

**Die Chromatomembran-Methode als
Probenvorbereitung für die
Gaschromatographie**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Carsten Bloch

aus Hamburg

1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1995 bis Januar 1999 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Prof. Dr. J. Simon durchgeführt.

Die Abfassung des Textes erfolgte nach den Regeln der seit 1998 geltenden Rechtschreibung.

1. Gutachter:	Prof. Dr. J. Simon
2. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. G. Marx
Tag der Disputation:	30.04.1999

Danksagung

Herrn Professor Dr. J. Simon danke ich für die Themenstellung und die Unterstützung durch wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises der Universität St. Petersburg, insbesondere Professor Dr. Leonid N. Moskvina, Oleg V. Rodinkov und auch Dr. Tatiana G. Nikitina, danke ich für die Überlassung der Chromatomembran-Zellen und zahlreiche Anregungen für diese Arbeit, ebenso Professor Dr. R. Schomäcker von der Technischen Universität Berlin.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Institutes, insbesondere den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Professor Simon: Holger Erxleben, Annette Kirchhoff, Regina Reinke und auch Jutta Bockhardt für ihre konstruktive Kritik, den endlosen Diskussionen und zahllosen Gummibärchen.

Außerdem danke ich meinen Kollegen Oliver Kintzel und Astrid Heiland, die mich durch Studium und Promotion begleitet haben, für die zusammen erlebten, manchmal aufregenden und manchmal auch weniger aufregenden Augenblicke im Reich der Chemie.

Summary

The chromatomembrane-method is a new extraction technique. An aqueous phase flows through the macropores of a biporous material (PTFE). As a consequence of capillary phenomena the liquid is not able to penetrate into the micropores, so that a nonpolar phase (a gas or a liquid organic phase) can flow through these micropores. At the interface boundary surface an analyt transfer can occur.

The combination of this chromatomembrane-method with the gaschromatography is described. Organic compounds in aqueous solutions was determined after a liquid-gas-extraction or a liquid-liquid-extraction by using a chromatomembrane-cell.

The liquid-gas-extraction was preferred for the determination of volatile organic compounds (VOC's). The VOC's were extracted into a nitrogen stream and injected via a six-port-valve into the gaschromatographic system. By using a trap for accumulation the detection limits of the VOC's were in the $\mu\text{g/l}$ range. The influences of flow rates, temperature and salt concentration were investigated. A mathematical calculation for these effects in the chromatomembrane-method was developed.

For semivolatile or non-volatile organic compounds an extraction into a gas phase is not possible in an easy way. But these compounds can also be determined with the CM-method, if a liquid-liquid-extraction will be taken. For this extraction it must be prevented that too large volumes of the organic solvent will be injected into the gaschromatographic system. This is the reason that another step must be carried out in the experimental system: After the organic compounds are accumulated in a trap, the solvent must be blown out of this trap with a nitrogen stream. Then the organic compounds were desorbed on a thermal way and injected into the GC. On this way semivolatile organic compounds could be detected in the $\mu\text{g/l}$ range too.

The advantages of the CM-method are the easy possibility of automation, low detection limits, a better distribution of compounds in liquid-gas-systems and the possibility of working with very low volumes of solvents in a liquid-liquid-systems.

Zusammenfassung

Die Chromatomembran-Methode (CM-Methode) ist eine neues Extraktionsverfahren. Hierbei bewegt sich eine wässrige Phase in den Makroporen eines biporösen Materials (PTFE). Aufgrund von Kapillarphänomenen ist sie nicht in der Lage, in die Mikroporen einzudringen. Durch diese Mikroporen kann daher eine unpolare Phase fließen, ohne dass eine Vermischung der Phasen auftritt. An der Phasenkontaktfläche kann jedoch ein Stoffaustausch stattfinden.

In dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten, die sich aus einer Verbindung dieser CM-Methode mit der Gaschromatographie ergeben, untersucht. Hierfür wurden organische Verbindungen in wässrigen Proben sowohl nach einer Flüssig-Gas- als auch nach einer Flüssig-Flüssig-Extraktion in einer CM-Zelle gaschromatographisch bestimmt.

Die Flüssig-Gas-Extraktion wurde für die Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) durchgeführt. Die VOCs wurden in einen Stickstoffstrom extrahiert und über ein 6-Port-Ventil injiziert. Wird eine Falle zur Anreicherung verwendet, lassen sich Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich erzielen. Die Einflüsse von Flussraten, Temperatur und Elektrolytkonzentration auf die Extraktion wurde untersucht und mathematisch beschrieben.

Für schwerer flüchtige Verbindungen ist eine Extraktion in eine Gasphase nur bedingt möglich. Diese Verbindungen konnten jedoch nach einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode bestimmt werden. Es musste dabei verhindert werden, dass eine zu große Menge an organischem Lösungsmittel injiziert würde. Deshalb musste vor der eigentlichen Injektion noch ein Schritt geschaltet werden, bei dem das Lösungsmittel eliminiert werden konnte. Auf diese Weise konnten auch für mäßig flüchtige organische Verbindungen Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich erzielt werden.

Die Vorteile der CM-Methode sind eine große Flexibilität, die leichte Automatisierbarkeit und gute Nachweisgrenzen.

Inhalt

Inhalt	1
1. Einleitung und Problemstellung	3
2.Theoretischer Teil	
2.1 Methoden der Probenvorbereitung in der Wasseranalytik	7
2.1.1 Extraktions- und Anreicherungsverfahren	7
2.1.1.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion	9
2.1.1.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion polarer Substanzen	12
2.1.1.3 Festphasenextraktion	13
2.1.1.4 Festphasenmikroextraktion	15
2.1.1.5 Headspace-Analyse	18
2.1.1.6 Purge-and-Trap-Technik	22
2.1.2 Membranen	24
2.2 Die Chromatomembran-Methode	27
2.2.1 Aufbau der Chromatomembran-Zelle	28
2.2.2 Prinzip der Chromatomembran-Zelle	29
2.2.3 Die Chromatomembran-Methode in der Analytik	34
3. Experimenteller Teil und Diskussion	
3.1. Ermittlung der Phasenkontaktfläche in der Chromatomembran-Zelle	38
3.1.1 Geräte und Chemikalien	40
3.1.2 Versuchsdurchführung	40
3.1.3 Ergebnisse	42
3.2 Flüssig-Gas-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode	46
3.2.1 Geräte und Chemikalien	46

3.2.2 Leichtflüchtige organische Verbindungen	47
3.2.3 Versuchsaufbau	48
3.2.4 Der Einfluss äußerer Parameter auf die Extraktion.	49
3.2.4.1 Das Gleichgewicht	49
3.2.4.2 Mathematische Betrachtung des Gleichgewichts	51
3.2.4.3 Der Zeitfaktor bei der Gleichgewichtseinstellung	55
3.2.4.4 Beurteilung der Gleichgewichtseinstellungszeiten	58
3.2.4.5 Nachweisgrenzen der Flüssig-Gas-Extraktion.	60
3.2.4.6 Anreicherung in einer Falle	62
3.2.4.7 Der Einfluss der Temperatur	66
3.2.4.8 Nachweisgrenzen bei höheren Temperaturen	69
3.2.4.9 Aussalzeffekte	72
3.2.5 Vergleich mit der Purge-and-Trap-Technik	74
3.2.6 Überblick zur Diskussion der Flüssig-Gas-Extraktion	78
3.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode . .	81
3.3.1 Versuchsdurchführung	81
3.3.2 Die Probenschleife	83
3.3.3 Die Flussraten durch die Chromatomembran-Zelle	87
3.3.4 Nachweisgrenzen der Flüssig-Flüssig-Extraktion	90
3.3.5 Vergleichende Messungen ohne Chromatomembran-Zelle	91
3.3.6 Vergleich von Flüssig-Flüssig-Extraktion und Flüssig-Gas-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode	93
4. Zusammenfassung und Ausblick	96
5. Literatur.	100
6. Anhang	106
6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	106
6.2 Verzeichnis der Symbole	107
6.3 Tabellen	108