

3.2 Flüssig-Gas-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode

Die Gaschromatographie bietet sich als Analysenmethode an, wenn mit der CM-Methode Substanzen in eine flüssige organische Phase oder aber auch in eine Gasphase extrahiert werden sollen. Im Gegensatz zu den bisherigen Anwendungen der CM-Methode in der Wasseranalytik ist es bei der Bestimmung von Spuren unpolarer Verbindungen jedoch nicht nötig, dass der Extraktion eine chemische Reaktion vorgeschaltet wird. Die Triebkraft der Verbindungen zu einem Phasenübergang ist genügend groß.

In dieser Arbeit wurden zunächst leichtflüchtige organische Substanzen in wässriger Phase bestimmt. Diese wurden in eine Stickstoffphase extrahiert und dort analysiert. Da bei schwerer flüchtigen Verbindungen die Extraktion in eine Gasphase weniger gut funktioniert, wurde anschließend die Möglichkeit untersucht, inwieweit sich Vorteile aus einer Extraktion in eine organische Phase ergeben.

3.2.1 Geräte und Chemikalien

Als Gaschromatograph wurde ein HP 5890 series II der Firma *Hewlett-Packard* verwendet. Als Säule diente bei der Flüssig-Gas-Extraktion eine Kapillar-Säule HP-20M (25 m x 0,32 mm x 0,3 µm). Als Detektor wurde in beiden Fällen ein Flammenionisations-Detektor (FID) verwendet. Die Ergebnisse zur Anreicherung der VOCs in einer Falle (Kapitel 3.2.4.6) stammen aus Messungen mit einem Gaschromatographen *Tsvet 560*. Dabei wurde eine mit Polysorb-1 gepackte, einen Meter lange Stahl-Säule (Innendurchmesser: 2 mm) verwendet. Als Detektor diente auch hier ein FID.

Als Trägergas wurde Stickstoff (5.0) von der Firma *Linde* verwendet, Brenngase waren Wasserstoff (5.0) und synthetische Luft, ebenfalls von *Linde*. Die übrigen Chemikalien in p.a.-Qualität stammten von der Firma *Merck*.

Die wässrigen Proben wurden durch Zugabe von einzelnen Substanzen oder von Stammlösungen in dest. Wasser hergestellt. Die Injektion erfolgte dabei mit einer Mikroliterspritze von *Hewlett-Packard*. Die Stammlösungen bestanden bei den Versuchen zur Flüssig-Gas-Extraktion aus Gemischen der jeweiligen organischen Komponenten. Bei den Versuchen zur Flüssig-Flüssig-Extraktion waren es Lösungen der untersuchten Verbindungen in Aceton.

Die Schläuche für die wässrige Phase und für die Gasphase bestanden aus PTFE (0,8 mm Innendurchmesser) und waren von der Firma *Chromatographie Service*. Die 6-Port-Ventile aus PTFE stammten ebenfalls von *Chromatographie Service*. Die Schläuche für die organische Phase waren Viton-Schläuche von *Perkin Elmer*. Der Transport der organische Phase erfolgte mit der Pumpe Miniplus 3 von *Gilson*.

Die Chromatomembran-Zelle wurde in Handarbeit in der St.-Petersburger Universität von der Arbeitsgruppe L. N. Moskvín hergestellt. Die Maße der CM-Zelle waren 1 cm x 1 cm (in Richtung der unpolaren Phase) x 2 cm (in Flussrichtung der wässrigen Phase). In den Versuchen zur Flüssig-Gas-Extraktion war sie mit einem Aluminiummantel versehen, in den Versuchen zur Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde eine CM-Zelle mit einem PTFE-Mantel verwendet.

3.2.2 Leichtflüchtige organische Verbindungen

Leichtflüchtige organische Substanzen (VOCs) können wie bei der Headspace-Analyse oder der Purge-and-Trap-Technik in eine Gasphase extrahiert werden. Zu den VOCs zählen zahlreiche Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether und Chlorkohlenwasserstoffe. Die Definition der VOCs ist in der Literatur nicht einheitlich. Meist erfolgt sie über die Siedepunkte der Substanzen. Dabei werden die VOCs als Verbindungen angegeben, deren Siedepunkte unter 150°C oder auch unter 300°C liegen [81].

Die Emissionen von VOCs in die Umwelt lagen in Deutschland 1995 bei etwa 2 Mio t [82], sind seit dem aber infolge von verschärften Richtlinien rückläufig. Die Hauptquellen sind die Lösungsmittelverwendung (1994: 51%) und der Straßenverkehr (1994: 32%). Die Emissionen erfolgen zum größten Teil in die Atmosphäre, wo sie eine große Rolle bei der Entstehung von Sommersmog spielen. Durch Auswaschung und teilweise auch durch direkte Einleitungen gelangen die VOCs und ihre atmosphärischen Zersetzungsprodukte auch ins Oberflächenwasser.

Aufgrund der Vielzahl an Verbindungen lassen sich den VOCs keine allgemeinen biogenen Eigenschaften zuordnen. Zahlreiche VOCs gelten jedoch als teratogen, cancerogen und mutagen [83].

Unter Verwendung eines N_2 -Stroms als unpolare Phase ist eine VOC-Bestimmung mit der CM-Methode möglich. Die Stickstoff-Phase muss hierfür direkt im Anschluss an die Extraktion analysiert werden.

3.2.3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Flüssig-Gas-Extraktion ist in Bild 18 dargestellt: Die wässrige Probe befand sich in einer 2,5-l-Glasflasche und wurde mit Hilfe eines Stickstoffdruckes durch die CM-Zelle gepumpt. Gleichzeitig floss Stickstoff durch die Mikroporen der CM-Zelle, beide Flussraten ließen sich über Ventile regulieren.

Der aus der CM-Zelle kommende Stickstoff wurde über ein 6-Port-Ventil in eine PTFE-Probenschleife mit einem Volumen von $100 \mu\text{l}$ geleitet. Durch Umschalten des 6-Port-Ventils konnte der Inhalt der Probenschleife auf die GC-Säule injiziert werden. Die Detektion erfolgte mit einem FID, die Auswertung an einem PC mit dem Programm *HP ChemStation* von Hewlett-Packard.

Die Stickstoff-Flussrate über die Kapillar-Säule betrug 4 ml/min . Die Ofentemperatur des GC wurde bei 70°C gehalten, die Detektortemperatur betrug 230°C .

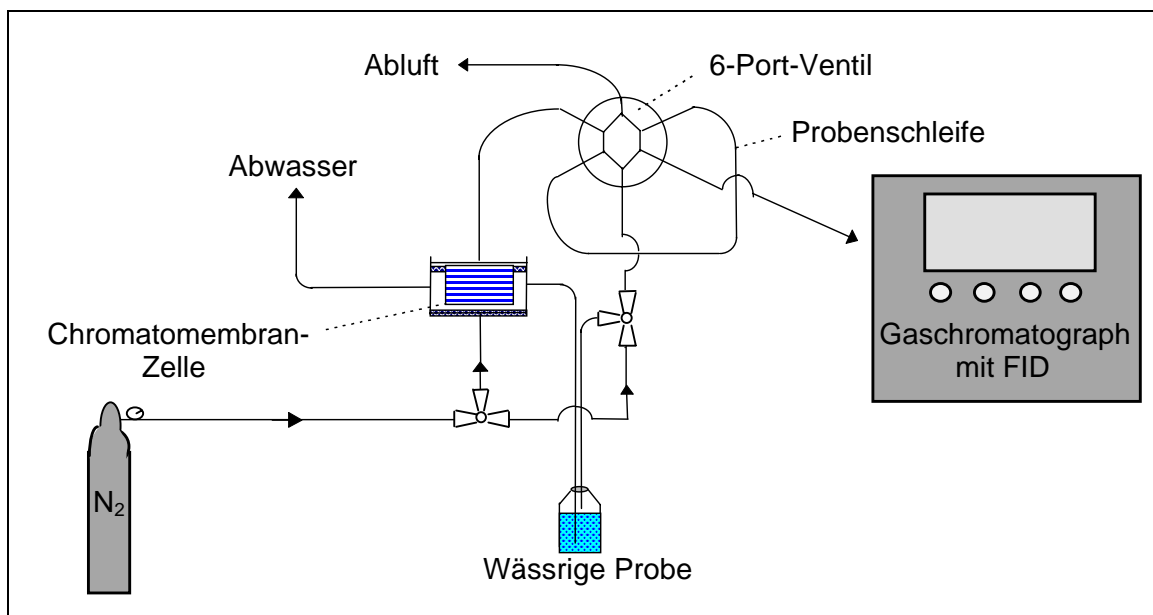


Bild 18: Versuchsaufbau für die Flüssig-Gas-Extraktion mit der CM-Methode.

3.2.4 Der Einfluss äußerer Parameter auf die Extraktion

3.2.4.1 Das Gleichgewicht

Schickt man eine wässrige Probe, in der einige VOCs gelöst sind, durch den beschriebenen Versuchsaufbau, erhält man ein Gaschromatogramm, wie es in Bild 19 dargestellt ist. Die Extraktion der VOCs in der CM-Zelle findet also wie erwartet statt. Offen ist jedoch die Frage, welche Parameter die Messung mit der CM-Methode beeinflussen und was die CM-Methode als Probenvorbereitung für die GC letztendlich zu leisten vermag.

Dass man es in der Flüssig-Gas-Extraktion bei den meisten Substanzen mit einem Gleichgewicht zu tun hat und nicht mit einer vollständigen Extraktion, ergibt sich aus den Beziehungen (24) und (25). Aus diesen Beziehungen geht hervor, dass bei Verteilungskoeffizienten, die kleiner sind als das Verhältnis der Flussrate von wässriger Phase zu der der Gasphase, ein Gleichgewicht anzutreffen ist. Bei Verteilungskoeffizienten, die größer sind als dieses Verhältnis, erreicht man hingegen eine vollständige Extraktion.

Die Verteilungskoeffizienten der meisten der hier untersuchten Substanzen

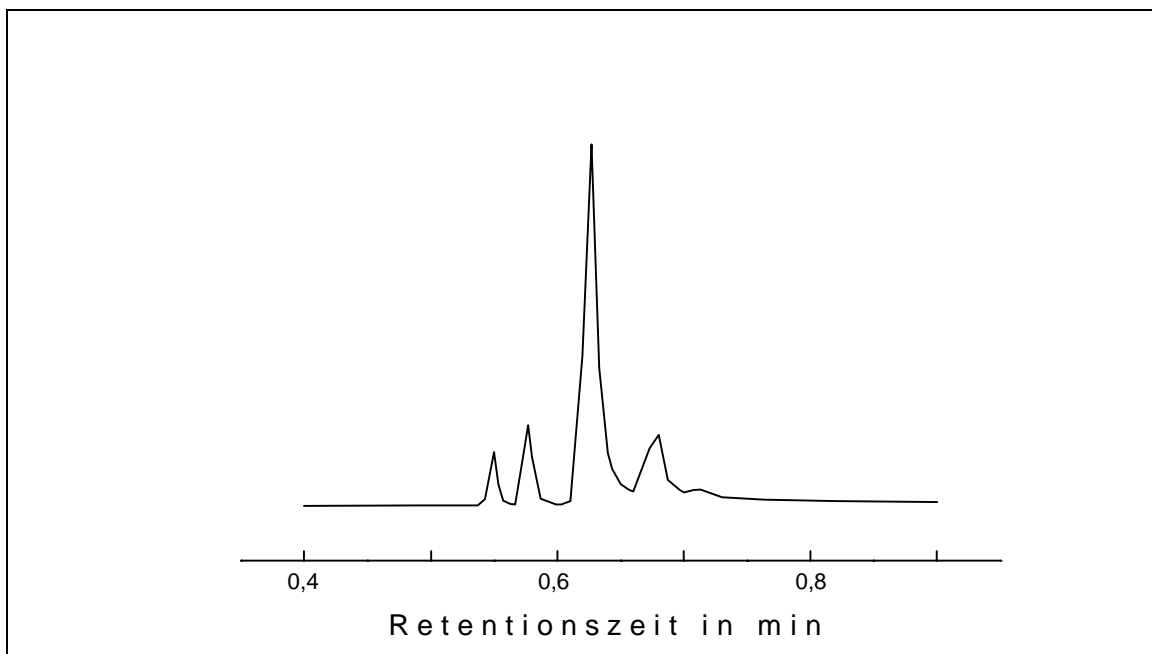


Bild 19: Gaschromatogramm einer wässrigen Probe mit 2,7 mg/l Aceton, 540 µg/l Chloroform, 110 µg/l Benzol und 26 µg/l Hexan nach Aufbereitung mit der CM-Methode.

liegen in einer Größenordnung von $k = 0,1$. Die Flussrate der Gasphase blieb in dieser Arbeit stets unterhalb von 40 ml/min, da oberhalb dieses Wertes Gas in die Makroporen drang und somit ein gasblasenfreier Transport der wässrigen Phase nicht mehr möglich war. Unter diesen Bedingungen gilt: Solange die Flussrate der wässrigen Phase nicht kleiner wird als 4 ml/min, stellt sich zwischen den Phasen ein Gleichgewicht ein. Lediglich bei Alkanen wie Hexan (Verteilungskoeffizient $k = 20$) tritt eine vollständige Extraktion auf.

Für die Purge-and-Trap-Methode war bereits festgestellt worden, dass die Lage des Gleichgewichtes vom Verhältnis der Flussraten zueinander abhängig ist. Um eine solche Abhängigkeit auch für die CM-Methode zu überprüfen, wurde eine wässrige Probe hergestellt, in der sich 1,0 mg/l Diethylether, 7,2 mg/l Ethylacetat und 0,44 mg/l Benzol befanden. Diese wässrige Lösung wurde mit einer konstanten Flussrate von 5 ml/min durch die CM-Zelle gepumpt, dazu wurde die Flussrate der Gasphase zwischen 3 ml/min und 35 ml/min variiert.

Die gefundenen Abhängigkeiten entsprachen in etwa den Erwartungen nach Gl. (9): Zunächst stiegen die Signale an, bis sie sich einem Grenzwert näherten (Bild 20). Je kleiner der Verteilungskoeffizient der Substanz war, desto schneller war der Grenzwert erreicht.

Der Wert, dem sich die Kurven annäherten, ergab sich aus dem Verteilungs-

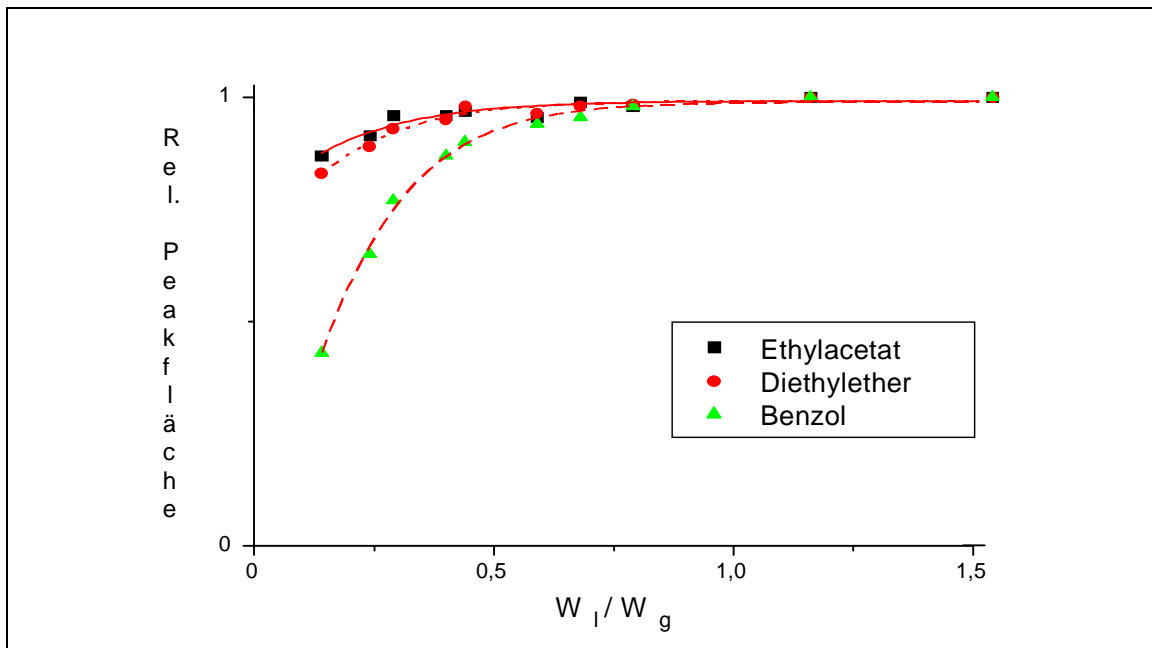


Bild 20: Abhängigkeit der relativen Peakfläche vom Verhältnis der Flussraten von der wässrigen Phase W_l und der Gasphase W_g .

koeffizienten der jeweiligen Substanz. Das heißt: Bei Diethylether beispielsweise entspricht die Grenzwert-Konzentration in der Gasphase bei einem Verteilungskoeffizienten von $k = 0,025$ dem 0,025-fachen der Konzentration in der wässrigen Phase, bei Benzol ($k = 0,2$) dem 0,2-fachen. Dies konnte durch eine Kalibrierung nach direkter Injektion der Stammlösung mit einer Mikroliterspritze bestätigt werden.

3.2.4.2 Mathematische Betrachtung des Gleichgewichts

Eine Beschreibung der Abhängigkeiten der Peakflächen vom Verhältnis der Flussraten mit Gl. (9) ist jedoch nur bedingt möglich. Bei genauem Hinsehen fällt auf, dass sich kleine Abweichungen zu den erwarteten Werten ergeben. Für Diethylether stimmen Experiment und Theorie noch überein, doch bei Substanzen mit etwas größeren Verteilungskoeffizienten wie Benzol tritt bereits eine Abweichung auf (Bild 21). Der Grenzwert wird im Experiment schneller erreicht als nach Gl. (9), oder anders ausgedrückt: Bei niedrigen Verhältnissen von der Flussrate der wässrigen Phase zur Gasflussrate ist die Lage des Gleichgewichtes zugunsten der Gasphase verschoben. In diesem Falle lässt

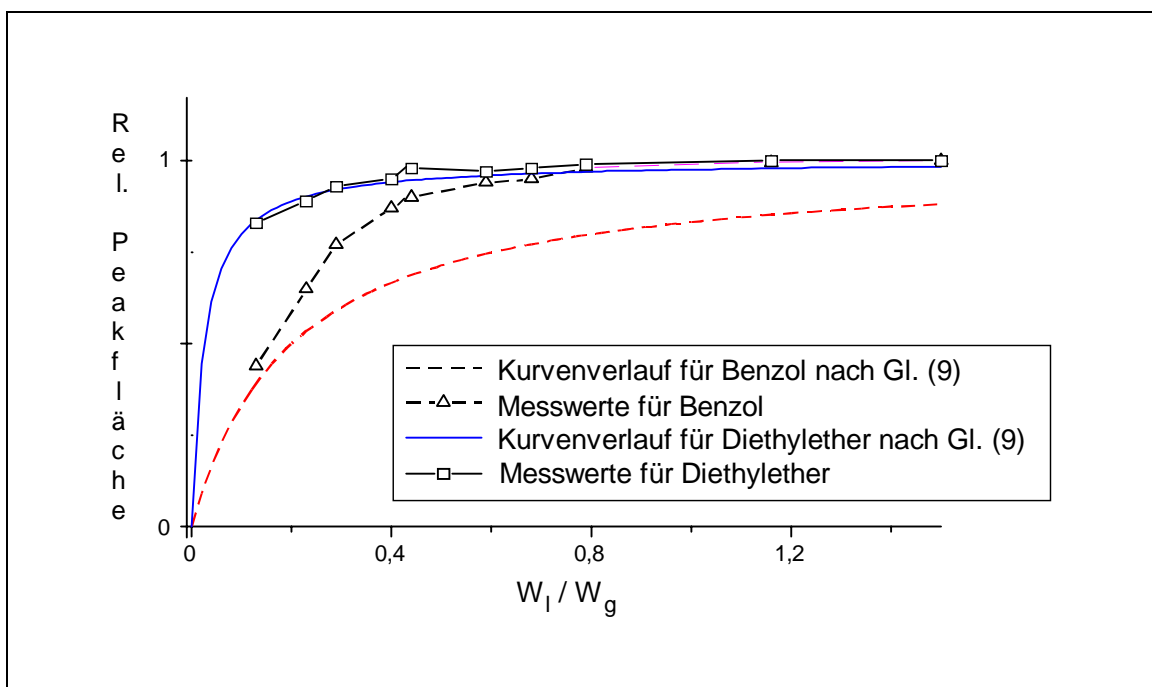


Bild 21: Experimenteller und berechneter Kurvenverlauf für die Abhängigkeit der Peakfläche vom Verhältnis der Flussraten zueinander an den Beispielen Benzol und Diethylether.

sich die Konzentration in der Gasphase nicht mehr nach der für die Purge-and-Trap-Technik geltenden Gleichung beschreiben.

Anscheinend gibt es zwischen der Extraktion bei der PT-Methode und der bei der CM-Methode einen Unterschied. Der Grund hierfür liegt in der Geometrie der CM-Zelle. In dieser hat man es nicht nur mit einem einzelnen Reaktionsraum zu tun, in dem sich das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen einstellen kann. Vielmehr hat man mehrere Kaskaden von Reaktionsräumen hintereinander.

Das bedeutet: Zwischen dem Gas in einer Mikropore und der wässrigen Phase in einer benachbarten Makropore stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dann wandert das angereicherte Gas weiter in die nächste Mikropore, und erneut stellt sich das Gleichgewicht zwischen dem Gas und der wässrigen, allerdings noch nicht abgereicherten Phase in der benachbarten Makropore ein. Danach wandert das Gas in die nächste Mikropore und so weiter. Die Konzentration in der wässrigen Phase c_i berechnet sich für einen Reaktionsraum durch Einsetzen von Gl. (10) in Gl. (9) zu

$$c_i = \frac{c / k}{1 / k + W_g / W_l} = \frac{c}{1 + k \cdot W_g / W_l} \quad (36)$$

mit c_i, c = Konzentration in der wässrigen Phase nach bzw. vor Einstellung des Gleichgewichts
 W_g, W_l = Flussrate der Gasphase bzw. der wässrigen Phase
 k = Verteilungskoeffizient

Kommt ein zweiter Reaktionsraum in Richtung der Flussrate der wässrigen Phase hinzu, muss für die Einstellung des Gleichgewichtes berücksichtigt werden, dass in diesem Reaktionsraum anstelle der Ausgangskonzentration c nur noch die geringere Konzentration c_i an dem Gleichgewicht beteiligt ist. So ergibt sich für die Konzentration $c_{i,2}$ am Ende des zweiten Reaktionsraums

$$c_{i,2} = \frac{c}{1 + k \cdot W_g / 2 \cdot W_l} - \left(\frac{c - \frac{c}{1 + k \cdot W_g / 2 \cdot W_l}}{1 + k \cdot W_g / 2 \cdot W_l} \right) = \frac{c}{(1 + k \cdot W_g / 2 \cdot W_l)^2} \quad (37)$$

mit $c_{i,2}$ = Konzentration in der wässrigen Phase am Ende des zweiten Reaktionsraumes

Das Ersetzen von W_g durch $W_g/2$ ergibt sich aus der Tatsache, dass sich die gesamte Gasflussrate hier auf zwei Reaktionsräume verteilt. Jeden einzelnen dieser Reaktionsräume durchfließt daher nur die Hälfte des gesamten Gasstroms.

Erhöht man die Zahl der Reaktionsräume auf n , ergibt sich für ein eindimensionales Kaskadenmodell in Flussrichtung der wässrigen Phase

$$c_l = \frac{c}{(1 + k \cdot W_g / n \cdot W_l)^n} \quad (38)$$

mit $n = \text{Zahl der Extraktionsschritte}$

Unter Einbeziehung von Gl. (11) zur Massenerhaltung ergibt sich für die Konzentration in der Gasphase

$$c_g = \frac{c_l \cdot W_l}{W_g} \cdot \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k \cdot W_g}{W_l \cdot n}\right)^n} \right) \quad (39)$$

Solche Kaskaden treten jedoch nicht nur in Flussrichtung der wässrigen Phase auf. Auch die Gasphase wandert von einem Reaktionsraum in den nächsten, so dass dieses Modell zu einem zweidimensionalen Kaskadenmodell (Bild 22) erweitert werden muss. Hierdurch erhält man für die Konzentration in der Gasphase die Gleichung [66]

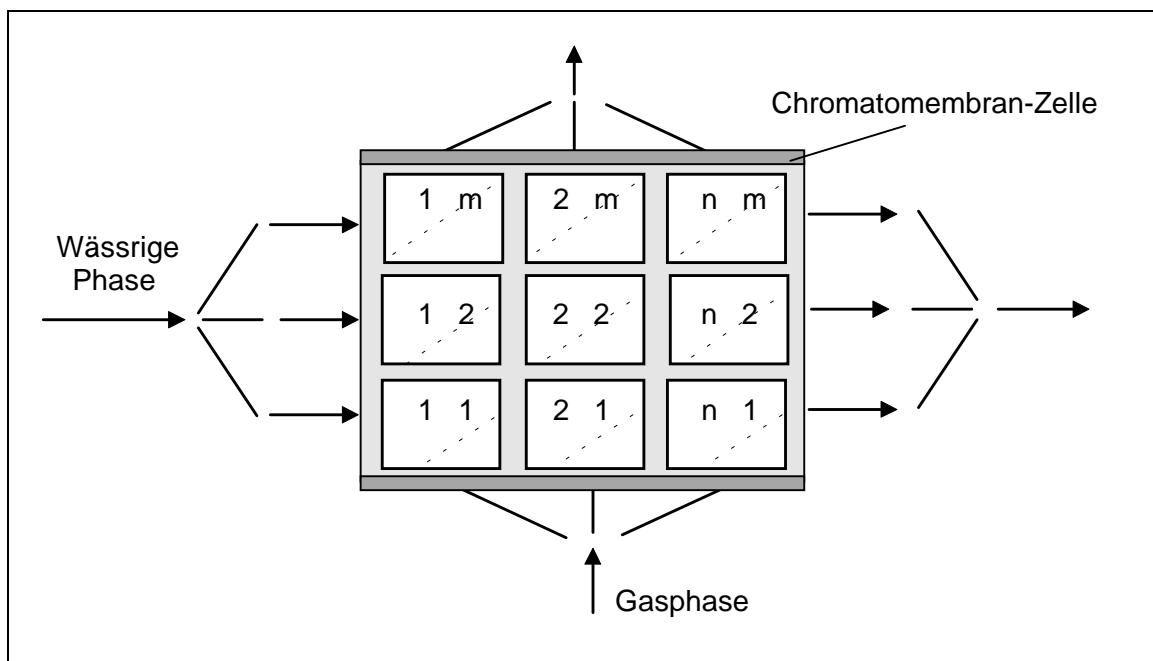


Bild 22: Kaskadenmodell für die CM-Zelle.

$$c_g = \frac{c_l \cdot W_l \cdot (1 - R)}{W_g} \quad (40)$$

mit

$$R = \left(\frac{1}{1 + \frac{k \cdot W_g \cdot m}{W_l \cdot n}} \right)^n \cdot \sum_{s=0}^{m-1} \frac{(m-s) \cdot (n-1+s)!}{m \cdot (n-1)! \cdot s! \cdot \left(1 + \frac{W_l \cdot n}{k \cdot W_g \cdot m} \right)^s}$$

und k = Verteilungskoeffizient
 m = Zahl der Kaskaden in Richtung des Gasflusses
 n = Zahl der Kaskaden in Flussrichtung der wässrigen Phase

In dieser Gleichung entsprechen m und n prinzipiell den theoretischen Böden in chromatographischen Systemen. Für das Beispiel Benzol lässt sich der Kurvenverlauf der Messergebnisse gut darstellen, wenn man von je drei theoretischen Böden in beide Flussrichtungen ausgeht. Doch auch Werte von $m = 2$ und $n = 6$ würden zu einer guten Beschreibung der Messwerte führen. Das Problem ist, dass sich nicht ohne weiteres Aussagen über die Zahl der theoretischen Böden in der CM-Zelle machen lassen, so dass die Gleichung nicht für eine Beschreibung der Extraktion geeignet ist. Daher musste eine einfachere Beziehung gefunden werden, die eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten zu zeigen hatte. Dies gelang im Rahmen dieser Arbeit mit der empirisch ermittelten Gleichung

$$c_g = \frac{c_l}{\sqrt{\left(\frac{1}{k}\right)^2 + \left(\frac{W_g}{W_l}\right)^2}} \quad (41)$$

Berechnungen mit dieser Gleichung zeigen bei Substanzen mit großen Verteilungskoeffizienten wie Benzol eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei Substanzen mit sehr kleinen Verteilungskoeffizienten wie Diethylether ergibt sich eine gute Näherung (Bild 23).

Wegen der geringeren Extraktionsmengen in jedem einzelnen Reaktionsraum fällt bei Verbindungen mit kleinen Verteilungskoeffizienten eine Erhöhung der Reaktionsräume weniger ins Gewicht. Bei diesen Substanzen sind die Abweichungen von der für einen Reaktionsraum geltenden Gl. (9) daher weniger ausgeprägt.

Abschließend lässt sich feststellen: In der CM-Zelle stellt sich zwischen den Phasen ein Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht ist dem anderer Methoden zur Flüssig-Gas-Extraktion ähnlich. Bei leicht zu extrahierenden Substanzen

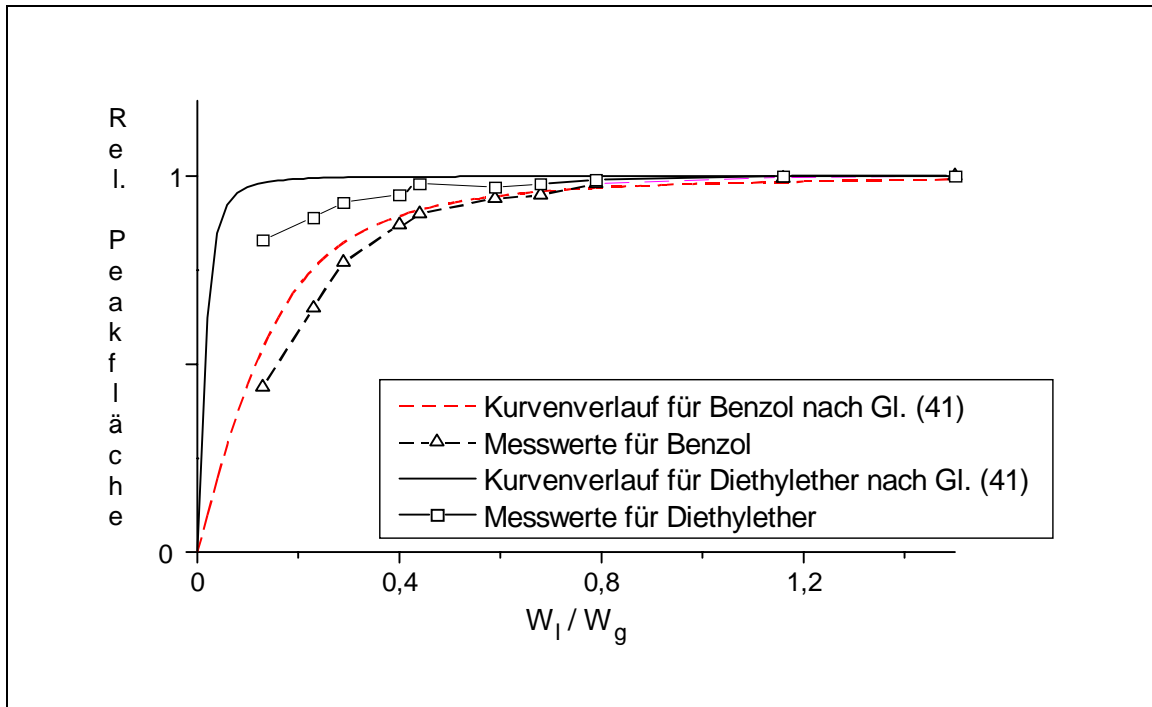


Bild 23: Mathematische Modellierung der Abhängigkeit der Peakfläche vom Verhältnis der Flussgeschwindigkeiten für Diethylether und Benzol.

sind allerdings Unterschiede festzustellen. Mit Gl. (41) hat man eine Beziehung zur Hand, mit der sich die Konzentrationsverhältnisse in der CM-Zelle beschreiben lassen.

3.2.4.3 Der Zeitfaktor bei der Gleichgewichtseinstellung

Nach der Thermodynamik des Phasenübergangs in der CM-Zelle interessiert als nächstes die Kinetik: Wieviel Zeit ist eigentlich nötig, bis sich das Gleichgewicht in der CM-Zelle eingestellt hat?

Um etwas darüber aussagen zu können, wieviel Zeit die Gleichgewichtseinstellung in Anspruch nimmt, wurden vier wässrige Lösungen mit jeweils nur einer Komponente hergestellt: Die verschiedenen Lösungen enthielten 7,2 mg/l Ethylacetat, 1,0 mg/l Diethylether, 0,44 mg/l Benzol bzw. 0,43 mg/l Toluol. Die wässrigen Phasen wurden nun mit einer Flussrate von 10 ml/min durch die CM-Zelle gepumpt. Der gleichzeitig mit einer Flussrate von 20 ml/min fließende Stickstoff wurde direkt an den Detektor geschlossen, ohne zuvor die GC-Säule zu passieren. Auf diese Weise konnte der zeitliche Verlauf des Signals verfolgt werden.

Es zeigte sich, dass sich das Signal langsam bis zu einem konstanten Wert aufbaut, wobei die hierfür benötigte Zeit von der jeweiligen Substanz abhängig ist (Bild 24). Dabei war nur die Art der Substanz, nicht ihre Konzentration ausschlaggebend. Bei einem Versuch mit Lösungen, die fünffach höhere Konzentrationen besaßen, ergab sich in Bezug auf die Zeitabhängigkeit der Gaskonzentration ein identisches Bild.

Als Ursache für diesen Effekt kann entweder die Kinetik während des Extraktionsvorganges oder eine Adsorption der VOCs an der PTFE-Oberfläche in der CM-Zelle angenommen werden.

Um zu untersuchen, welche dieser Möglichkeiten zutrifft, wurde eine Lösung von 7,2 mg/l Ethylacetat in Wasser durch die CM-Zelle gepumpt und das angereicherte Gas erneut direkt an den Detektor geschlossen. Dabei wurde die Flussrate der Gasphase zwischen 5 ml/min und 40 ml/min variiert, während die wässrige Phase konstant bei einem Fluss von 10 ml/min gehalten wurde. Wenn der Grund für die zeitlichen Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung im Extraktionsvorgang zu suchen ist bzw. in der Diffusionszeit der VOCs aus der wässrigen Phase in die Gasphase, dann sollte eine Veränderung der Flussrate der wässrigen Phase die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung beeinflussen. Sollten Adsorptionsvorgänge an der PTFE-Oberfläche dafür verantwortlich

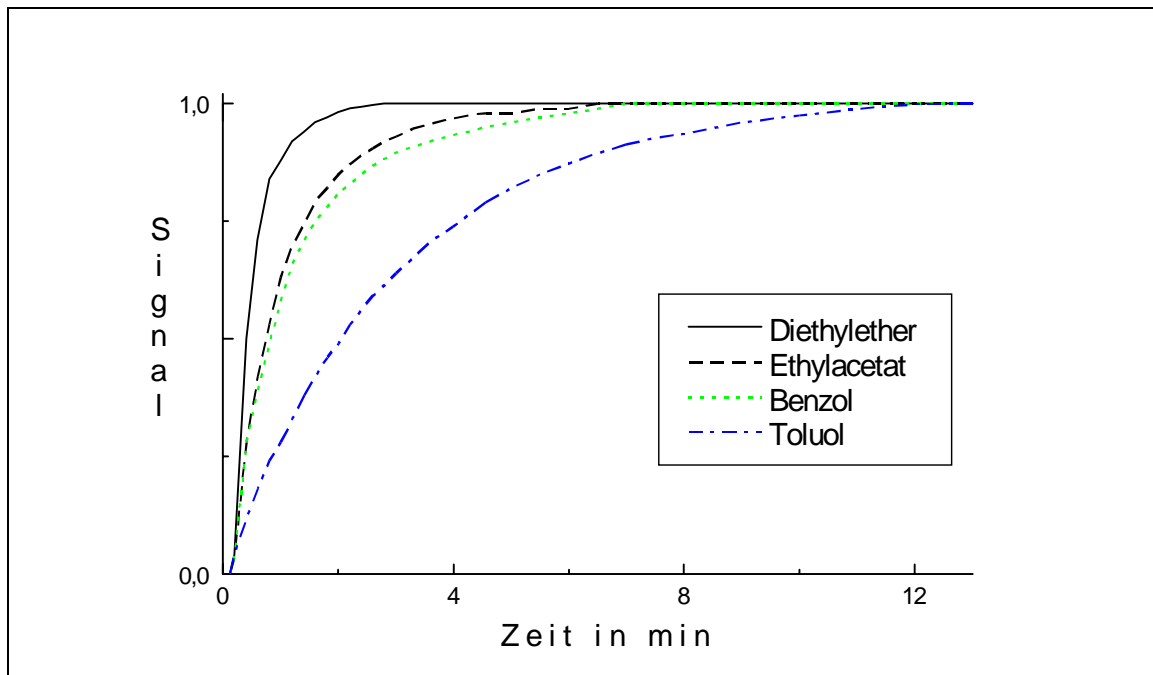


Bild 24: Detektorsignal nach erfolgter Extraktion in der CM-Zelle in Abhängigkeit von der Zeit.

gemacht werden können, wäre umgekehrt zu erwarten, dass mit steigender Gasflussrate die konstante Konzentration in der Gasphase am Detektoreingang schneller erreicht wird; denn mit steigender Gasflussrate und konstanter Konzentration in der Gasphase ist die PTFE-Oberfläche schneller gesättigt. Bei einer steigenden Flussrate der wässrigen Phase sollte hierbei kein Effekt zu beobachten sein.

Tatsächlich konnte mit steigender Gasflussrate eine Abnahme der zur Gleichgewichtseinstellung benötigten Zeit um fast die Hälfte festgestellt werden (Bild 25, gestrichelte Kurve). Steigt die Flussrate der wässrigen Phase von 4 ml/min auf 16 ml/min bei einer konstanten Gasflussrate von 20 ml/min, ist kein entsprechender Effekt zu beobachten (Bild 25, durchgezogene Kurve).

Als benötigte Zeit zur Gleichgewichtseinstellung wurde wegen der einfacheren Bestimmung jeweils der Zeitpunkt genommen, an dem 95% des Endwertes erreicht worden waren.

Dieses Ergebnis deutet somit auf eine Adsorption der VOCs an der relativ großen PTFE-Oberfläche in der CM-Zelle hin (das Granulat, aus dem die Zelle hergestellt ist, hatte immerhin eine Oberfläche von 0,7 m² pro Kubikzentimeter). Doch diese Adsorption ist bei den Verbindungen unterschiedlich ausgeprägt,

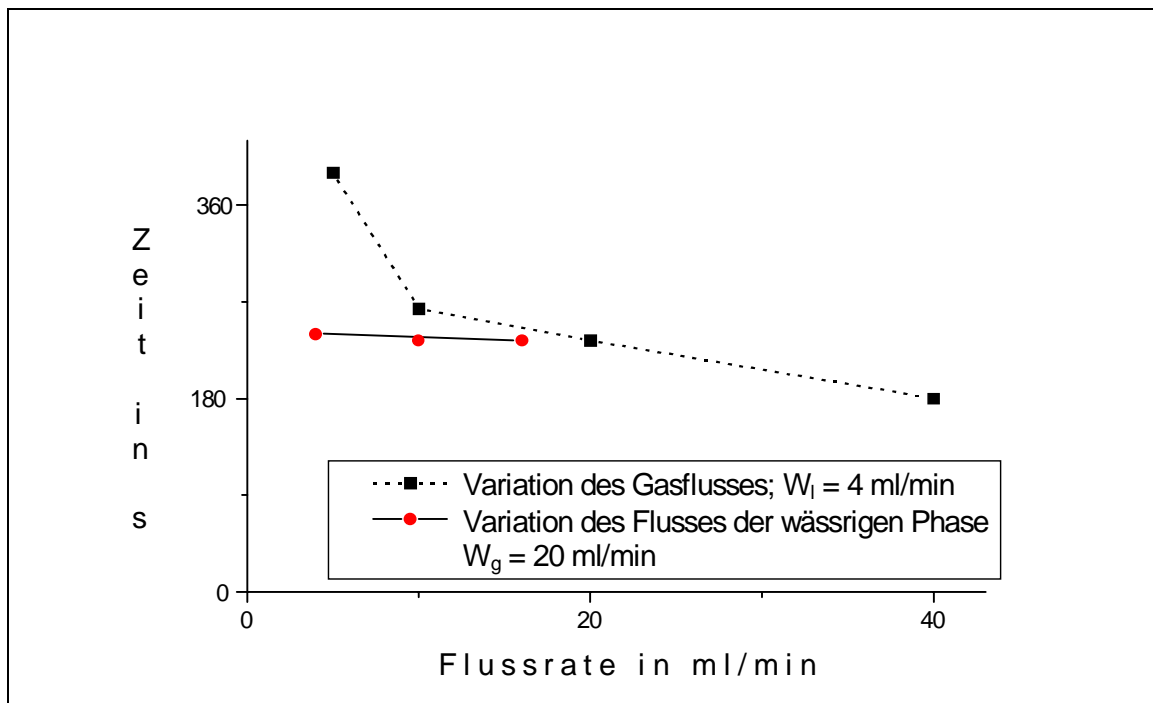


Bild 25: Benötigte Zeit zur Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von den Flussraten von der wässrigen Phase W_l und der Gasphase W_g am Beispiel Ethylacetat.

so dass sich unterschiedliche Zeiten für die Einstellung einer konstanten Konzentration ergeben. Die Frage ist, ob sich Voraussagen darüber machen lassen, wie lang diese Zeiten bei den verschiedenen Verbindungen sind.

3.2.4.4 Beurteilung der Gleichgewichtseinstellungszeiten

Die Versuche wurden mit verschiedenen Verbindungen wiederholt, um auf diese Weise einen Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtseinstellungszeiten t_G und Moleküleigenschaften zu erhalten. Mit dem Begriff *Gleichgewichtseinstellungszeiten* wird im Folgenden diejenige Zeit bezeichnet, die für eine Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen benötigt wird.

Die Gasflussrate betrug in diesem Versuch 20 ml/min und die Flussrate der wässrigen Phase 10 ml/min. Es wurden erneut jeweils die Zeiten bestimmt, die bis zum Erreichen von 95% des Grenzwertes benötigt wurden.

Die ermittelten Zeiten lagen zwischen 90 s für Diethylether und 1250 s für m-Xylol (Tabelle 5).

Diese Zeiten wurden mit physikalischen Eigenschaften der Substanzen verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Gleichgewichtseinstellungszeiten einigermaßen mit den Flüchtigkeiten der jeweiligen Substanz korrelieren (Tabelle 5). Als Maß für die Flüchtigkeit einer Verbindung dienen die dimen-

Substanz	Gleichgewichtszeit in s	Verdunstungszahl
Aceton	140	2,1
Benzol	280	3
Buthylmethylketon	500	7
Chloroform	240	2,5
Cyclohexan	210	3
Dichlormethan	180	2
Diethylether	90	1
Ethylacetat	190	2,8
Hexan	230	1,4
Tetrachlorkohlenstoff	360	4
Toluol	590	6
m-Xylol	1250	13,5

Tabelle 5: Gleichgewichtseinstellungszeiten von verschiedenen VOCs und deren Verdunstungszahlen nach [84].

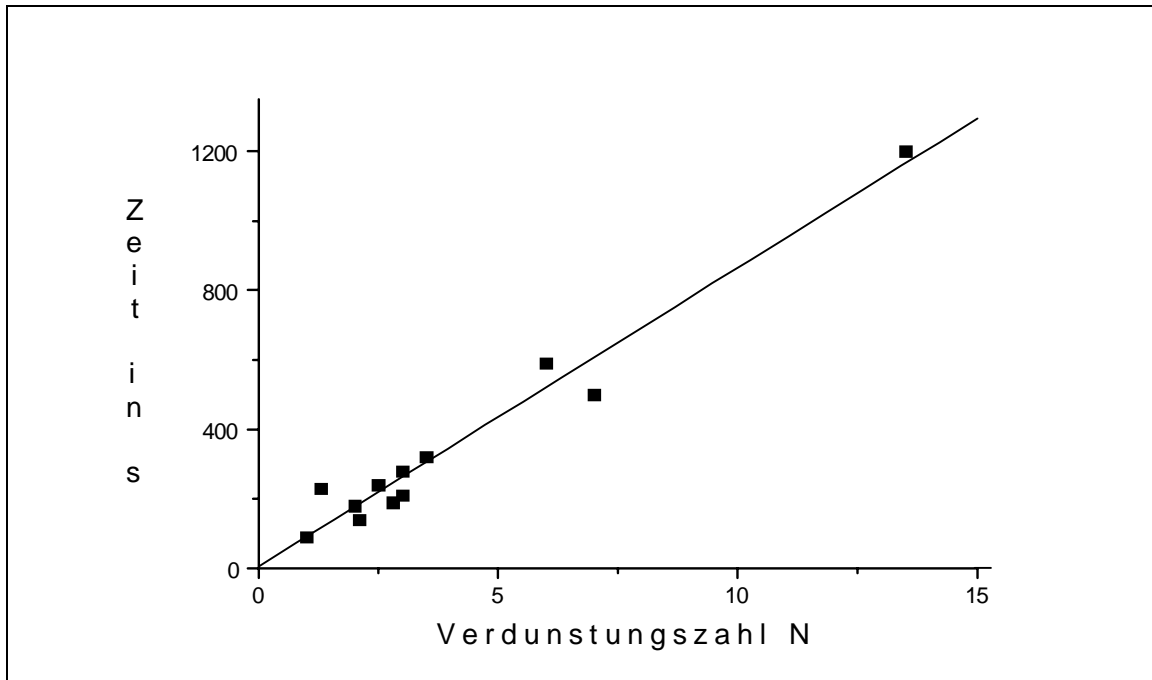


Bild 26: Benötigte Gleichgewichtseinstellungszeit im Verhältnis zur Verdunstungszahl bei verschiedenen Komponenten.

sionslosen Verdunstungszahlen, die in der Literatur tabelliert sind [84]. Für Diethylether wird hierbei willkürlich eine Verdunstungszahl von eins angenommen, und die Verdunstungsgeschwindigkeit anderer Verbindungen wird experimentell nach DIN 53170 bestimmt und in Relation zum Diethylether gesetzt.

Zwischen den Gleichgewichtseinstellungszeiten t_G und den Verdunstungszahlen besteht weitgehend eine lineare Beziehung (Bild 26). Das ist verständlich, wenn man die Verdunstung - also die Tendenz, in eine Gasphase überzugehen - auf die Mikroporen der CM-Zelle überträgt. Die adsorbierten Teilchen gehen mit zunehmender Flüchtigkeit mehr in die Gasphase bzw. umgekehrt: Sie werden mit zunehmender Flüchtigkeit weniger adsorbiert. Unterschiede treten dort auf, wo es nicht um reine Verdunstung geht, sondern auch Wechselwirkungen zwischen der PTFE-Oberfläche und den Teilchen auftreten. Diese sind zwischen der hydrophoben Fläche und polaren Verbindungen geringer ausgeprägt, so dass bei polaren Verbindungen wie Aceton die Gleichgewichtseinstellungszeit etwas geringer ausfällt als es die Verdunstungszahl erwarten lassen würde.

Obwohl es sich hierbei nur um eine Näherung handelt, ermöglicht sie durch das Nachschlagen der Verdunstungszahlen zumindest die Abschätzung der Gleichgewichtseinstellungszeiten bestimmter Verbindungen.

3.2.4.5 Nachweisgrenzen der Flüssig-Gas-Extraktion

Wichtige Kriterien für die Beurteilung der Qualität einer Analysenmethode sind die Nachweisgrenzen und die Linearitätsbereiche zwischen der Signalgröße und der Konzentration. Die Bestimmung dieser Größen für die CM-Methode erfolgte bei Flussraten von 20 ml/min für die Gasphase und 10 ml/min für die wässrige Phase. In den wässrigen Phasen befanden sich verschiedene Konzentrationen der Stammlösungen.

Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen dieser Methode wurde die Konzentration bei einer Peakfläche ermittelt, die dem dreifachen des Grundrauschens des Chromatogramms entspricht. Die daraus resultierenden Nachweisgrenzen liegen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich (Tabelle 6). Die relativen Standardabweichungen der Messungen lagen unter 5%.

Die Linearität zwischen Konzentration und Peakfläche konnte bei allen 12 untersuchten Verbindungen für mehr als eine Größenordnung nachgewiesen werden (Bild 27 und 28). Sie wurde bei jeder einzelnen Verbindung bis zum mindestens 50-fachen der ermittelten Nachweisgrenze untersucht.

Die ungünstigen Nachweisgrenzen von Verbindungen wie Aceton und Ethylacetat resultieren aus deren relativ guten Löslichkeiten in Wasser und den damit verbundenen ungünstigen Verteilungskoeffizienten. Für Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist zu erwarten, dass die Empfindlichkeit um ein bis zwei Größenordnungen erhöht werden könnte, wenn als Detektor anstelle des FID der für Chlorverbindungen empfindlichere Elektroneneinfang-Detektor (ECD) [6] verwendet würde.

Tabelle 6: Nachweisgrenzen verschiedener Substanzen mit der CM-Methode.

Substanz	Nachweisgrenze in $\mu\text{g/l}$	Substanz	Nachweisgrenze in $\mu\text{g/l}$
Aceton	700	Diethylether	20
Benzol	5	Ethylacetat	300
Buthylmethylketon	200	Hexan	0,5
Chloroform	70	Tetrachlorkohlenstoff	200
Cyclohexan	1	Toluol	3
Dichlormethan	60	m-Xylol	10

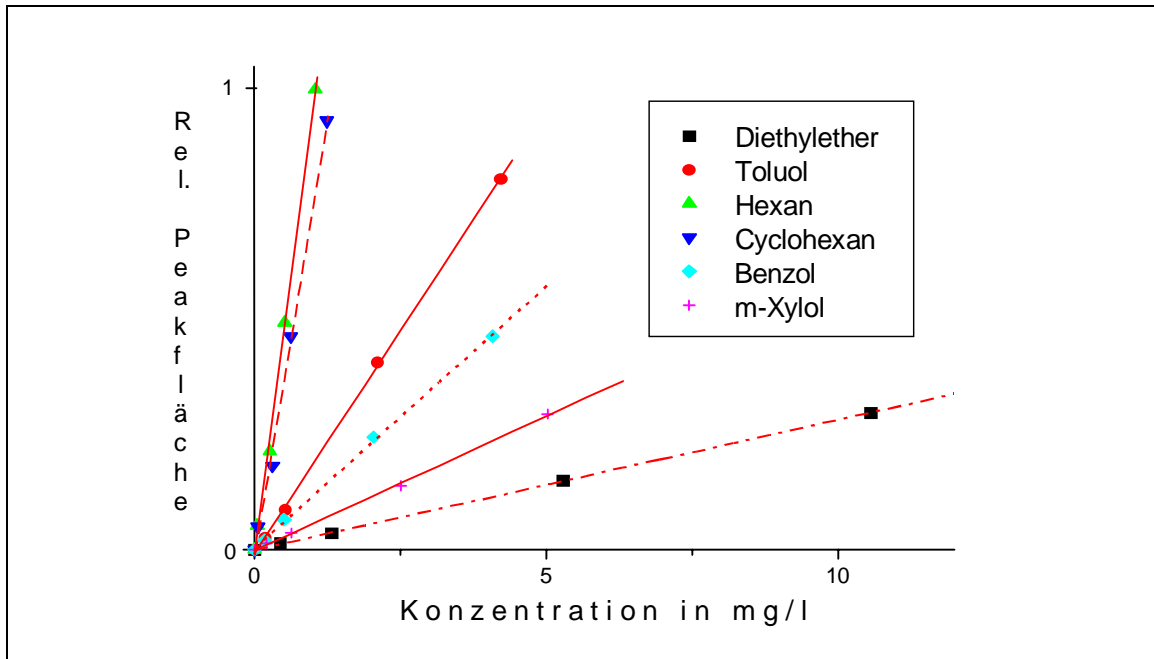


Bild 27: Peakfläche einiger Komponenten in Abhängigkeit von der Konzentration in der wässrigen Phase.

Am Beispiel von Methoden wie der PT-Technik oder der Headspace-Analyse ist bereits gezeigt worden, dass sich die Nachweisgrenzen durch die Anreicherung in einer Falle noch erheblich verbessern lassen. Daneben stellt sich auch die Frage, welchen Einfluss physikalische Parameter (z.B. Tempera-

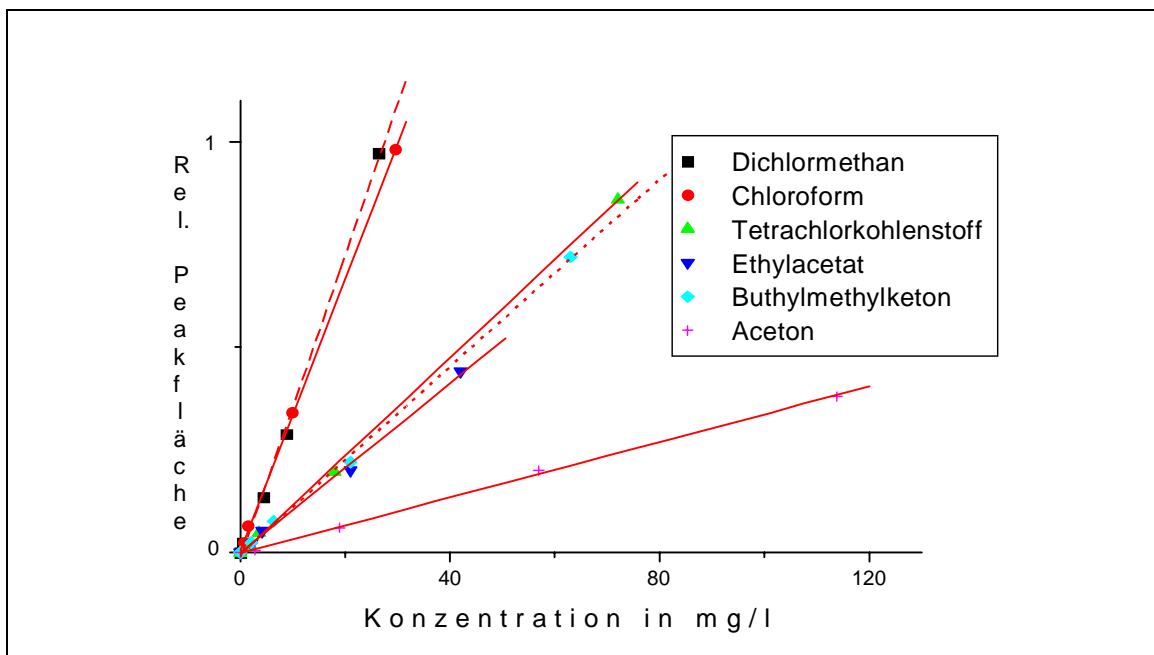


Bild 28: Peakfläche einiger Komponenten in Abhängigkeit von der Konzentration in der wässrigen Phase.

tur) und Matrixeffekte (z.B. Elektrolytkonzentration) auf die Nachweisgrenzen haben.

Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten kann sehr groß sein. Bei manchen Verbindungen genügt eine Temperaturerhöhung von 15°C auf 30°C, um den Verteilungskoeffizienten zu verdoppeln [33].

Über die Löslichkeit von neutralen Molekülen in wässriger Lösung ist bekannt, dass sie durch Zugabe von Salzen erniedrigt wird [85]. Die VOCs könnten daher sogar gezielt aus der wässrigen Probe ausgesalzt werden, um die Nachweisgrenzen zu verbessern.

Inwieweit diese Möglichkeiten - Anreicherung, Temperaturerhöhung und Aussalzen - auch bei der CM-Methode genutzt werden können, wurde in den folgenden Kapiteln an acht der Verbindungen untersucht.

3.2.4.6 Anreicherung in einer Falle

Für die Anreicherung in einer Falle bei der Extraktion mit der CM-Methode wurde ein Stahlzylinder (0,3 cm Innendurchmesser, 3 cm Länge) mit 37 mg Polysorb-1 gefüllt, einem unpolaren Polymer, dessen Oberfläche etwa 250 m²/g beträgt [62]. Polysorb-1 stellt ein gutes Adsorptionsmittel für organische Verbindungen dar und ist dadurch für die Anreicherung der VOCs geeignet.

Die Anreicherung in einer Falle wurde mit einer gepackten Säule vorgenommen. Die Stickstoff-Flussrate über die Säule betrug hierbei 60 ml/min bei einer Ofentemperatur von 180°C. Die Probenschleife war hier aus rostfreiem Stahl und hatte ein Volumen von 500 µl.

Vor der eigentlichen Messung wurde die Kapazität dieser Falle für die VOCs ermittelt. Hierzu wurden einige Komponenten einzeln in Wasser gelöst. Die hergestellten Konzentrationen betragen für Hexan 0,02 mg/l, für Ethylacetat 7,2 mg/l, für Benzol 0,44 mg/l und für Diethylether 1,0 mg/l bzw. 0,32 mg/l. Mit den verschiedenen Diethylether-Konzentrationen sollte herausgefunden werden, ob die Konzentration in diesem Bereich einen Einfluss auf die Kapazität der Falle hat.

Der aus der CM-Zelle kommende Stickstoffstrom wurde nicht über die GC-Säule, sondern direkt in den Detektor geleitet. Der Unterschied zu dem Aufbau bei der Ermittlung der Gleichgewichtseinstellungszeit war lediglich der, dass zwischen die CM-Zelle und den Detektor die Polysorb-Falle geschaltet werden

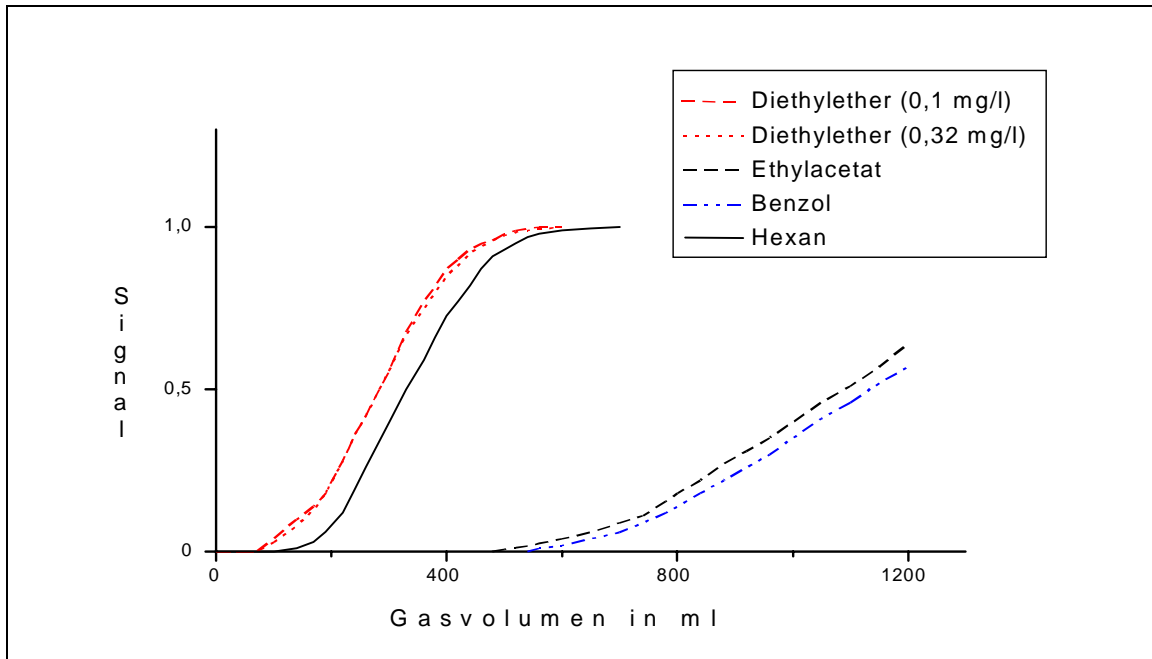


Bild 29: Detektorsignal hinter der Polysorb-Falle für verschiedene Komponenten in Abhängigkeit vom Gasvolumen, das durch die Falle geflossen ist.

konnte. Sobald die ermittelten Gleichgewichtseinstellungszeiten der jeweiligen Komponenten vergangen waren, wurde die Verbindung zwischen CM-Zelle und Falle hergestellt.

Das Experiment wurde bei Raumtemperatur vorgenommen. Bei Flussraten von 20 ml/min (Gasphase) und 10 ml/min (wässrige Phase) wurde die zeitliche Entwicklung des Detektorsignals beobachtet.

Es zeigte sich, dass die Kapazität für Diethylether am schnellsten erschöpft war. Nach etwa fünf Minuten (das heißt, nachdem etwa 100 ml des angereicherten Stickstoffstroms durch die Polysorb-Falle geflossen waren) stieg das Detektorsignal langsam an, bis es einen konstanten Wert erreichte (Bild 29).

Dabei ergaben sich für die beiden untersuchten Ether-Konzentrationen fast identische Kurven. In diesen Bereichen hat die Konzentration des Ethers in der wässrigen Phase also keinen Einfluss auf die Zeit bis zum Durchbruch.

Bei Hexan war nach etwa 6 min oder einem durchflossenen Gasvolumen von 120 ml ein Signal zu beobachten. Für Ethylacetat und Benzol war die Kapazität der Falle noch größer. Hier erfolgte der Durchbruch erst nach einem Durchfluss von 500 ml bzw. 600 ml des Gasvolumens.

Als Anreicherungszeit wurde aufgrund dieses Ergebnisses für die Messungen eine Zeit von vier Minuten gewählt. Es konnte zwar eine Proportionalität zwischen Peakfläche und Anreicherungszeit selbst beim Diethylether noch bis

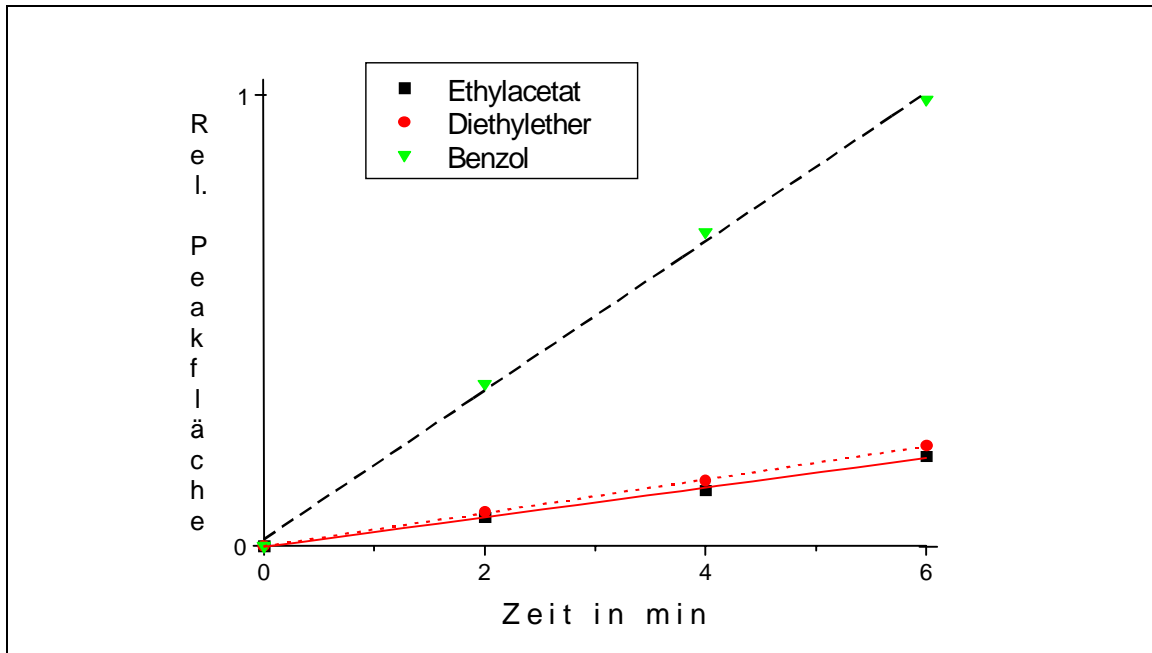


Bild 30: Peakfläche in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit.

zu einer Anreicherungszeit von sechs Minuten festgestellt werden (Bild 30), doch bei Berücksichtigung der Kapazitäten der Falle schienen 4 min geeigneter.

Die Arbeitsschritte bei der Bestimmung der VOCs mit Anreicherung in einer Falle sahen im Einzelnen wie folgt aus:

- Die wässrige, VOC-haltige Probe wurde mit einer Flussrate von 10 ml/min, die Stickstoff-Phase mit einer Flussrate von 20 ml/min durch die CM-Zelle gepumpt. Die Polysorb-Falle wurde dabei direkt hinter die CM-Zelle geschraubt. Es wurde 4 min angereichert.
- Die Polysorb-Falle wurde in die Probenschleife geschraubt und 5 s bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült, um eventuell vorhandene Luft aus

Tabelle 7: Nachweisgrenzen für einige VOCs mit der CM-Methode nach Anreicherung in einer Falle.

Substanz	Nachweisgrenze in µg/l	Substanz	Nachweisgrenze in µg/l
Benzol	0,2	Diethylether	0,7
Chloroform	3	Ethylacetat	10
Cyclohexan	0,02	Hexan	0,01
Dichlormethan	2	Toluol	0,2

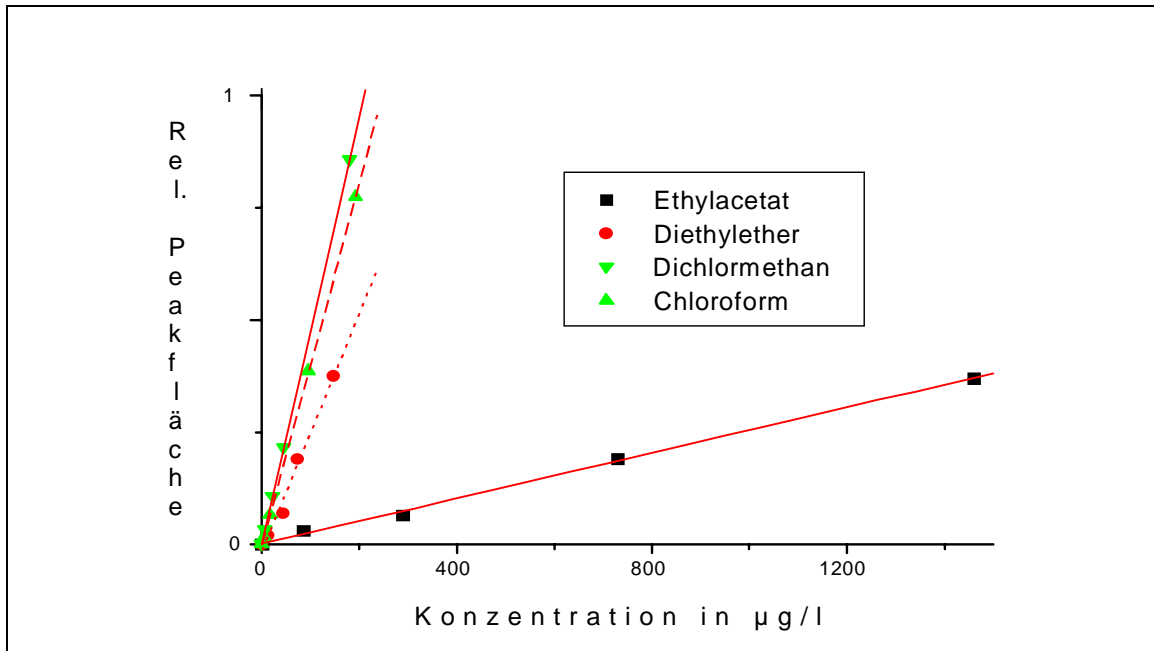


Bild 31: Verhältnis zwischen Peakfläche und Konzentration nach Anreicherung in einer Falle für einige VOCs.

der Falle zu vertreiben.

- Die Falle wurde zur Desorption auf 180°C erwärmt.
- Die desorbierten Substanzen wurden 30 s auf die GC-Säule bei einer Ofentemperatur von 180°C injiziert.

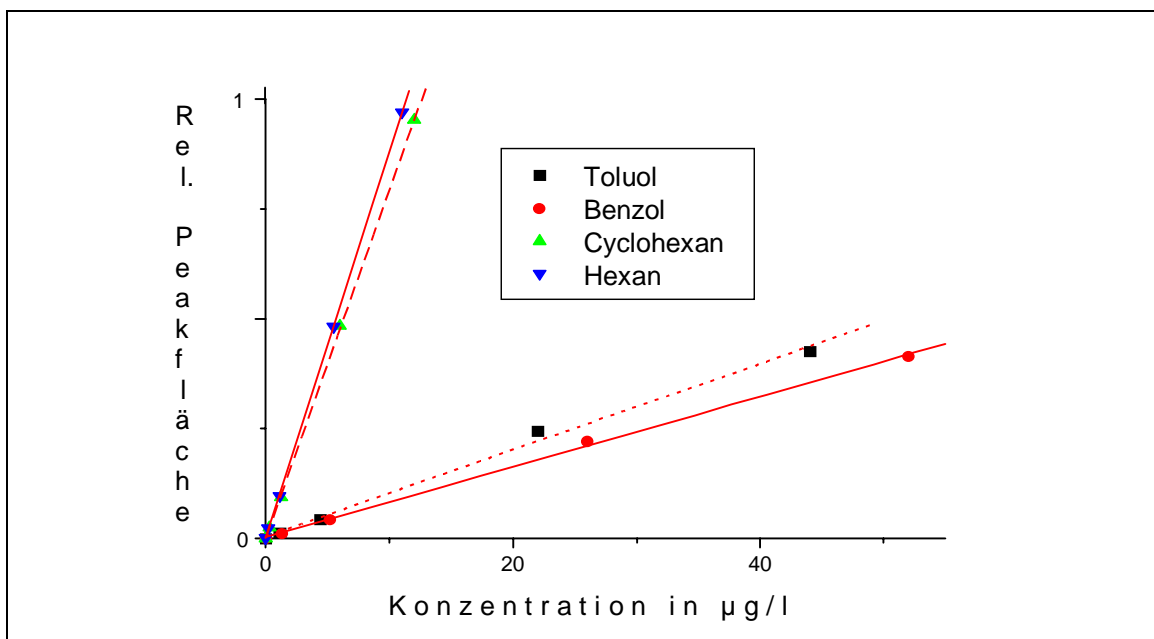


Bild 32: Verhältnis zwischen Peakfläche und Konzentration nach Anreicherung in einer Falle für einige VOCs.

Die Nachweisgrenzen konnten durch die Anreicherung um den Faktor 30 bis 40 gegenüber den Messungen ohne Anreicherung gesenkt werden. Sie lagen im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich, teilweise sogar im ng/l -Bereich (Tabelle 7). Die Standardabweichungen lagen auch hier unter 5%.

Der Linearitätbereich zwischen der Konzentration in der wässrigen Phase und der Peakfläche konnte bei allen untersuchten Verbindungen im Bereich von mehr als einer Größenordnung gezeigt werden (Bild 31 und 32).

3.2.4.7 Der Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Extraktion in der CM-Zelle befand sich die CM-Zelle in einem temperierten Wasserbad, so dass ein Aufheizen der Phasen auf festgelegte Temperaturen möglich war.

Ein Problem bei der Erhöhung der Temperatur stellt sich dadurch, dass dabei auch der Dampfdruck des Wassers erhöht wird. Wenn der Wasserdampf in dem Schlauchsystem hinter der CM-Zelle wieder kondensiert, beeinflusst er dadurch die Messergebnisse, und wenn er auf die GC-Säule gelangt, kann er diese beschädigen. Der Wasserdampf musste also mit einem Trockenmittel aus dem Gasstrom entfernt werden.

Das verwendete Trockenmittel musste eine möglichst hohe Aufnahmekapazität für Wasser bei einer fehlenden Adsorption von VOCs besitzen.

Als Trockenmittel, die diese Anforderungen erfüllen, sind aus der Literatur Natriumsulfat und auch Molekularsiebe mit Porendurchmessern von 0,4 nm bekannt [86]. Diese beiden Möglichkeiten wurden auf ihre Eignung für die CM-Methode getestet.

Ein Würfel aus PTFE (Kantenlänge: 0,8 cm) mit PTFE-Schläuchen als Ein- und Auslass wurde zunächst mit 1000 mg Natriumsulfat gefüllt. Bei einem zweiten Versuch befanden sich 360 mg eines Molekularsiebes (mit 0,4 nm Porendurchmesser) in dem Würfel.

Um sicher zu gehen, dass die Trockenmittel tatsächlich keine VOCs adsorbieren, wurde die Wiederfindungsrate von verschiedenen VOCs bei Raumtemperatur bestimmt. Hierfür wurde der Würfel mit dem Trockenmittel zwischen CM-Zelle und 6-Port-Ventil geschaltet. Die Konzentrationen der

VOCs in der wässrigen Phase lagen bei den durchgeführten Messungen zwischen 0,2 mg/l für Hexan und 26,9 mg/l für Aceton. Die Flussraten durch die CM-Zelle betragen 20 ml/min bei der Gasphase und 10 ml/min bei der wässrigen Phase.

Die Messungen wurden ohne Trockenmittel wiederholt, und die Peakflächen der Substanzen in den resultierenden Chromatogrammen wurden mit den Peakflächen verglichen, die die Messungen mit Trockenmittel ergeben hatten.

Die so ermittelten Wiederfindungsraten waren für die beiden getesteten Trockenmitteln zufriedenstellend (Tabelle 8). Lediglich bei Toluol traten merkliche Verluste auf. Als Ursache hierfür kommt jedoch weniger das Trockenmittel selbst als vielmehr die lange Gleichgewichtseinstellungszeit t_G des Toluols in Betracht. Möglicherweise ist diese Zeit durch den Einbau der Trockenfalle noch erhöht worden, so dass das Toluol-Signal bei der Messung noch nicht die maximale Größe besaß. In den folgenden Versuchen zum Einfluss der Temperatur auf die Extraktion in der CM-Zelle wurde das Natriumsulfat aufgrund seiner größeren Kapazität als Trockenmittel gewählt, da sich beide Trockenmittel als geeignet erwiesen.

Die Messungen wurden bei Temperaturen von 24°C, 35°C, 45°C, 55°C und 65°C vorgenommen. Bei höheren Temperaturen fand sich verstärkt Kondenswasser auf der mikroporösen Trennmembran in der CM-Zelle, wodurch der Gasfluss behindert wurde. Auf Messungen bei höheren Temperaturen wurde daher verzichtet.

Sowohl die CM-Zelle als auch die Probenschleife wurden auf die angestrebte

Tabelle 8: Wiederfindungsraten von verschiedenen Komponenten bei Raumtemperatur unter Verwendung von Natriumsulfat bzw. von einem Molekularsieb als Trockenmittel.

Substanz	Wiederfindungsraten in % bei Verwendung	
	von Natriumsulfat	eines Molekularsiebes
Aceton	92	102
Benzol	97	101
Chloroform	96	99
Dichlormethan	104	97
Cyclohexan	98	106
Diethylether	100	101
Ethylacetat	103	97
Hexan	104	95
Toluol	93	87

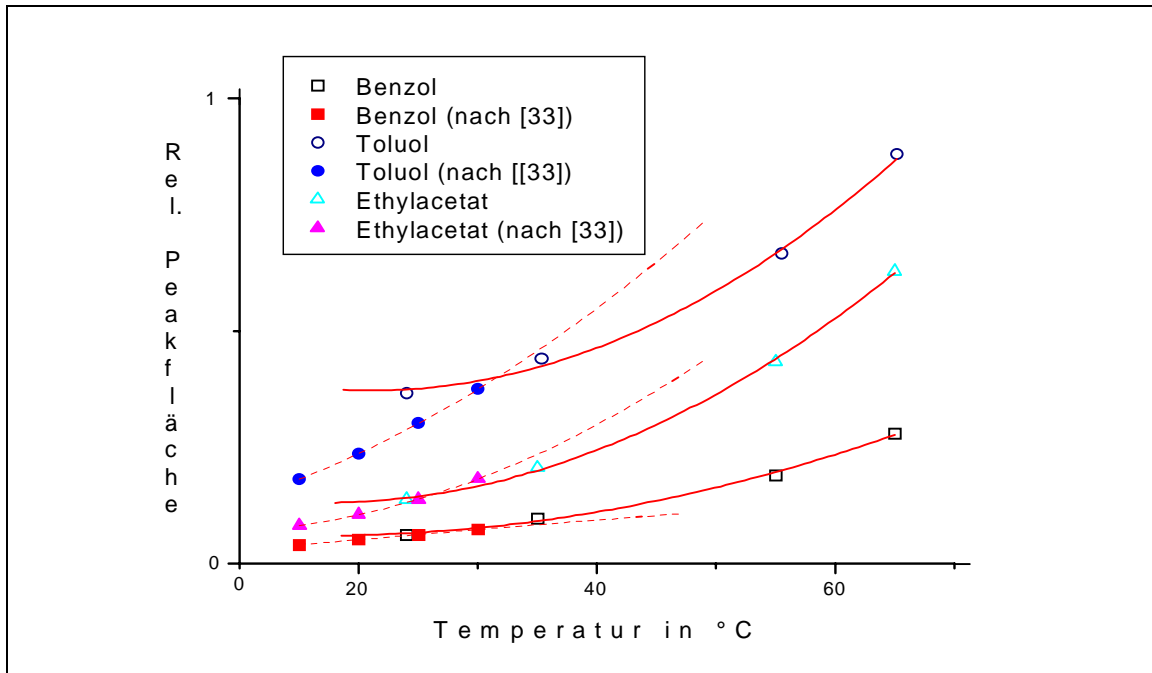


Bild 33: Peakfläche in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu den theoretischen Werten für den Verteilungskoeffizienten nach [33].

Temperatur erwärmt.

Wie erwartet, nehmen die Peakflächen mit steigender Temperatur zu. Die Messkurven besitzen einen polynomischen Verlauf, auch wenn die Steigungen nicht ganz den Erwartungen aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten nach A. G. Vitenberg [33] entsprechen (Bild 33): Als Grund hierfür können die relativ kurzen Verweilzeiten der Phasen in der CM-Zelle angesehen werden. Bei einem Makroporenvolumen von 300 μl und einer Flussrate von 10 ml/min hält sich die wässrige Phase nicht einmal zwei Sekunden im Inneren der CM-Zelle auf. In dieser Zeit erreicht die Phase nicht diejenige Temperatur, auf die die CM-Zelle selbst erwärmt ist. Die tatsächliche Temperatur der Phasen liegt etwas unterhalb der von außen angelegten Temperatur. Berücksichtigt man diesen Sachverhalt, stimmen die erzielten Messwerte weitgehend mit den temperaturbedingten Verteilungskoeffizienten überein.

Der Einfluss der Temperatur bei Extraktionen mit der CM-Zelle entspricht somit dem Einfluss, den die Temperatur auch in anderen Systemen auf das Phasengleichgewicht hat. Eine Beschreibung des Temperatureffekts bei der CM-Methode kann auf den gleichen Wegen erfolgen wie beispielsweise bei der Headspace-Analyse.

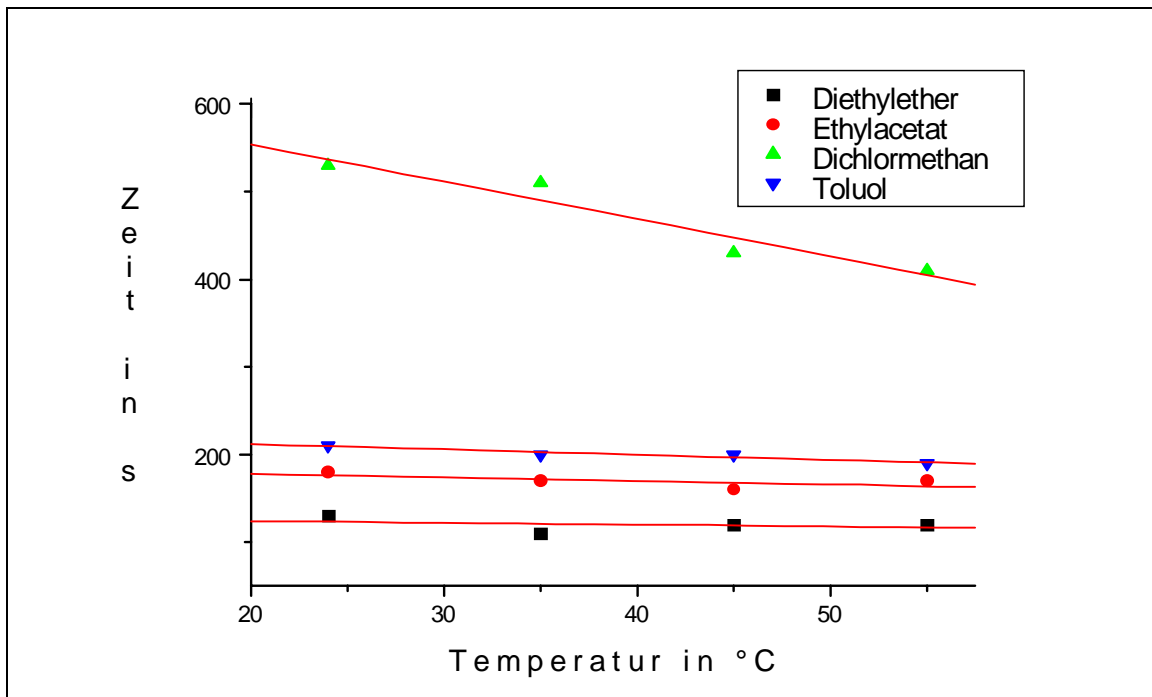


Bild 34: Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellungszeit t_G von der Temperatur.

Ein auffälliger Nebeneffekt der Temperaturerhöhung ist ein Abnehmen der Gleichgewichtseinstellungszeiten t_G . Anscheinend verringern sich die Adsorptionskräfte zwischen der PTFE-Oberfläche und den VOCs. Für Toluol ist bei einer Temperaturerhöhung von 24°C auf 65°C und Flussraten von 20 ml/min (Gasphase) und 10 ml/min (wässrige Phase) ein Absinken dieser Zeit von 530 s auf immerhin 400 s festzustellen (Bild 34). Bei Verbindungen, die schon bei niedrigeren Temperaturen den Gleichgewichtswert relativ schnell erreichen, ist dieser Effekt ebenfalls vorhanden, wenn auch nicht so auffällig wie bei Toluol.

3.2.4.8 Nachweisgrenzen bei höheren Temperaturen

Bei den fünf eingestellten Temperaturen wurde stets die Beziehung zwischen der Konzentration der bestimmten Verbindungen in der wässrigen Phase und ihrer Peakfläche ermittelt. Dabei konnte bei allen Temperaturen für die untersuchten VOCs ein linearer Zusammenhang für mehr als eine Größenordnung festgestellt werden (Bild 35 bis 38 als Beispiele). Die Messergebnisse der einzelnen Verbindungen bei den verschiedenen Tempera-

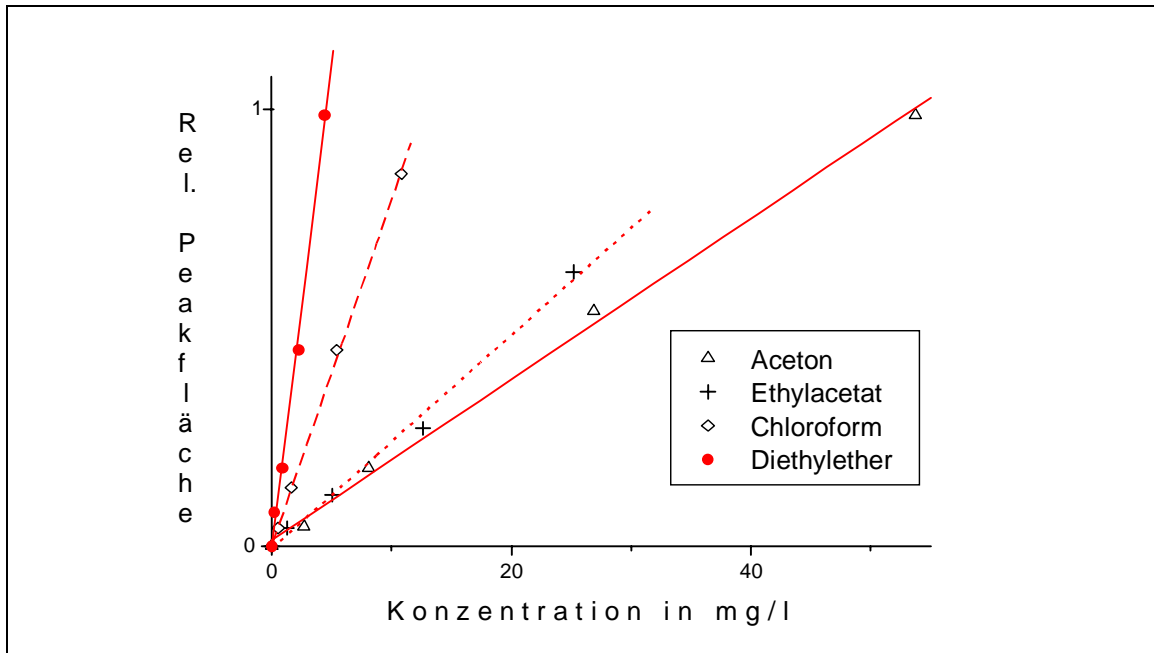


Bild 35: Verhältnis zwischen Peakfläche und Konzentration bei einer auf 35°C geheizten CM-Zelle.

turen finden sich im Anhang.

Die Verbesserung der Nachweisgrenzen fällt jedoch relativ gering aus. Die Nachweisgrenzen sinken bei einer Temperaturerhöhung auf 65°C lediglich um den Faktor zwei bis drei. Das entspricht den Erwartungen in diesen Tempera-

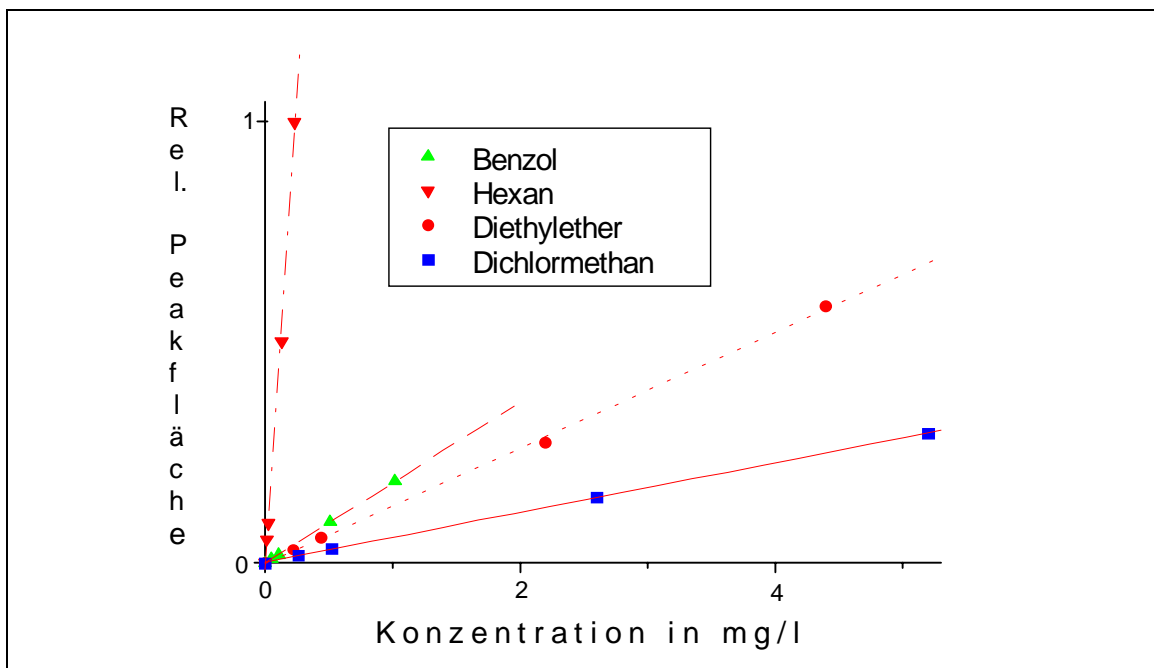


Bild 36: Verhältnis zwischen Peakfläche und Konzentration bei einer auf 45°C geheizten CM-Zelle.

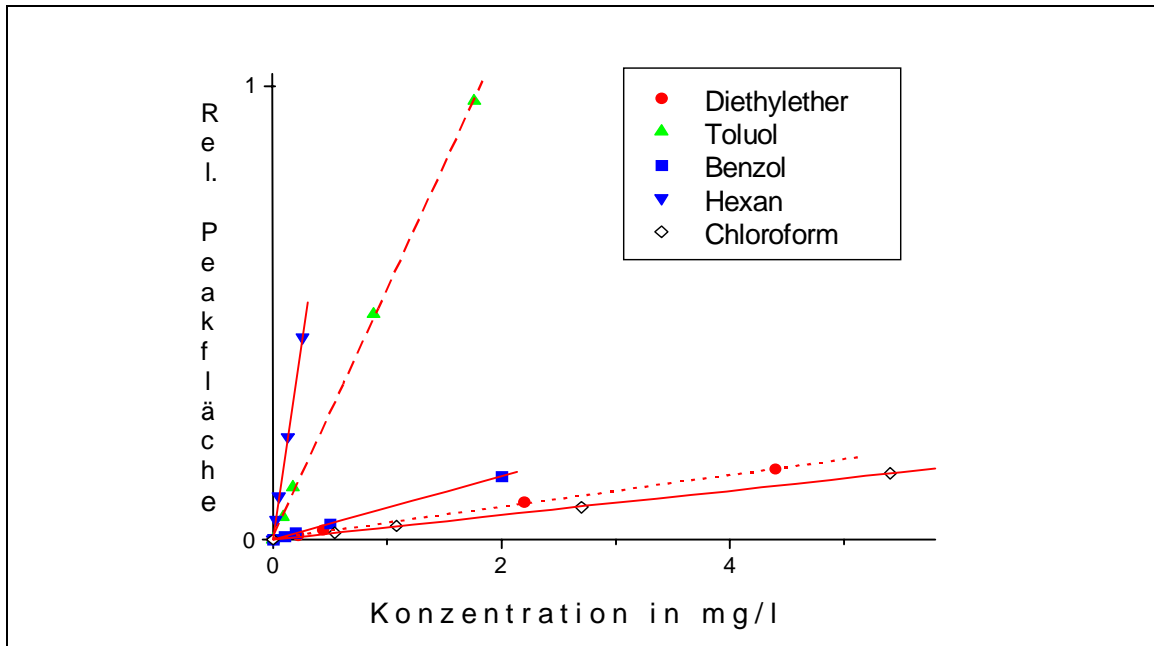


Bild 37: Verhältnis zwischen Peakfläche und Konzentration bei einer auf 55°C geheizten CM-Zelle.

turbereichen. Bei der Headspace-Analyse ist man deswegen, wie erwähnt, zu Temperaturen bis 180°C übergegangen. Solche Temperaturen sind mit der CM-Methode nicht zu erreichen, weil hier nicht die Möglichkeit besteht, ein Sieden des Wassers durch entsprechende Druckerhöhungen zu verhindern.

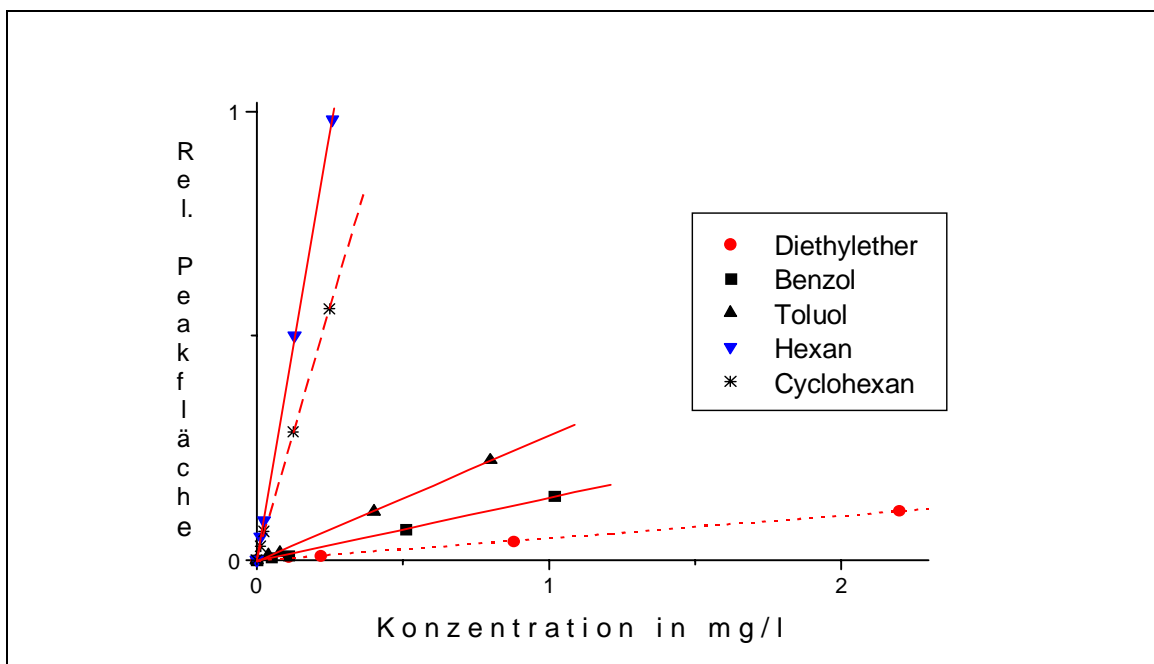


Bild 38: Verhältnis zwischen Peakfläche und Konzentration bei einer auf 65°C geheizten CM-Zelle.

Neben der Verbesserung der Nachweisgrenzen ist es vor allem wichtig, die Beziehung zwischen Temperatur und Peakfläche zu kennen. Wenn die CM-Methode beispielsweise zu Vor-Ort-Analysen herangezogen werden soll, muss die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten als Faktor für exakte Werte mit in die Berechnungen einbezogen werden.

3.2.4.9 Aussalzeffekte

Ein anderer Faktor, der die Löslichkeit der VOCs in der wässrigen Phase und damit das Gleichgewicht zwischen den Phasen beeinflusst, ist die Elektrolytkonzentration.

Die Löslichkeit neutraler Moleküle in Wasser nimmt mit steigendem Salzgehalt ab. Als empirische Gleichung für diesen Aussalzeffekt wird

$$\lg \frac{S_0}{S} = f \cdot c \quad (42)$$

mit S_0 = Löslichkeit ohne Salzzugabe
 S = Löslichkeit bei der Salzkonzentration c
 f = Aussalzkoeffizient
 c = Salzkonzentration

verwendet [85]. Der Aussalzkoeffizient f ist dabei von der Art des zugesetzten Salzes abhängig.

Eine Erhöhung der Salzkonzentration in der wässrigen Phase dürfte somit in der Gasphase nach erfolgter Extraktion in der CM-Zelle zu einer erhöhten Konzentration an VOCs führen.

Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden Lösungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen hergestellt. Als Salze wurden Magnesiumsulfat und Kaliumhydrogensulfat gewählt. Die beiden Salze entsprechen in der Hofmeister-Reihe, die eine empirisch ermittelte Reihenfolge zahlreicher Salze in Bezug auf ihren Aussalzkoeffizienten darstellt, Salzen mit durchschnittlich ausgeprägten Salzeffekten [86]. Der Unterschied der beiden Salze liegt in dem sich einstellenden pH-Wert: Während Magnesiumsulfat ein neutrales Salz ist, besitzt eine Lösung von 50 g/l Kaliumhydrogensulfat bereits einen pH-Wert von 1,2, bei einer Konzentration von 200 g/l sinkt er auf 0,9. Die Konzentrationen in den Salzlösungen betragen 50 g/l, 100 g/l, 150 g/l und 200 g/l.

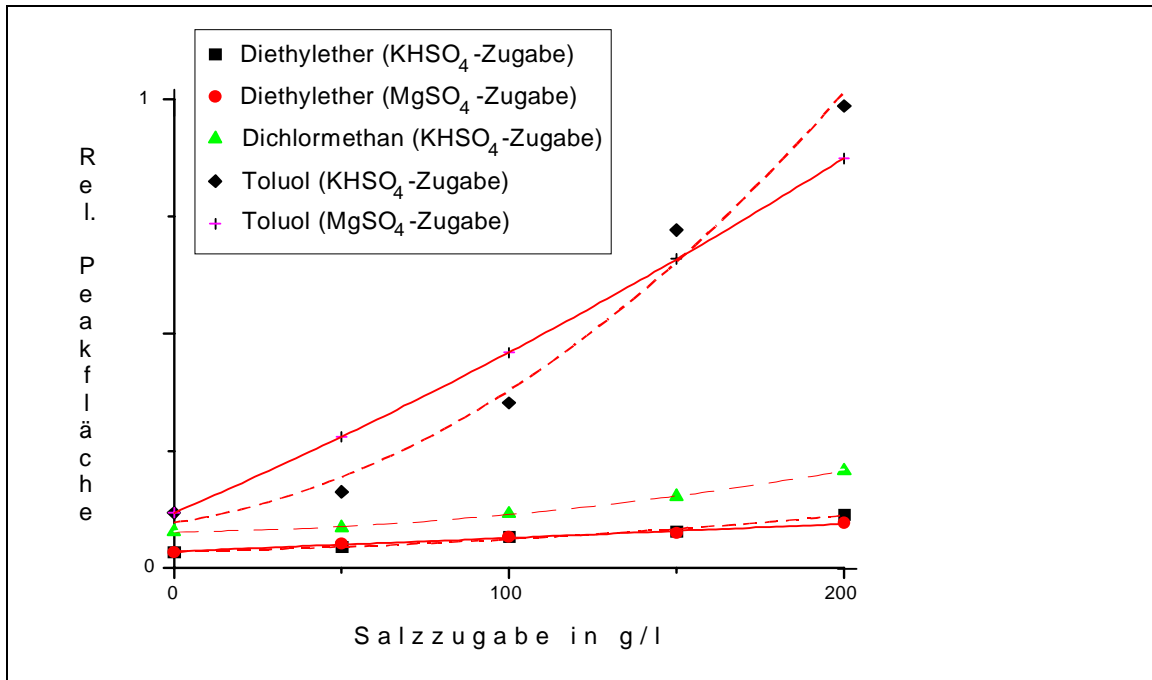


Bild 39: Aussalzeffekte von Magnesiumsulfat und Kaliumhydrogensulfat bei verschiedenen VOCs.

Eine wässrige Phase mit 1,76 mg/l Diethylether, 6,24 mg/l Dichlormethan und 0,70 mg/l Toluol, versetzt mit den jeweils festgelegten Salzmengen, wurde mit einer Flussrate von 10 ml/min durch die CM-Zelle gepumpt. Die Flussrate der Gasphase lag bei 20 ml/min.

Mit steigendem Salzgehalt konnte dabei eine Vergrößerung der Signale beobachtet werden (Bild 39), deren Abhängigkeit sich mit Gl. (42) beschreiben ließ. Der pH-Wert der Lösung beeinflusste das Ergebnis allerdings kaum.

Die gemäß Gl. (42) ermittelten Aussalzkoeffizienten von Magnesiumsulfat und Kaliumhydrogensulfat unterscheiden sich für die untersuchten Verbindungen nur wenig (Tabelle 9).

Die Nachweisgrenzen ließen sich auf diese Weise um den Faktor eins bis zwei senken. So konnten sie für Toluol beispielsweise von 3 µg/l auf 2 µg/l verbessert werden, für Diethylether von 20 µg/l auf 10 µg/l.

Das Ausnützen von Aussalzeffekten zur Verbesserung der Nachweisgrenzen bringt also geringe Vorteile. Wichtiger ist jedoch noch ein anderes Ergebnis. Da reale Wasserproben meist eine komplizierte Matrix besitzen, zu der auch verschiedene Elektrolyte gehören, ist es wichtig zu wissen, welchen Einfluss diese Salze auf die Extraktion in der CM-Zelle haben.

Die Messungen haben gezeigt, dass die Salzkonzentration tatsächlich das

Tabelle 9: Der Aussalzkoeffizient f für einige VOCs in Kaliumhydrogensulfat- bzw. Magnesiumsulfat-Lösungen.

Substanz	Aussalzkoeffizient f in l/g für	
	KHSO ₄	MgSO ₄
Aceton	0,0013	0,0016
Chloroform	0,0021	0,0020
Dichlormethan	0,0020	0,0023
Diethylether	0,0027	0,0025
Toluol	0,0037	0,0049

Gleichgewicht zwischen den Phasen in der CM-Zelle beeinflusst. Der Einfluss lässt sich mit der Gl. (42) beschreiben. Auch dieser Faktor muss bei Messungen von realen Proben mathematisch berücksichtigt werden.

3.2.5 Vergleich mit der Purge-and-Trap-Technik

Bis jetzt lässt sich sagen, dass mit der CM-Methode Flüssig-Gas-Extraktionen möglich sind und dass die Parameter, die diese Extraktionen beeinflussen, mathematisch berechnet werden können. Doch noch stellt sich die Frage: Bietet die CM-Methode Vorteile gegenüber den herkömmlichen Vorbereitungsmethoden?

Um die Effektivität der CM-Methode beurteilen zu können, wurde daher die Purge-and-Trap-Technik als Standardmethode zum Vergleich für die CM-Methode herangezogen. Die wässrige VOC-haltige Probe wurde dabei in eine 2,5-l-Glasflasche gegeben. Ein Glasrohr mit einem Durchmesser von 0,5 cm, an dessen Ende sich eine PTFE-Fritte (Porendurchmesser: 500 μm) befand, tauchte bis etwa zwei Zentimeter über dem Flaschenboden in die Probe (Bild 40). Ein Stickstoff-Strom wurde durch die Probe geleitet. In den von der PTFE-Fritte aufsteigenden Gasbläschen reichern sich die VOCs an. Das angereicherte Gas wurde in eine 100 μl große Probenschleife transportiert.

Von hier aus konnte es durch Umschalten eines Ventils auf die Säule des GC injiziert werden.

Auf eine Anreicherung in einer Falle wurde verzichtet, da ausschließlich die Effektivität der Extraktionen verglichen werden sollte. Bei Verwendung von identischen Fallen für beide Methoden ist auch der Vorgang der Anreicherung gleich und somit für einen Vergleich der Methoden irrelevant. Die Gasflussrate

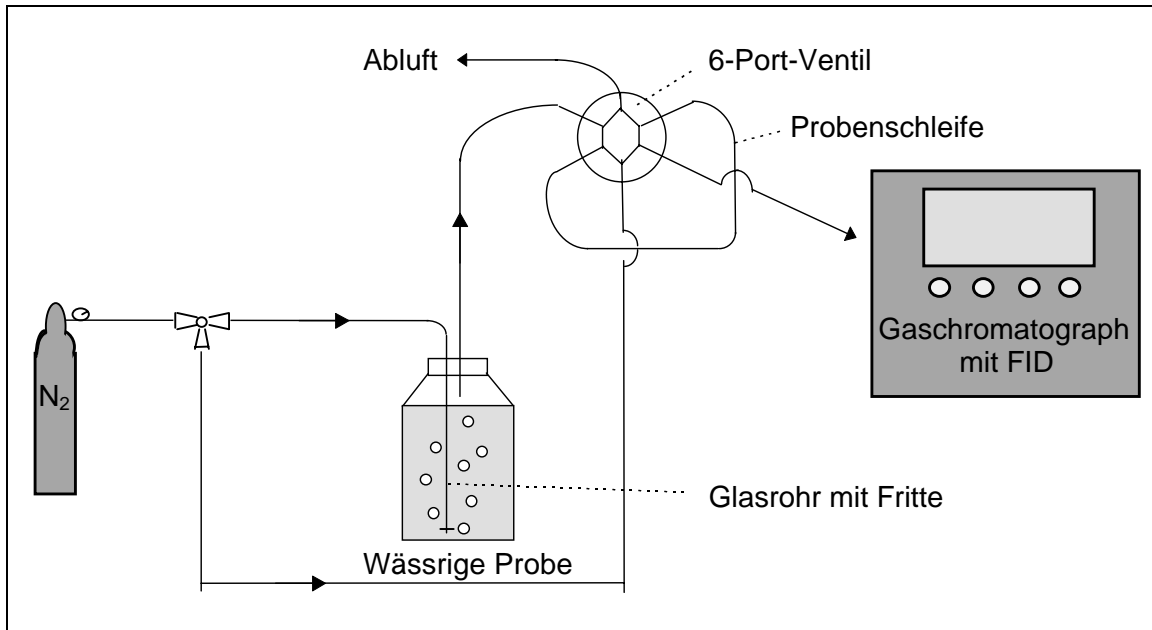


Bild 40: Versuchsaufbau zur Messung mit der Purge-and-Trap-Technik.

bei den Messungen mit der PT-Technik betrug 20 ml/min. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Die Herstellung der Probenlösung erfolgte in gleicher Weise wie in den Versuchen mit der CM-Zelle.

Zunächst wurde untersucht, ob auch hier Effekte auftreten, die eine Zeitverzögerung bei der Einstellung der Gleichgewichtskonzentration bewirken. Für alle untersuchten Verbindungen konnte dabei bereits nach einem Gasfluss von 90 s ein konstantes Signal am Detektor gefunden werden. Hier treten somit keine Adsorptionsvorgänge wie bei der CM-Methode auf, bei der eine wesentlich größere PTFE-Oberfläche zugegen war.

Die Nachweisgrenzen, die mit der PT-Technik bei einer Injektion nach 90 s Gasfluss ermittelt wurden, erreichten den $\mu\text{g/l}$ -Bereich (Tabelle 10). Sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die der CM-Methode. Die Konzentration in der wässrigen Phase und die Peakfläche verhalten sich in einem Bereich von mehr als einer Größenordnung linear. Die Standardabweichungen liegen unter 5%. In dieser Beziehung lassen sich für keine der beiden Methoden Vor- oder Nachteile finden.

Einen Nachteil hat die PT-Technik dennoch gegenüber der CM-Methode. Es finden hier zwar keine Adsorptionen in größerem Maßstab statt, die die Gleichgewichtseinstellungszeiten verlängern. Dennoch ist die VOC-Konzentration in der Gasphase bei der PT-Technik nicht auf Dauer konstant. Nach längeren Gasflusszeiten findet gerade bei Verbindungen mit sehr großen

Tabelle 10: Nachweisgrenzen mit der Purge-and-Trap-Technik.

Substanz	Nachweisgrenze in µg/l	Substanz	Nachweisgrenze in µg/l
Aceton	600	Diethylether	30
Benzol	7	Ethylacetat	300
Chloroform	60	Hexan	1
Dichlormethan	60	Toluol	4

Verteilungskoeffizienten eine Abreicherung der VOCs in der wässrigen Phase statt. Im gleichen Zuge sinkt dann auch die Konzentration in der Gasphase.

Ein Beispiel: In einer wässrigen Probe befindet sich Hexan. Dabei ergibt sich in der Gasphase ein zeitliches Konzentrationsprofil wie in Bild 41 dargestellt. Die Konzentration steigt sehr schnell an und sinkt anschließend langsam, da sich die Konzentration in der wässrigen Phase verringert.

Im Vergleich dazu steigt bei der CM-Methode die Konzentration in der Gasphase langsam an, bis sie in eine konstante Konzentration übergeht.

In Bild 41 wurde bei der PT-Technik von einem Probenvolumen von 40 ml

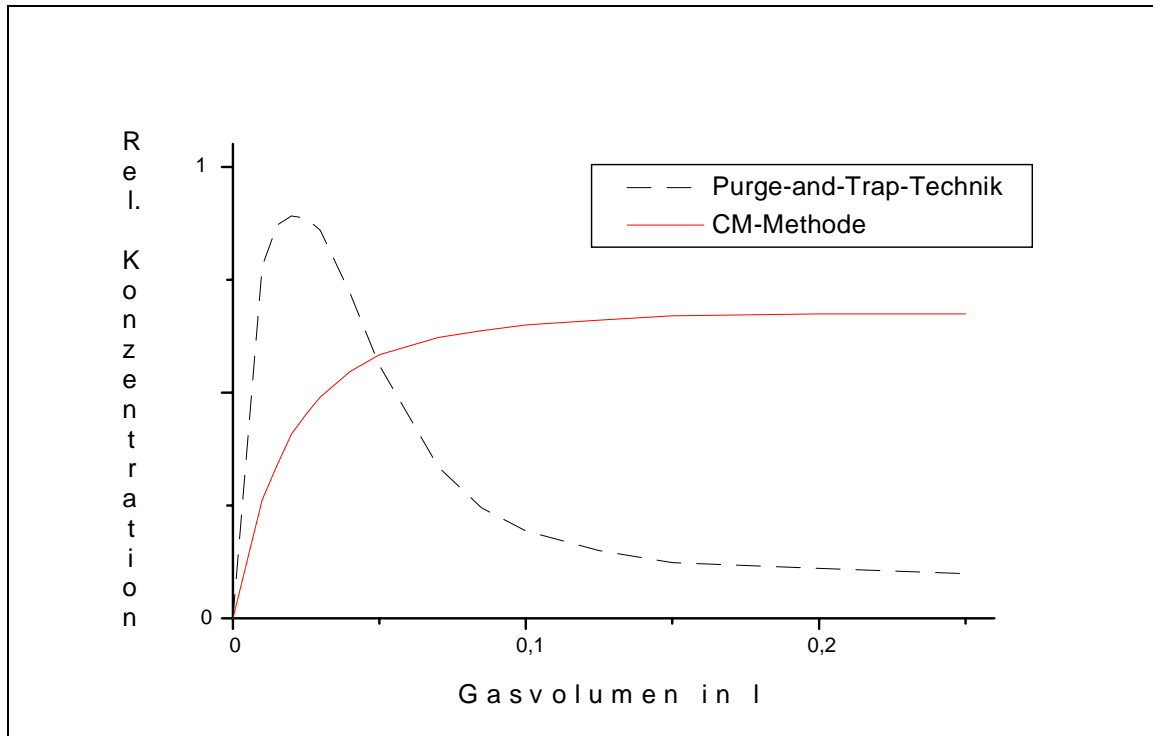


Bild 41: Relative Konzentration in der Gasphase bei der Purge-and-Trap-Technik und bei der Chromatomembran-Methode in Abhängigkeit vom durchgeblasenen Gasvolumen.

ausgegangen, wie es beispielsweise für die PT-Methode nach DIN 38407-19 vorgesehen ist. Für die CM-Methode wurden Flussraten von 10 ml/min für die Gasphase und 10 ml/min für die wässrige Probe gewählt.

Diese zeitlich konstante Konzentration bringt den Vorteil, dass das Messergebnis nicht davon abhängig ist, welche Fraktion des Gasstromes injiziert wird. Vor allem für Proben mit mehreren VOCs führt eine bei den verschiedenen Verbindungen unterschiedlich weit fortgeschrittene Abreicherung dazu, dass die Konzentrationsverhältnisse der Komponenten in der Gasphase zueinander zeitlich nicht konstant sind.

Ein weiterer Unterschied: Bei der CM-Methode können als Folge der konstanten Gaskonzentration Wiederholungen der Messung mit derselben Probe vorgenommen werden. Die PT-Technik benötigt für Messwiederholungen ein erneutes Abfüllen von Proben, wodurch sich auch neue Kontaminationsgefahren ergeben. Da bei der Handhabung einer Probe wie beispielsweise bei dem Abfüllen in der chemischen Analyse größere Fehler auftreten können als bei der eigentlichen Analyse [22], ergibt sich hieraus ein großer Vorteil der CM-Methode.

Bei der PT-Technik kann man einer Abreicherung aus dem Wege gehen, indem man auch die wässrige Phase zu einer mobilen Phase macht. Dabei hat die Methode jedoch immer noch den Nachteil, dass bei Substanzen mit größeren Verteilungskoeffizienten das Gleichgewicht zwischen den Phasen nach Gl. (9) und Gl. (41) ungünstiger liegt als bei der CM-Methode.

Ein Vorteil der PT-Technik soll auch noch erwähnt werden: Die Methode ist durchaus in der Lage, auch unpolare Verbindungen auf ihren Gehalt an VOCs zu untersuchen. So kann beispielsweise die Konzentration von chlorhaltigen VOCs in Benzin bestimmt werden [87].

Mit der CM-Methode sind Extraktionen nur solange möglich, wie die flüssige Phase genügend Kapillardruck entwickelt, um die Mikroporen zu meiden. Durch eine Verkleinerung der Mikroporen wäre es zwar noch möglich, auch Flüssigkeiten mit einer geringeren Polarität als der von Wasser zu untersuchen, doch sind dem System Grenzen gesetzt.

Vorteile wie gute Automatisierbarkeit, leichte Handhabung oder Möglichkeit der einfachen On-line-Kopplung mit verschiedenen Detektionssystemen sind bei beiden Methoden gleichermaßen gegeben.

Ein Vergleich der Methoden ist in Tabelle 11 zusammengefasst. Insgesamt bietet die CM-Methode als neue Variante für Flüssig-Gas-Extraktionen durch-

Tabelle 11: Vergleich der PT-Technik und der CM-Methode.

Purge-and-Trap-Technik	Chromatomembran-Methode
<ul style="list-style-type: none"> • Möglichkeit, auch aus unpolaren Flüssigkeiten in eine Gasphase zu extrahieren • Es kann gleich nach Einschalten des Systems gemessen werden, es treten jedoch Abreicherungen auf • Leicht automatisierbare Methode mit guten Möglichkeiten der On-line-Kopplung • Gute Nachweisgrenzen • Leichte Handhabung 	<ul style="list-style-type: none"> • Bei schnelleren Gasflussraten höhere Konzentrationen in der Gasphase • Nach Gleichgewichtseinstellung zeitlich konstante Konzentrationen in der Gasphase • Leicht automatisierbare Methode mit guten Möglichkeiten der on-line-Kopplung • Gute Nachweisgrenzen • Leichte Handhabung

aus Vorteile, die sie eines Tages auch als Standard-Analysenmethode interessant machen könnten.

3.2.6 Überblick zur Diskussion der Flüssig-Gas-Extraktion

Die Analytik leichtflüchtiger organischer Komponenten in wässriger Phase ist mit der CM-Methode möglich, da sich zwischen der wässrigen Phase und einer Gasphase ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht ist vom Verhältnis der Flussraten zueinander abhängig. Die Konzentration in der Gasphase nähert sich bei steigender Flussrate der wässrigen Phase einem Grenzwert, der dem Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Substanz entspricht (Kapitel 3.2.4.1). Eine solche Beziehung ist auch bei ähnlichen Methoden wie beispielsweise der Purge-and-Trap-Technik zu finden, doch bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass gerade bei Verbindungen mit großen Verteilungskoeffizienten der Grenzwert bei der CM-Methode schneller erreicht wird als bei den vergleichbaren Methoden. Eine mathematische Herleitung der Abhängigkeit der Konzentration vom Verhältnis der Flussraten zueinander ist äußerst kompliziert, empirisch konnte hierfür jedoch eine mathematische Beschreibung gefunden werden (Kapitel 3.2.4.2).

Als Problem erweisen sich Adsorptionsvorgänge innerhalb der CM-Zelle, die zu verlängerten Zeiten bis zur Einstellung einer konstanten Konzentration in der Gasphase führen (Kapitel 3.2.4.3). Diese Gleichgewichtseinstellungszeiten sind bei den verschiedenen Verbindungen unterschiedlich lang. Sie lassen sich im Voraus abschätzen, da sie weitgehend mit den nach DIN 53170 ermittelten und in der Literatur tabellierten Verdunstungszahlen korrelieren (Kapitel 3.2.4.4).

Die Nachweisgrenzen der untersuchten Verbindungen liegen bei Verwendung eines GC-FID im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich (Kapitel 3.2.4.5). Durch Anreicherung in einer mit Polysorb-1 gefüllten Falle lassen sie sich noch um das 30 bis 40-fache senken (Kapitel 3.2.4.6).

Das Gleichgewicht zwischen den Phasen ist auch von physikalischen Parametern wie der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Gasphase zu beobachten. Diese Abhängigkeit folgt der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten und muss daher mathematisch nicht neu beschrieben werden (Kapitel 3.2.4.7). Die Nachweisgrenzen verringern sich bei einer Temperaturerhöhung von 24°C auf 65°C nur geringfügig um den Faktor zwei bis drei, jedoch konnte dadurch auch eine Verringerung der Gleichgewichtseinstellungszeiten erreicht werden. Die Beziehung zwischen der Konzentration in der wässrigen Phase und der Peakfläche ist unabhängig von der Temperatur über mehr als eine Größenordnung konstant (Kapitel 3.2.4.8).

Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt ebenfalls zu einer Erhöhung der VOC-Konzentration in der Gasphase. Die Größe dieses Aussalzeffektes entspricht bei der CM-Methode den auch aus anderen Bereichen bekannten, empirisch ermittelten Beziehungen für das Aussalzen neutraler Moleküle aus wässrigen Lösungen (Kapitel 3.2.4.9).

Ein Vergleich der CM-Methode mit der Purge-and-Trap-Methode zeigt für die CM-Methode neben dem Vorteil eines - in Bezug auf das Verhältnis der Flussraten zueinander - schnelleren Erreichens der optimalen Konzentration in der Gasphase vor allem eine zeitlich konstante Konzentration. Während bei der Purge-and-Trap-Technik Abreicherungen in der Probe und damit eine Abnahme der Konzentration in der Gasphase auftreten können, ist bei der CM-Methode die Konzentration konstant, sobald die Gleichgewichtseinstellungszeit überschritten ist (Kapitel 3.2.5).

Da mit der CM-Methode aber nicht nur Flüssig-Gas-Extraktionen, sondern auch Flüssig-Flüssig-Extraktionen möglich sind, stellt sich die Frage, welche Stärken und Schwächen sich für eine Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Bestimmung organischer Komponenten ergeben, auch im Vergleich zur Flüssig-Gas-Extraktion.

Dies sollte daher im Folgenden untersucht werden.