-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer ( $\lambda = 446$ nm) .....	37
Abbildung 2.12: Vergleich ohne (oben) und mit (unten) SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme Gelb D Hydrolysat 14 min Ozonisierung; ESI-negativ .....	38
Abbildung 2.13: Vergleich ohne (oben) und mit (unten) SPE-Anreicherung (y-Achsen festgehalten); TIC-Chromatogramme Gelb D Hydrolysat 14 min Ozonisierung; ESI- negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.12 .....	39
Abbildung 2.14: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ .....	40
Abbildung 2.15: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 2.14 .....	40
Abbildung 2.16: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat, 14 bzw. 28 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ .....	41
Abbildung 2.17: Gelb D Hydrolysat nach 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE- Anreicherung; ESI-positiv .....	44
Abbildung 2.18: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ .....	45
Abbildung 2.19: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 19,1$ min .....	46

Abbildung 2.20: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 13,8\text{min}$ .....	46
Abbildung 2.21: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat; 0 und 14 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-positiv .....	48
Abbildung 2.22: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-positiv und APCI-positiv; $t_R = 18,7\text{ min}$ .....	49
Abbildung 2.23: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach Ozonbehandlung (14 min); SPE-Anreicherung; Vergleich verschiedener Ionisationstechniken .....	51
Abbildung 2.24: TIC-Chromatogramm von Gelb D Hydrolysat, 7 min Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ; Massenspur $m/z = 478$ (violette Linie) und $m/z = 238.5$ (grüne Linie); Zusätzlich Massenspektrum bei $t_R = 12,5\text{ min}$ .....	55
Abbildung 2.25: $^1\text{H-NMR}$ -Übersichtsspektrum von Gelb D Hydrolysat .....	56
Abbildung 2.26: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Übersichtsspektrum von Gelb D Hydrolysat mit Zuordnung der Struktur zu den einzelnen NMR-Signalen: .....	57
Abbildung 2.27: $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum von Gelb D Hydrolysat .....	58
Abbildung 2.28: Abbau von Gelb Hydrolysat (Masse 586 Da und 506 Da) in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer .....	59
Abbildung 2.29: Semilogarithmische Darstellung der Gelb D Hydrolysat Abklingkurven. 61	
Abbildung 2.30: Auftragung der Flächenwerte von elf Massen (erhalten durch Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer .....	63
Abbildung 2.31: Auftragung der Flächenwerte von 8 Massen (erhalten durch Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer .....	64
Abbildung 2.32: Auftragung der Flächenwerte von fünf Massen (erhalten durch Integration der in der Legende angegebenen Massenspuren, ESI-negativ) gegen die Ozonisierungsdauer .....	64
Abbildung 2.33: Spaltung der Azobrücke des Hydrolyсата von Marine C durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.1.1) .....	65
Abbildung 2.34: Spaltung der Azobrücke des Hydrolyсата von Rot F durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.3.1) .....	66
Abbildung 2.35: Spaltung der Sulfatester-Gruppe durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung .....	67
Abbildung 2.36: Spaltung der Sulfonsäure-Gruppe durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung (siehe Kapitel 4.2.1) .....	67
Abbildung 2.37: Abspaltung von Hydroxyethylgruppen durch Einwirkung von Ozon in wässriger Lösung .....	68
Abbildung 2.38: Abbauschema für die oxidative Behandlung von Gelb D Hydrolysat mit Ozon .....	70
Abbildung 2.39: TIC-Chromatogramme der Trichromie; ESI-negativ; SPE-Anreicherung .....	72
Abbildung 2.40: DAD-Chromatogramme des Färbereiabwassers der Firma Drews; SPE-Anreicherung .....	75
Abbildung 2.41: Prinzip der Ionenchromatographie .....	77
Abbildung 2.42: TIC-Chromatogramme (IC-MS) der polaren Komponenten von Marine C Hydrolysat vor und nach Ozonbehandlung .....	78
Abbildung 2.43: Chromatogramme (IC-MS), Massenspur $80\text{ m}^*z^{-1}$ , der polaren Komponenten von Marine C Hydrolysat vor und nach Ozonbehandlung .....	79
Abbildung 2.44: Massenspektren von einer polaren Komponente von Marine C (30 min Ozonbehandlung) und Vergleichsverbindungen .....	80
Abbildung 2.45: Versuchsaufbau der Kapillarelektrophorese .....	81

Abbildung 2.46: Elektropherogramme (Overlay) von Marine C vor und nach Ozonbehandlung und von einem Lösungsmittel-Blank.....	83
Abbildung 2.47: Elektropherogramm (Detail-Overlay) von Marine C vor und nach Ozonbehandlung .....	84
Abbildung 2.48: Elektropherogramm einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung und Testmischung 1 .....	85
Abbildung 2.49: Elektropherogramm einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung und Testmischung 2 .....	85
Abbildung 2.50: Elektropherogramm einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung und Testmischung 3 .....	86
Abbildung 2.51: Aufstockung einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung mit Oxalat (1mM).....	87
Abbildung 2.52: Aufstockung einer Probe von Marine C nach 30 min Ozonbehandlung mit Formiat (1mM).....	87
Abbildung 2.53: Abbau von Gelb D anhand der Durchsichtsfarbzahlen.....	91
Abbildung 2.54: DAD-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat mit zunehmender Menge an zugesetzter Peroxodisulfatlösung; 50 mL SPE Anreicherung .....	92
Abbildung 2.55: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS Behandlung; ESI-negativ Modus; SPE Anreicherung.....	94
Abbildung 2.56: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ Modus; SPE Anreicherung; Vergrößerung des Ausschnitts zwischen 10 und 16 Minuten.....	95
Abbildung 2.57: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-negativ-Modus; SPE Anreicherung .....	97
Abbildung 2.58: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 17,3$ min.....	98
Abbildung 2.59: Vergleich der Massenspektren von Gelb D Hydrolysat; ESI-negativ und APCI-negativ; $t_R = 12,8$ min.....	99
Abbildung 2.60: TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat nach Behandlung mit 50 $\mu$ L Peroxodisulfatlösung ( $c = 200$ g/L); SPE-Anreicherung; Vergleich von ESI- und APCI-Ionisierung.....	100
Abbildung 2.61: Abbauschema von Gelb D Hydrolysat mit Peroxodisulfat .....	104
Abbildung 2.62: $^1$ H-NMR-Messungen von Lamestrip® CO (wässrige Probe oben links; hydrolysierte Probe oben rechts; oxidierte Probe unten mittig) .....	109
Abbildung 2.63: Wässriger GPC-Lauf von Breviol® PAM-N (wässrige Lösung, nach Hydrolyse und nach Oxidation) .....	110
Abbildung 4.1: Chromatogramme der hydrolysierten Lösung von Marine C mit zunehmender Ozonisierungsdauer (TIC-DAD), ohne Anreicherung.....	118
Abbildung 4.2: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ .....	119
Abbildung 4.3: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ .....	121
Abbildung 4.4: DAD-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat vor und nach PDS Behandlung; ohne Anreicherung; y-Achsen sind festgehalten .....	125
Abbildung 4.5: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat(unten) und nach Zusatz von 50 $\mu$ L PDS Lösung; ESI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung .....	126
Abbildung 4.6: TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat (unten) und nach Zusatz von 50 $\mu$ L PDS Lösung(oben); APCI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung.....	127
Abbildung 4.7: Chromatogramme der hydrolysierten Lösung von Blau E mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, $\lambda = 624$ nm), ohne Anreicherung.....	129



<i>Abbildung 4.8: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ</i>	130
<i>Abbildung 4.9: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat; 0 und 15 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ</i>	132
<i>Abbildung 4.10: DAD-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat vor und nach PDS Behandlung; ohne Anreicherung; y-Achsen sind festgehalten</i>	136
<i>Abbildung 4.11: TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat (unten) und nach Zusatz von 50 <math>\mu</math>L PDS Lösung (oben); ESI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung</i>	137
<i>Abbildung 4.12: Chromatogramme von Rot F Hydrolysat mit zunehmender Ozonisierungsdauer (DAD, <math>\lambda</math> = 515 nm), ohne Anreicherung</i>	138
<i>Abbildung 4.13 TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; ESI-negativ</i>	139
<i>Abbildung 4.14: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat; 0 und 20 Minuten Ozonbehandlung; SPE-Anreicherung; APCI-negativ</i>	142
<i>Abbildung 4.15: DAD-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat vor und nach PDS Behandlung; mit Anreicherung; y-Achsen sind festgehalten</i>	148
<i>Abbildung 4.16: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat (unten) und nach Zusatz von 80 <math>\mu</math>L PDS Lösung (oben); ESI-negativ-Modus; SPE-Anreicherung</i>	149
<i>Abbildung 4.17: TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat (unten) und nach Zusatz von 80 <math>\mu</math>L PDS Lösung (oben); APCI-positiv-Modus; SPE-Anreicherung</i>	150
<i>Abbildung 4.18: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 201</i>	151
<i>Abbildung 4.19: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 462</i>	152
<i>Abbildung 4.20: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 478</i>	153
<i>Abbildung 4.21: NMR Spektrum des Peroxodisulfatproduktes von Gelb D mit der Masse 602</i>	155
<i>Abbildung 4.22: NMR Spektrum des Hydrolysats von Gelb D mit der Masse 586</i>	156

## 6 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1.1: typische Vertreter von Initiatoren, Promotoren und Abfängern</i> .....	14
<i>Tabelle 2.1: untersuchte Farbstoffe</i> .....	21
<i>Tabelle 2.2: Bedingungen für die Hydrolyse</i> .....	24
<i>Tabelle 2.3: Hauptkomponenten von Gelb D</i> .....	27
<i>Tabelle 2.4 : Strukturvorschläge zu den gefundenen Komponenten von Gelb D (Handelsware und Hydrolysat)</i> .....	30
<i>Tabelle 2.5: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors; Es sind nur die elf Substanzen mit den größten Flächenwerten angegeben</i> .....	42
<i>Tabelle 2.6: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit. Es sind nur die Substanzen mit kleineren Flächenwerten angegeben</i> .....	43
<i>Tabelle 2.7: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors</i> .....	47
<i>Tabelle 2.8: Mit LC-QTOF/APCI-positiv gefundenen Substanzen von Gelb D Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors</i> .....	50
<i>Tabelle 2.9: Ermittlung der Summenformel anhand von Präzisionsmassen</i> .....	52
<i>Tabelle 2.10: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen</i> .....	53
<i>Tabelle 2.11: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Abbauprodukte der Masse 478 Da in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit</i> .....	55
<i>Tabelle 2.12: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten</i> .....	61
<i>Tabelle 2.13 : Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Größere Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches und sind mit * gekennzeichnet</i> .....	73
<i>Tabelle 2.14: Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Farbstoffhydrolysate und deren Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit</i> .....	76
<i>Tabelle 2.15: Versuchsbedingungen der Kapillarelektrophorese</i> .....	82
<i>Tabelle 2.16: Optimale Temperatur für die Oxidation der Farbstoffhydrolysate mit Peroxodisulfat</i> .....	89
<i>Tabelle 2.17: Verbrauch an Peroxodisulfat für die einzelnen Farbstoffhydrolysate</i> .....	89
<i>Tabelle 2.18: Durchsichtsfarbzahlen von Gelb D Hydrolysat (c = 2 mL/L) nach Behandlung mit PDS</i> .....	91
<i>Tabelle 2.19: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung</i> .....	96
<i>Tabelle 2.20: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Gelb D Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-negativ-Modus; SPE Anreicherung</i> .....	99
<i>Tabelle 2.21: Abbauprodukte von Gelb D Hydrolysat: Präzisionsmassen, Summenformeln, Abweichungen von den theoretischen Massen in ppm; ESI-negativ-Modus</i> .....	101
<i>Tabelle 2.22: Zuordnung exakter Massen zu Strukturen anhand von NMR-Experimenten</i> .....	102
<i>Tabelle 2.23: Gruppen verwendeter Textilhilfsmittel der Firma Cognis</i> .....	105
<i>Tabelle 2.24: Zu erwartende Konzentrationen der Textilhilfsmittel in realen Abwässern der Textilindustrie</i> .....	106

<i>Tabelle 2.25: Veränderung der Textilhilfsstoffe nach Hydrolyse oder Oxidation; Kontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR.....</i>	<i>108</i>
<i>Tabelle 4.1: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Maine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors .....</i>	<i>120</i>
<i>Tabelle 4.2: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundenen Substanzen von Maine C Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors .....</i>	<i>122</i>
<i>Tabelle 4.3: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen .....</i>	<i>123</i>
<i>Tabelle 4.4: Strukturvorschläge auf Grundlage von Präzisionsmassen.....</i>	<i>124</i>
<i>Tabelle 4.5: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabelle 4.6: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Marine C Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-negativ-Modus; SPE Anreicherung.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabelle 4.7: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors .....</i>	<i>131</i>
<i>Tabelle 4.8: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundene Massen von Blau E Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte sind außerhalb des linearen Bereiches des Detektors .....</i>	<i>132</i>
<i>Tabelle 4.9: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen .....</i>	<i>133</i>
<i>Tabelle 4.10: Strukturvorschläge auf Grundlage von Präzisionsmassen.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabelle 4.11: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Blau E Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung.....</i>	<i>137</i>
<i>Tabelle 4.12: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundenen Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors .....</i>	<i>141</i>
<i>Tabelle 4.13: Mit LC-QTOF/APCI-negativ gefundenen Substanzen von Rot F Hydrolysat in Abhängigkeit von der Ozonbehandlungszeit; Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors .....</i>	<i>144</i>
<i>Tabelle 4.14: Zuordnung der Summenformeln anhand der Präzisionsmassen .....</i>	<i>145</i>
<i>Tabelle 4.15: Strukturvorschläge auf Grundlage von Präzisionsmassen.....</i>	<i>147</i>
<i>Tabelle 4.16: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; ESI-negativ-Modus; SPE Anreicherung.....</i>	<i>149</i>
<i>Tabelle 4.17: Umfassende Auswertung der TIC-Chromatogramme von Rot F Hydrolysat vor und nach PDS-Behandlung; APCI-positiv-Modus; SPE Anreicherung.....</i>	<i>150</i>

## 7 Literaturverzeichnis

---

- 1 H. Schönberger, *Zur Abwasserfrage der Textilveredlungsindustrie, Dissertation TU Berlin 1996*
- 2 R. Krull, *Produktionsintegrierte Behandlung industrieller Abwässer zur Schließung von Stoffkreisläufen, ibvt - Schriftenreihe, Band 15*
- 3 A.F. Strickland; W.S. Perkins, *Textile Chemist and Colorists*, **1995**, 27, 11-15
- 4 I. Holme, *International Dyer*, **1997**, 182 (3), 32-41
- 5 ATV, *Arbeitsbericht zur Farbigkeit von Abwasser der Textilveredlungsindustrie der Arbeitsgruppe 23 (Textilabwasser) des ATV Fachausschuß 7.2, Stand 10/98*
- 6 J. Pierce, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, **1994**, 110, 131-133
- 7 K. Jedele, *Berichte Siedlungswasserwirtschaft*, **1983**, 78, 123-136
- 8 Sandoz AG, *Sicherheitsdatenblätter*
- 9 *Anhang 38 der dritten Verordnung zur Änderung der Abwasserordnung, Stand 06/2000*
- 10 K. Müller, H. Schönberger, *Melliand Textilberichte*, **2002**, 83, 836-840
- 11 Normenausschuss Wasserwesen im Deutschen Institut für Normung e. V., *DIN EN ISO 7997*, **1994**
- 12 E. Döpkins, R. Jonas, T. Jung, R. Krull, *Rückführung von Abwasserteilströmen der Textilveredlung in den Produktionsprozess. In: GVC (Hrsg.), Preprints Colloquium Produktionsintegrierter Wasser-/Abwassertechnik, „Nachhaltige Produktion in der Textilveredlung“ und „Membrantechnik“, Bremen 2001*, B 143- B 157
- 13 H. Zollinger, *Color Chemistry – Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, VCH-Weinheim*, **1987**
- 14 G. Ebner, D. Schelz, *Textilfärberei und Farbstoffe, Springer-Verlag*, **1989**
- 15 Römpp, *Römpp Chemielexikon*, **1995**, 5, 3804, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 16 E. H. Snider, J. J. Porter, *Ozone treatment of dye water, Journal of Water Pollution Control Fed.*, **1974**, 46, 886-894
- 17 G. Schulz, H. Herlinger, F. U. Gähr, T. Lehr, *Textile Praxis International*, **1992**, 47 (11), 1055-1062
- 18 H. Reissig, T. Jentsch, R. Fischer, *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser*, **1991**, 125, 275-304

- 
- 19 C. Gottschalk, J. A. Libra, A. Saupe, *Ozonation of water and waste water*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2000**
- 20 M. S. Harakeh, M. Butler, *Factor influencing the ozone inactivation of enteric virus in effluent*, *Ozone Science and Engineering*, **1984**, 6, 235-243
- 21 R. Becker, G. Lapresa, D. C. Hempel, *Aufarbeitung von Wasser: Desinfektion wässriger Lösungen durch Ozon; Chemie, Anlagen und Verfahren*, **1993**, 26, 72-74
- 22 P. Otto, M. Hempel, R. Krull, D. C. Hempel, *Partielle Ozonisierung recalcitranter Azofarbstoff Spaltprodukte zur Initiierung der biologischen Abbaubarkeit*, *gwf Wasser/Abwasser*, **1998**, 139, 579-585
- 23 M. Schmitt, D. C. Hempel, *Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit durch Vorbehandlung mit Ozon*, *Korrespondenz Abwasser*, **1993**, 40, 1469-1475
- 24 C. H. Möbius, D. Cordier, A. Helble, R. Kaulbach, M. Cordes-Tolle, *Elimination persistenter Verbindungen in biologisch gereinigtem Abwasser mit Ozon und weitergehender biologischer Reinigung*, *gwf, Wasser/Abwasser*, **1996**, 137, 646-651
- 25 W. J. Weber, *Physicochemical processes for water quality control: chapter 8, Chemical Oxidation*, Wiley Interscience, New York, **1972**
- 26 J. Hoigne, H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I. Water Research*, **1983**, 17, 173-183
- 27 B. Croissant, K. Efferen, D. Frahne, *Reaktivfarbstoffe im Abwasser – sind sie durch ein bakterielles Symbiosesystem abbaubar? Melliand Textilberichte*, **1996**, 77, 334
- 28 R. Criegee, *Chemiker Zeitung*, **1975**, 99 (3), 138-141
- 29 P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press, Inc., **1982**, Volume II
- 30 C. von Sonntag, *Degradation of Aromatics by Advanced Oxidation Processes in Water Remediation: some Basics Considerations*, *Journal Water Supply Research and Technology-Aqua*, **1996**, 45, 84-91
- 31 G. V. Buxten, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *Critical Review of Rate Constants for Oxidation of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals(OH<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in Aqueous Solutions*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1988**, 17, 513-886
- 32 F. U. Gähr, *Oxidativer Abbau von Reaktivfarbstoffhydrolysaten durch Ozon*, *Dissertation*, **1992**
- 33 M. Pittroff, H. Gregor, *Melliand Textilberichte*, **1992**, 6, 526-529

- 
- 34 U. Sewekow, *Melliand Textilberichte*, **1993**, 2, 153-157
- 35 Hung-Yee Shu, Ching-Rong Huang, *Chemosphere*, **1995**, 31,8, 3813-3825
- 36 G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, *Chemosphere*, **1994**, 28, 8, 1447-1454
- 37 W. Sepp, J. Lange, *Textilveredlung*, **1999**, 34, 10-16
- 38 A. Liebau, *Zur oxidativen Entfärbung von Wasserschadstoffen mit Peroxodisulfat*,  
*Dissertation Universität Halle-Wittenberg*, **1992**
- 39 Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter  
*Verlag*, 91.-100. Auflage, **1985**, 523
- 40 W. Dreher, *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung*,  
*Sonderforschungsbereich (sfb) 193*, Technische Universität Berlin, **1999**, 11, 3-23
- 41 Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, **1988**
- 42 E. Briner, E. Perrottet, *Helvetica Chimica Acta*, **1939**, 22, 397