

## 1. Einleitung und Problemstellung

Louis Pasteur war der erste Wissenschaftler, der der Frage nachging, wie in den Anfängen der Erdgeschichte die organischen Moleküle entstanden sein mochten. Er füllte keimfreies Wasser in ein Glas, sorgte für keimfreie Luft über diesem Wasser und stellte das Gefäß vier Jahre lang verschlossen in eine Ecke. Nach dieser Zeit stellte er zu seiner Enttäuschung jedoch fest, dass sich in seinem „Urozean“ kein einziges organisches Molekül gebildet hatte.

In den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts wiederholte Stanley Miller den Versuch. Er ging dabei allerdings von einer anderen, das heißt von einer sauerstofffreien Uratmosphäre aus. Nicht Luft, sondern ein Gemisch aus Wasserstoff, Methan und Ammoniak wehte in seinen Kolben. Miller führte dem System zusätzlich Energie in Form einer elektrischen Entladung zu, und nach nur drei Wochen hatte er neun verschiedene organische Moleküle erzeugt [1].

Inzwischen findet man in dem, was einmal die Urozeane waren, mehr als 2000 organische Verbindungen - solange man nur die Verbindungen zählt, die einen anthropogenen Ursprung haben. Hierzu gehören die meisten chlororganischen Substanzen ebenso wie Tenside und zahlreiche Organophosphate. Nach Schätzungen von Umweltinstituten geht von etwa einem Drittel dieser Verbindungen eine Gefahr für Mensch und Natur aus [2]. Das bedeutet, ein Drittel dieser Substanzen beeinträchtigt die Selbstreinigung der Gewässer, wirkt toxisch auf Tiere und Wasserorganismen oder verhindert eine mögliche anthropogene Wassernutzung. Aus diesem Grund existieren heutzutage für die meisten organischen Substanzen in Brauchwasser Grenzwerte. Die Trinkwasserverordnung der Europäischen Union von 1980 legt beispielsweise solche Grenzwerte für einzelne Pestizide in Trinkwasser auf 0,1 µg/l oder für polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) auf 0,2 µg/l fest [3].

Um die Einhaltung dieser Grenzwerte überprüfen zu können, ist eine entsprechende Technik nötig, mit der Analysen in diesen geringen Größenordnungen möglich sind. Als unentbehrliche Hilfsmittel erweisen sich hierfür leistungsfähige Trennmethoden wie beispielsweise die Gaschromatographie (GC): Die meist recht komplexe Matrix der wässrigen Umweltprobe wird in ihre einzelnen Verbindungen aufgetrennt, anschließend können diese mit einer breiten Auswahl an empfindlichen und selektiven Detektoren bestimmt werden.

Die absolute Substanzmenge, die mit diesen Detektoren noch erfasst werden kann, liegt im pg-Bereich [4]. Bei den vielseitig verwendbaren Flammenionisationsdetektoren beträgt sie 10 pg, bei Massenspektrometern oder Elektroneneinfang-Detektoren sogar 1 pg.

Um für die Einhaltung der vorgegebenen Grenzwerte diese geringen Substanzmengen zu bestimmen, müssten 0,1 ml bis 1 ml der wässrigen Probe in das GC-System injiziert werden. Die Injektion solcher relativ großen Wassermengen bringt allerdings einige Probleme mit sich. Die GC-Säule kann geschädigt werden, oder die in der GC-Technik häufig mit einer Flamme arbeitenden Detektoren werden gestört.

Die direkte Injektion einer wässrigen Probe auf eine GC-Säule wird daher mit einer geringeren Probenmenge vorgenommen und zeigt dadurch auch nur eine geringe Empfindlichkeit. Selten erreicht sie Nachweisgrenzen im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich [5].

So wurden zahlreiche Methoden entwickelt, bei denen die gesuchten Verbindungen vor der Injektion aus der wässrigen Probe isoliert werden. Auf diese Weise wird einerseits die Matrix der Probe für die Chromatographie verträglicher und andererseits die Konzentrationen der zu untersuchenden Komponenten erhöht. Die verschiedenen Techniken können in drei Gruppen eingeteilt werden [6]:

- 1) Die gesuchten Substanzen können mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und anschließend aufkonzentriert werden. Danach erfolgt die Injektion der angereicherten organischen Phase auf die Säule des Gaschromatographen.
- 2) Daneben können die Verbindungen auch direkt von einer festen Oberfläche oder einer immobilisierten flüssigen Phase adsorbiert werden. Nach der Eliminierung der wässrigen Phase werden die Komponenten anschließend für die Analyse chemisch oder auch thermisch desorbiert.
- 3) Die dritte Variante bietet sich für Verbindungen an, deren Flüchtigkeit ausreichend groß ist: Zwischen der wässrigen Probe und der Gasphase über der Probe stellt sich ein Gleichgewicht ein. Daher genügt es, die Konzentration der Substanzen in der Gasphase zu analysieren, um Rückschlüsse auf die Konzentration in der wässrigen Phase ziehen zu können. Bei diesen Verfahren extrahiert man die Verbindungen vor der Injektion somit in eine Gasphase.

Welche der Varianten die meisten Vorteile bietet, hängt vom jeweiligen Analysenproblem ab. Hierbei spielen vor allem die Matrix und die chemischen und physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen eine Rolle.

Die in dieser Arbeit untersuchte Chromatomembran-Methode stellt eine neue Technik für Probenvorbereitungen dar. Das Prinzip der Methode beruht auf Kapillar-Phänomenen. Ein Block aus einem hydrophoben, biporösen Material wird von der wässrigen Probe und einer unpolaren Phase gleichzeitig durchflossen. Die größeren Poren stehen dabei ausschließlich der wässrigen Phase zur Verfügung, während die kleineren Poren mit der unpolaren Phase gefüllt werden. Ein Eindringen der wässrigen Phase in diese Poren wird durch den Kapillardruck des Wassers verhindert. An der Phasengrenzfläche ist jedoch ein Stoffaustausch möglich: die Extraktion [7].

Die Chromatomembran-Methode ermöglicht sowohl eine Flüssig-Flüssig-Extraktion der Komponenten in eine organische Phase als auch bei leichtflüchtigen Verbindungen eine Flüssig-Gas-Extraktion. Ein Umschalten zwischen diesen Varianten ist dabei ohne große apparative Änderungen möglich.

In dieser Arbeit sollten die Möglichkeiten untersucht werden, die sich aus der Verbindung der Chromatomembran-Methode mit der Gaschromatographie als einer der Standard-Methoden für die Analytik organischer Verbindungen ergeben. Dabei sollten beide der Chromatomembran-Methode zugänglichen Varianten - die Flüssig-Gas-Extraktion und die Flüssig-Flüssig-Extraktion - als Methode zur Probenvorbereitung wässriger Proben entwickelt werden.

Für die Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Komponenten konnte die Möglichkeit genutzt werden, dass diese in einen Gasstrom extrahiert werden können und man die Gasphase anschließend direkt auf die GC-Säule injizieren kann.

Speziell sollten hierbei Faktoren wie Temperatur, Elektrolytkonzentration und Flussraten, die die Extraktion in der Chromatomembran-Zelle beeinflussen, untersucht und, wenn möglich, mathematisch beschrieben werden.

Schwerflüchtige Verbindungen, bei denen die Extraktion in eine Gasphase nur bedingt möglich ist, sollten mit Hilfe der Chromatomembran-Zelle in eine flüssige organische Phase überführt werden. Hierbei ist jedoch das Problem zu lösen, dass bei der Injektion einer flüssigen Phase nur ein geringeres Volumen injiziert werden kann. Daher mussten Wege für eine weitere Anreicherung gefunden werden, damit eine genügend große Substanzmenge auf die GC-Säule gelangen würde.

Die Stärken und Schwächen der beiden Varianten der Chromatomembran-Methode sollten herausgearbeitet werden. Insbesondere sollte auch ein Vergleich zu den herkömmlichen Methoden zur Probenvorbereitung wässriger Proben für die Gaschromatographie gezogen werden. Die Frage, die es zu beantworten gilt, lautet: Inwieweit stellt die Chromatomembran-Methode eine Verbesserung gegenüber den bisherigen Methoden zur Probenvorbereitung dar?

Die Messungen wurden exemplarisch mit 15 verschiedenen organischen Verbindungen durchgeführt. Anhand dieser Beispiele wurden die Möglichkeiten der Verbindung von Chromatomembran-Methode und Gaschromatographie dargestellt.