

3.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode

Die Extraktion von Verbindungen in eine Gasphase setzt eine gewisse Flüchtigkeit der Substanzen voraus. Schwerflüchtige Komponenten müssen in eine organische Phase überführt werden. Da auch dies mit der CM-Methode durchgeführt werden kann, beschränken sich die Möglichkeiten dieser Methode nicht nur auf die Bestimmung leichtflüchtiger Bestandteile in Wasser.

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion besteht jedoch ein Problem: Während man bei der Injektion einer Gasphase auf eine GC-Säule durchaus einige 100 µl injizieren kann, ist die Säule bei der Injektion einer flüssigen organischen Phase meist schon mit einem Aufgabevolumen von wenigen µl überlastet.

Eine Injektion von solch geringen Mengen erscheint zunächst einmal aber nicht vorteilhaft. Pumpt man beispielsweise eine wässrige Phase mit Naphthalin und Nitrobenzol (Flussrate: 8 ml/min) und eine Pentan-Phase (Flussrate: 0,085 ml/min) durch die CM-Zelle und injiziert anschließend 3 µl der angereicherten organischen Phase, erreicht man lediglich Nachweisgrenzen von 40 µg/l für Naphthalin und 300 µg/l für Nitrobenzol.

Ein solches Ergebnis ist unbefriedigend. Deshalb wurde in dieser Arbeit hinter die Extraktion in der CM-Zelle noch ein weiterer Schritt eingefügt, bei dem die organischen Substanzen generell noch einmal aufkonzentriert wurden.

3.3.1 Versuchsdurchführung

Die verwendeten Geräte und Chemikalien entsprechen den in Kapitel 3.2.1 genannten. Lediglich die GC-Säule wurde ausgetauscht. Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde eine Kapillar-Säule HP-1 (5 m x 0,53 mm x 2,65 µm) verwendet.

Der Versuchsaufbau ist in Bild 42 dargestellt: Die wässrige Probe befand sich in einer 2,5-l-Glasflasche und wurde mit Hilfe eines Stickstoffüberdruckes durch die CM-Zelle gepumpt. Mit Hilfe einer Pumpe wurde gleichzeitig eine Pentan-Phase durch die CM-Zelle transportiert. Das mit den organischen Verbindungen angereicherte Pentan konnte über ein 6-Port-Ventil in eine beheizbare Probenschleife aus Aluminium (Innendurchmesser: 1,2 mm) gepumpt werden, die mit 1,8 mg Polysorb-1 als Adsorptionsmittel gefüllt war. Nach Umschalten des Ventils wurde diese Probenschleife nicht mehr von der

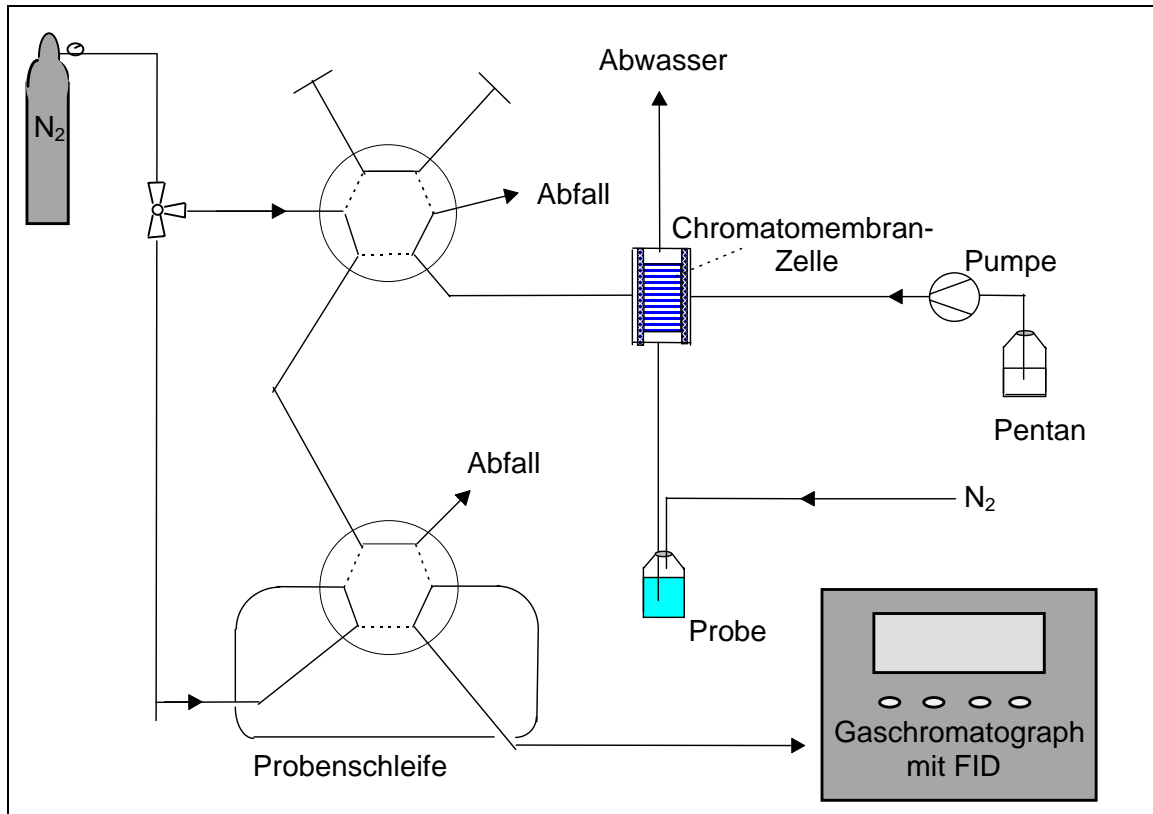


Bild 42: Versuchsaufbau für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode.

Pentan-Phase, sondern von einem Stickstoffstrom durchflossen. Auf diese Weise konnte das Lösungsmittel aus der Schleife getrieben werden, während die schwerer flüchtigen Komponenten von dem Adsorptionsmittel zurückgehalten wurden. Nach Aufheizen der Probenschleife und thermischer Desorption der Komponenten wurde ein zweites Ventil umgeschaltet, und die desorbierten Substanzen in der Probenschleife wurden auf die Säule injiziert.

Als organische Substanzen wurden Chlorbenzol, Nitrobenzol und Naphthalin eingesetzt. Sie dienen als Beispiele für chlororganische Verbindungen, eine sehr schwach polare Verbindungen und PAKs. Alle drei gehören zu den mäßig flüchtige Verbindungen (SOCs). Beim Chlorbenzol handelt es sich bei genauer Betrachtung sogar noch um eine leichtflüchtige Verbindung (Siedepunkt: 132°C). Für Substanzen mit niedrigeren Siedepunkten ist die Methode ungeeignet, da diese in größeren Mengen zusammen mit dem Pentan aus der Probenschleife geblasen werden. Auf Substanzen mit höheren Siedepunkten wurde aus rein praktischen Gründen verzichtet: Die in den Versuchen verwendeten 6-Port-Ventile waren PTFE-Ventile und aus diesem Grunde thermisch nur begrenzt stabil. Bei Temperaturen oberhalb von 180°C bis 200°C

beginnt PTFE bereits zu erweichen [88] und ist somit nicht mehr in der Lage, den herrschenden Drücken standzuhalten.

Die Löslichkeit von Nitrobenzol in Wasser beträgt bei Raumtemperatur 1,9 g/l, die von Naphthalin 30 mg/l und die von Chlorbenzol 490 mg/l [89].

Die Flussrate des Stickstoffs über die GC-Säule betrug bei den Versuchen zur Flüssig-Flüssig-Extraktion 8 ml/min, die Stickstoff-Flussrate durch die Probenschleife 12 ml/min. Das Temperatur-Programm des GC war wie folgt: Nach der Injektion wurde 2 min eine Temperatur von 60°C gehalten, dann wurde mit einer Geschwindigkeit von 20°C/min auf 160°C geheizt. Nach jeder Messung wurde die GC-Säule zwei Minuten bei einer Temperatur von 220°C ausgeheizt, um die Säule von eventuell zurückgebliebenen Substanzen zu reinigen.

Die übrigen Parameter wie die Temperaturen in der Probenschleife bei Adsorption und Desorption oder die Flussraten durch die CM-Zelle wurden zur Optimierung des Systems in den folgenden Versuchen variiert.

3.3.2 Die Probenschleife

Die ersten Fragen galten weniger der CM-Zelle selbst als vielmehr der Probenschleife, die hier die Aufgabe einer Falle zur Anreicherung hatte.

Die mit Polysorb-1 gefüllte Probenschleife durchlief während des Messvorgangs zwei verschiedene Situationen: Zum einen wurde sie während der Anreicherung von einer Pentan-Phase durchflossen, zum anderen zum Austreiben des Lösungsmittels von einer Stickstoff-Phase. In beiden Fällen konnten Flusszeiten und Temperatur verändert werden, um einerseits eine optimale Anreicherung und andererseits ein möglichst weitgehendes Ausblasen des Pentans zu erreichen.

Für die Untersuchung dieser Parameter wurde eine wässrige Probe mit 64 µg/l Naphthalin, 288 µg/l Nitrobenzol und 264 µg/l Chlorbenzol hergestellt. Sie wurde mit einer Flussrate von 10 ml/min durch die CM-Zelle gepumpt, während gleichzeitig Pentan mit einer Geschwindigkeit von 0,085 ml/min durch die CM-Zelle und anschließend durch die Probenschleife floss.

Zunächst sollte die Frage geklärt werden, wie groß die Ausblaszeiten gewählt werden können, ohne dass die zu untersuchenden Komponenten zusammen mit dem Pentan verblasen werden. Dafür wurde die Temperatur an der

Probenschleife auf 50°C festgelegt. Die angereicherte Pentan-Phase floss hierbei zwei Minuten durch die Probenschleife. Anschließend wurde Stickstoff mit einer Flussrate von 12 ml/min durch die Probenschleife geblasen. Die Ausblaszeiten lagen zwischen einer halben Minute und acht Minuten.

Bei Naphthalin und Nitrobenzol konnten in diesem Versuch selbst nach acht Minuten des Ausblasens noch keine wesentlichen Substanzverluste beobachtet werden. In Bezug auf Chlorbenzol war hingegen nach etwa zwei Minuten bereits der Durchbruch zu erkennen (Bild 43).

Dies gilt natürlich nur für die hier gewählte Temperatur. Welchen Einfluss die Temperatur selbst auf die Anreicherung der SOCs hat, musste zunächst noch untersucht werden.

Hierfür wurde die gleiche Lösung unter den gleichen Bedingungen extrahiert. Die Ausblaszeiten betragen zwei Minuten. Bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Pentans (36°C) konnten hierbei nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Es erwies sich als günstiger, die Anreicherung der SOCs aus einer Pentan-Gasphase vorzunehmen.

Messungen zwischen 40°C und 90°C zeigten vor allem für Chlorbenzol oberhalb von 50°C ein Durchbruch der Verbindung.

Dasselbe Bild ergab sich, wenn die Temperatur bei der Anreicherung bei 50°C konstant gehalten und beim Ausblasen des Pentans variiert wurde. Nach einer

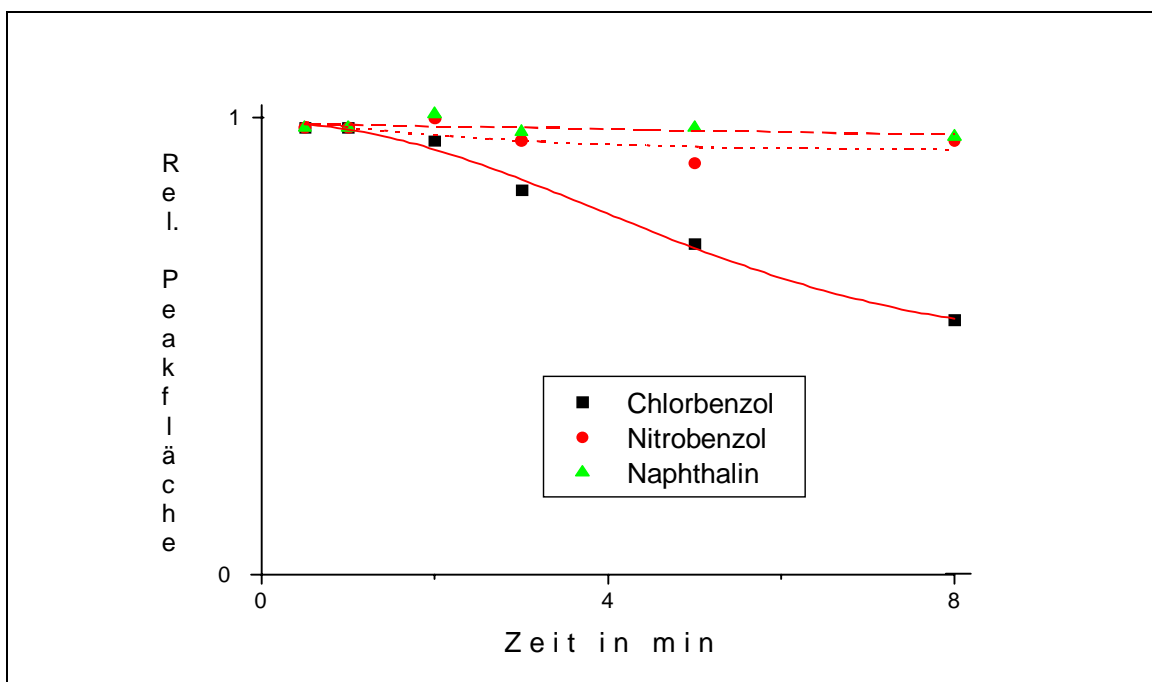


Bild 43: Peakfläche in Abhängigkeit von der Ausblaszeit.

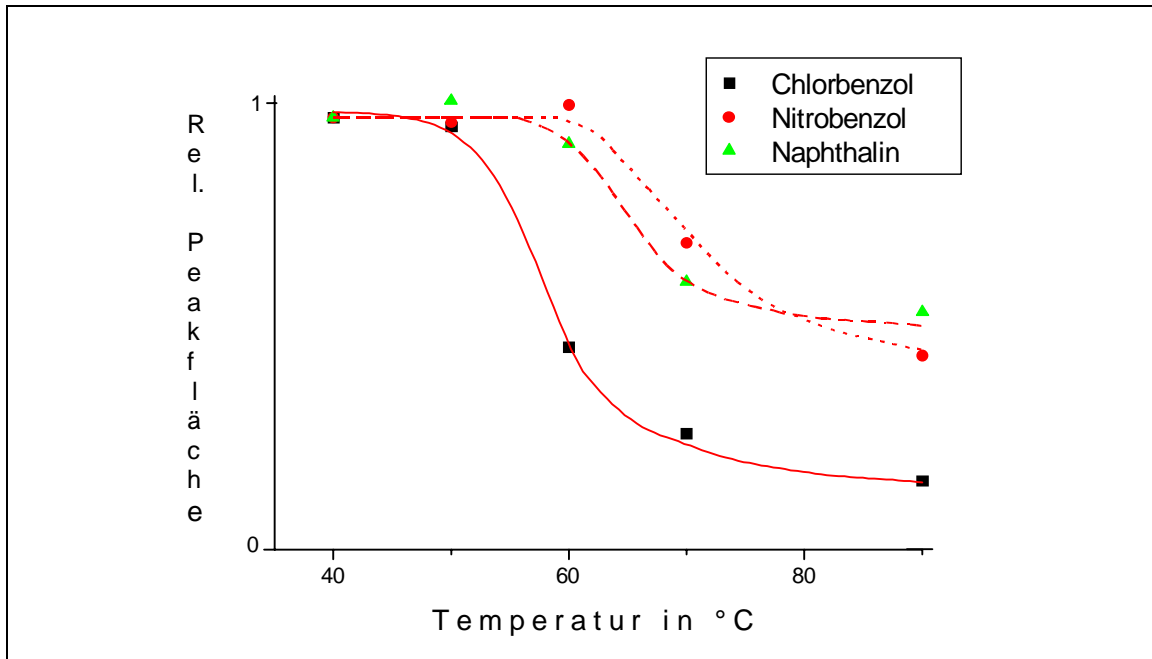


Bild 44: Peakfläche in Abhängigkeit von der Ausblastemperatur bei einer Ausblaszeit von zwei Minuten.

Ausblaszeit von zwei Minuten verringerte sich das Chlorbenzol-Signal oberhalb von 50°C (Bild 44). Der Durchbruch von Nitrobenzol und Naphthalin erfolgte erst oberhalb von 60°C.

Die optimalen Bedingungen für das Ausblasen des Pentans sind somit festgelegt. Um nun noch die Kapazität der Falle zu bestimmen, wurden daher die Anreicherungszeiten bei 50°C von einer Minute auf zehn Minuten verlängert und die Veränderung der Peakflächen der Substanzen beobachtet.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die Signale schnell in eine Sättigung übergingen (Bild 45). Während man bei Nitrobenzol bis etwa vier Minuten und bei Naphthalin bis etwa zwei Minuten ein Anwachsen der Peakflächen beobachten konnte, ist die Falle in Bezug auf das Chlorbenzol bereits nach einer Minute überladen. Ein Problem ist dabei die sehr große Pentanmenge, der die Polysorb-Oberfläche ausgesetzt ist. Dadurch, dass das Lösungsmittel die Falle überlädt, verringert sich die Kapazität für die gelösten Substanzen.

In den folgenden Versuchen wurde eine Anreicherungszeit von zwei Minuten gewählt. Bei Nitrobenzol und Naphthalin konnte zu dieser Zeit noch kein Durchbruch beobachtet werden, bei Chlorbenzol konnte dieser wegen der reproduzierbaren Ergebnisse in Kauf genommen werden.

Für die Ermittlung der optimalen Desorptionsbedingungen wurde nach erfolgter

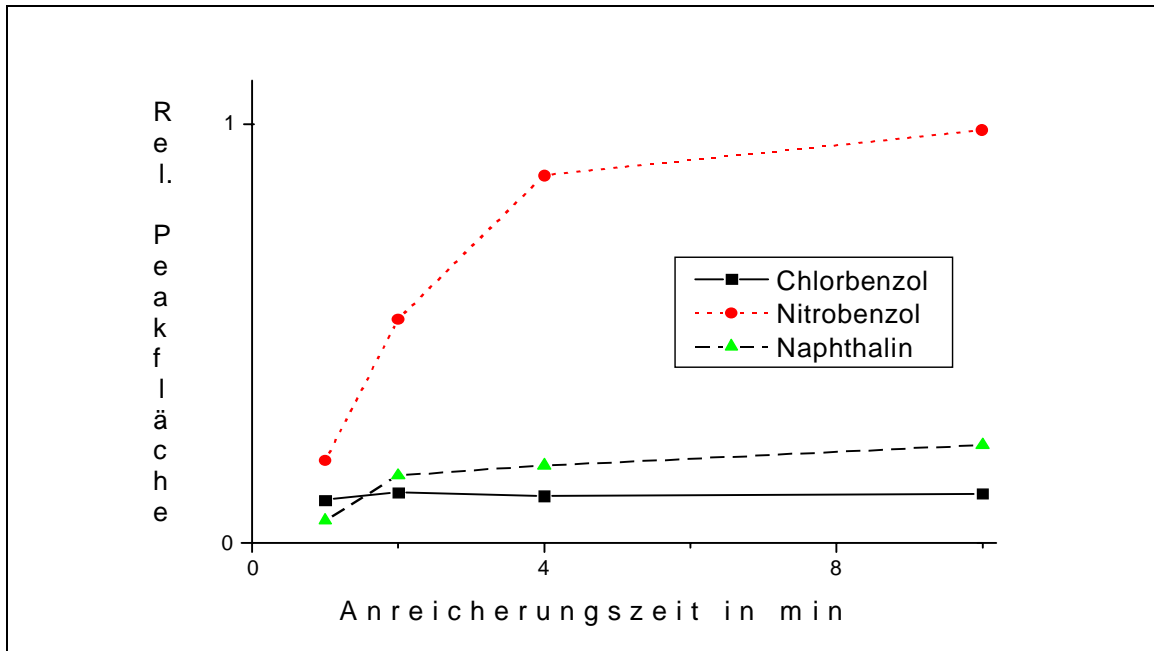


Bild 45: Peakfläche in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit.

Anreicherung die Falle ohne Stickstoff-Strom auf 190°C erwärmt. Höhere Temperaturen waren, wie bereits erwähnt, wegen des verwendeten Materials nicht möglich. Anschließend wurden die desorbierten Verbindungen mit einem Stickstoff-Fluss von 8 ml/min injiziert.

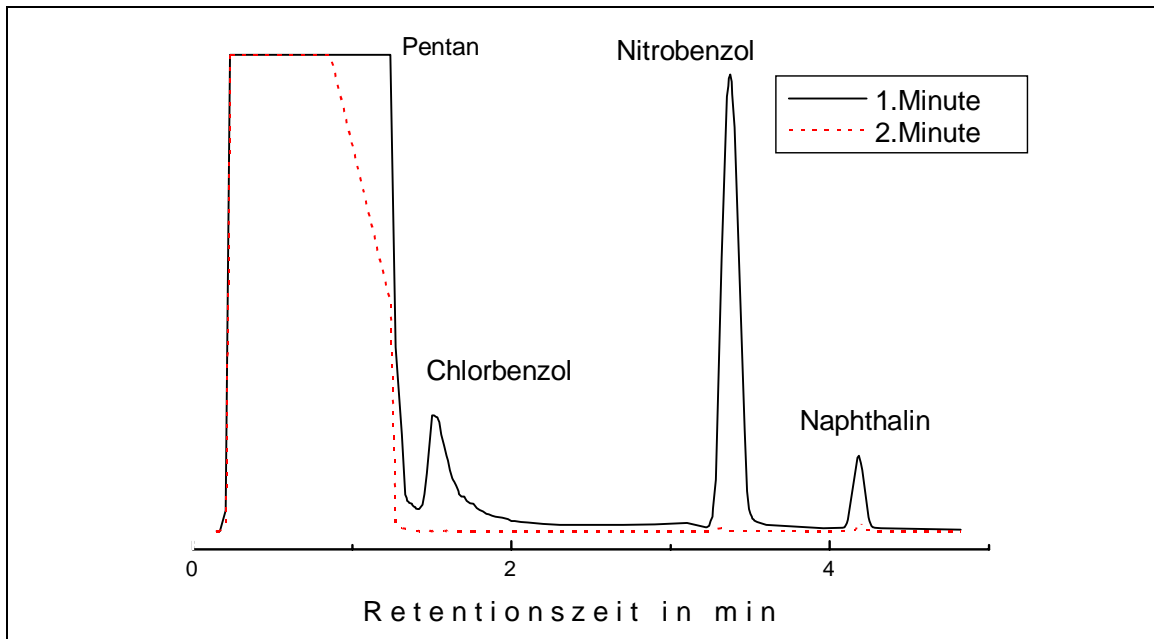


Bild 46: Desorption von der Polysorb-Oberfläche: Einminütige Injektion direkt nach Aufheizen und Injektion der folgenden Stickstoff-Fraktion.

Um die Vollständigkeit der Desorption zu überprüfen, wurde zunächst nach Erreichen der Endtemperatur der Inhalt der Falle eine Minute auf die GC-Säule injiziert. In einem zweiten Versuch wurde der Gasstrom der ersten Minute nach Erreichen der Endtemperatur verworfen. Anschließend wurde auch hier eine Minute injiziert.

Während bei der Injektion der ersten Minute nach dem breiten Pentan-Peak die Signale der drei untersuchten Verbindungen zu erkennen sind (Bild 46, durchgezogene Linie), ist bei der Injektion der zweiten Minute keine dieser Verbindungen mehr zu finden (Bild 46, gestrichelte Kurve). Bei einer Temperatur von 190°C genügt also eine Injektion von einer Minute zum vollständigen Aufbringen der Verbindungen auf die GC-Säule.

Für die Anreicherung in der Falle erwiesen sich somit folgende Bedingungen als günstig: Eine Anreicherung von zwei Minuten bei einer Temperatur von 50°C; anschließend ein zweiminütiges Ausblasen des Pentans bei 50°C; dann eine Desorption der SOCs bei 190°C, gefolgt von einer einminütigen Injektion.

3.3.3 Die Flussraten durch die Chromatomembran-Zelle

Wegen ihrer guten Löslichkeit in Pentan besitzen die hier untersuchten Verbindungen sehr große Verteilungskoeffizienten. Daher hat man es bei dieser Flüssig-Flüssig-Extraktion gemäß Gl. (24) nicht mit einem Gleichgewichtszustand, sondern mit einer vollständigen Isolation der Komponenten zu tun, solange keine diffusionsbedingten Hemmungen auftreten.

Um dies zu überprüfen, wurde eine wässrige Probe mit 64 µg/l Naphthalin, 288 µg/l Nitrobenzol und 264 µg/l Chlorbenzol mit einer Flussrate von 8 ml/min durch die CM-Zelle gepumpt. Gleichzeitig floss Pentan mit einer Flussrate von 0,085 ml/min durch die CM-Zelle. Die wässrige Phase, die die CM-Zelle verließ, wurde gesammelt und anschließend unter den gleichen Bedingungen nochmals einer Extraktion in der CM-Zelle unterworfen. Aus einem Vergleich der Signalgrößen bei den beiden Messungen konnte auf die Effektivität der ersten Extraktion geschlossen werden.

Die zweite Messung der Probe führte dabei zu deutlich verringerten Signalen. Der Naphthalin-Peak hatte nur noch 2% seiner ursprünglichen Größe, das

Chlorbenzol-Signal sank auf 3%. Lediglich beim Nitrobenzol hatte der Peak noch immer 37% seiner ursprünglichen Größe. Daraus lässt sich schließen, dass bei diesen Flussraten die Extraktion zumindest für Naphthalin und Chlorbenzol nahezu vollständig ist. Nitrobenzol besitzt im Vergleich zu den Erstgenannten eine gute Löslichkeit in Wasser. Das ist der Grund dafür, dass bei dieser Verbindung keine vollständige Extraktion vorzufinden ist. Die Löslichkeit in Wasser reicht aus, dass sich zwischen den Phasen lediglich ein Gleichgewicht einstellt.

Die Variation der Flussraten durch die CM-Zelle kann sowohl für die wässrige Probe als auch für die Pentan-Phase vorgenommen werden. Steigt die Flussrate der wässrigen Phase, ist zu erwarten, dass die Signale im Chromatogramm als Folge der vollständigen Extraktion von Naphthalin und Chlorbenzol in der CM-Zelle proportional dazu wachsen. Bei Nitrobenzol hängt die Proportionalität von der unbekanntem Größe des Verteilungskoeffizienten ab. Ist dieser klein genug, sollte auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen Flussrate und Peakfläche gefunden werden.

Die Flussrate der wässrigen Probe wurde zur Überprüfung dieser Vermutung zwischen 4 ml/min und 15 ml/min variiert. Tatsächlich konnte dabei für alle drei Substanzen eine Linearität zwischen Flussrate und Signalgröße festgestellt werden (Bild 47).

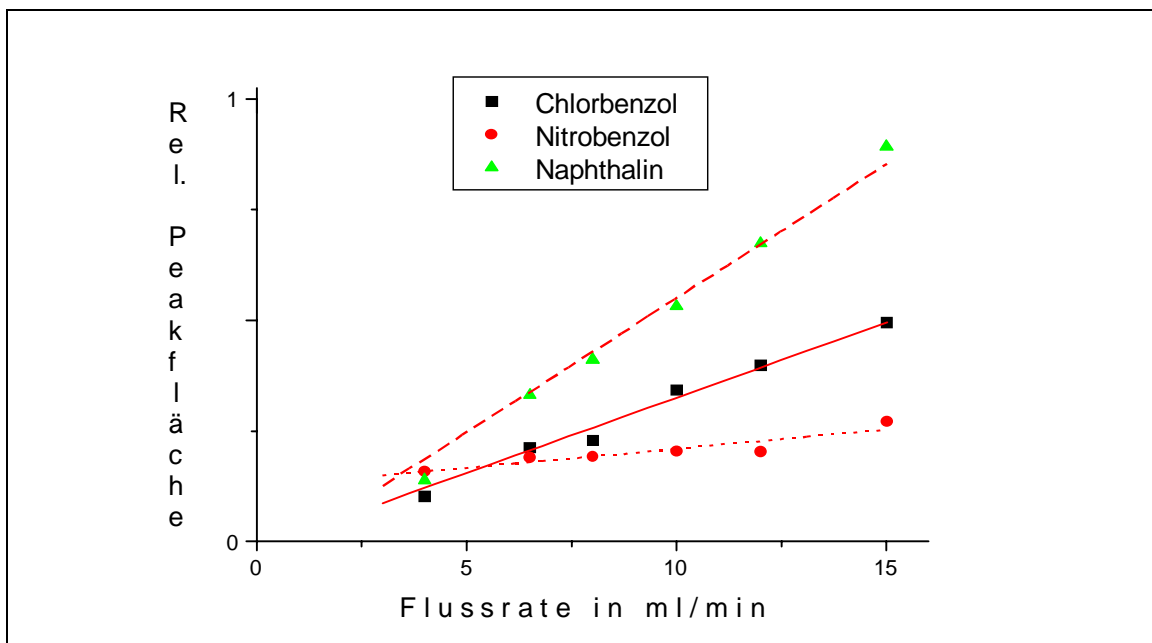


Bild 47: Peakfläche in Abhängigkeit von der Flussrate der wässrigen Phase.

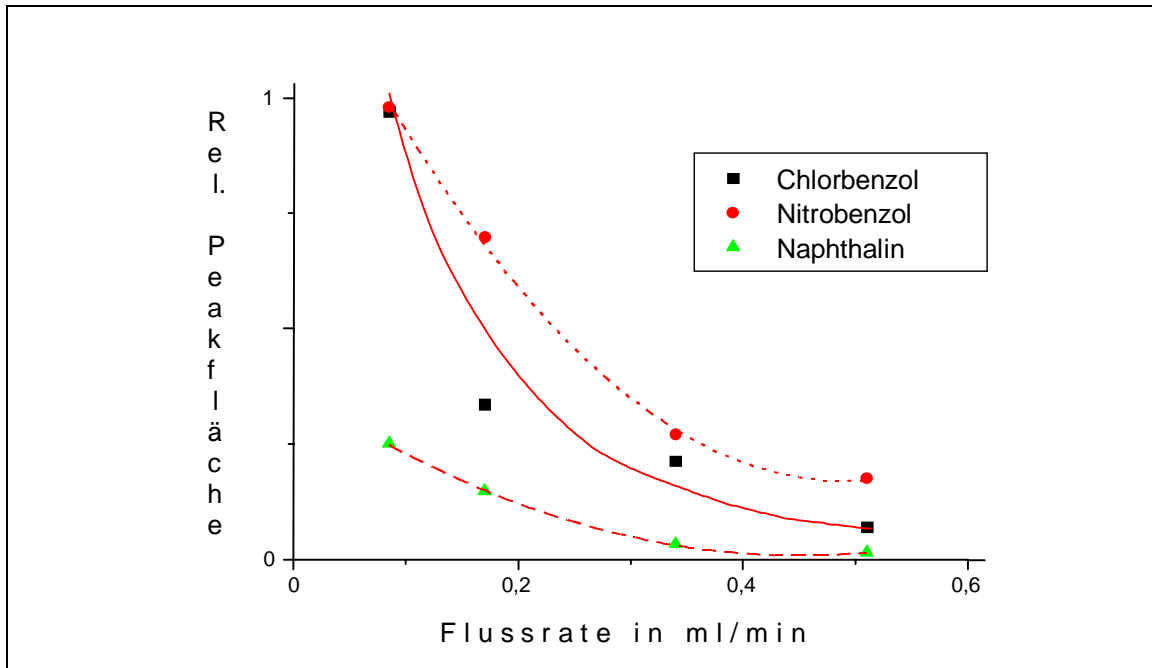


Bild 48: Peakfläche in Abhängigkeit von der Flussrate der Pentan-Phase.

Eine Auffälligkeit zeigt sich allerdings beim Nitrobenzol: Die Gerade, die sich aus den Messwerten ergibt, geht nicht durch den Nullpunkt. Bei einer vollständigen Isolation müsste dies jedoch der Fall sein. Das Verhältnis zwischen der Flussrate der wässrigen Phase und der Flussrate der organischen Phase ist hier also bereits größer als der Verteilungskoeffizient des Nitrobenzols zwischen den beiden Phasen. Das Signal befindet sich bereits in dem Bereich, in dem es sich langsam einem Grenzwert annähert. Bei kleineren Flussraten würde sich für Nitrobenzol keine Linearität mehr finden.

Die Flussrate der organischen Phase sollte bei konstanter Anreicherungszeit kaum einen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Die organische Phase stellt im Prinzip nur ein Transportmittel für die SOCs von der wässrigen Phase zur Polysorb-Oberfläche dar. Bei schnelleren Flussraten bewegt sich zwar mehr Pentan durch die Probenschleife, das Angebot an SOCs in der CM-Zelle bleibt aber gleich, so dass sich im gleichen Maße die Konzentration in der Pentan-Phase verringert.

Die Erhöhung der Pentan-Flussrate von 0,085 ml/min auf 0,51 ml/min bei einer Anreicherungszeit führte allerdings zu einer Verringerung der Peakflächen (Bild 48). Die sich aus den Messwerten ergebenden Kurven lassen darauf schließen, dass hier Verdünnungseffekte gemessen wurden, die aus den schnelleren Flussraten folgen. Es wird lediglich die Konzentration in der Pentan-Phase

gemessen, nicht die Absolutmenge an SOCs. Das heißt, dass schon bei relativ geringen Flussraten ein Durchbruch von allen drei Verbindungen erreicht wird. Die Extraktion in der CM-Zelle sollte also mit möglichst kleinen Flussraten für die Pentan-Phase vorgenommen werden.

3.3.4 Nachweisgrenzen der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode erfolgte bei Flussraten von 8 ml/min für die wässrige Phase und 0,085 ml/min für die organische Phase. Die Anreicherungszeit betrug zwei Minuten bei 50°C, die Ausblaszeit zwei Minuten bei ebenfalls 50°C. Desorbiert wurde bei einer Temperatur von 190°C. Die hierbei ermittelten Nachweisgrenzen lagen im unteren µg/l-Bereich (Tabelle 12). Die Standardabweichung lag unter 7 %.

Mit zunehmenden Konzentrationen der drei Substanzen in der wässrigen Probe stiegen die Peakflächen über mehr als eine Größenordnung linear an (Bild 49).

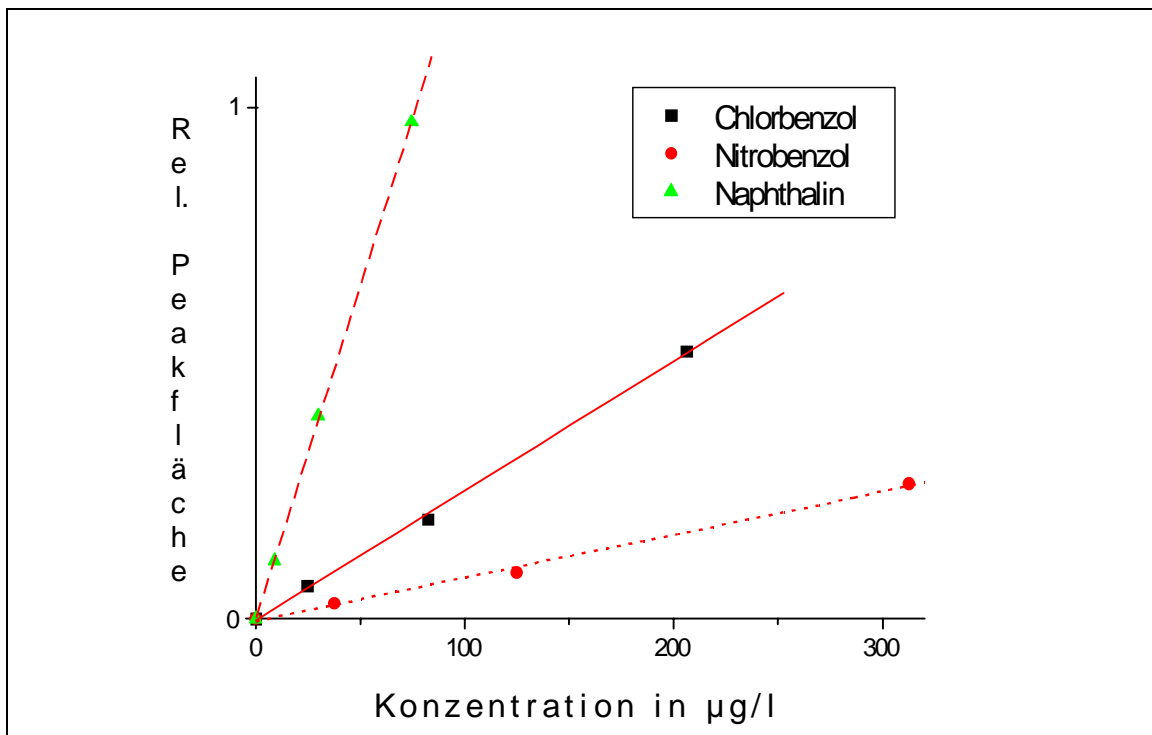


Bild 49: Verhältnis zwischen Konzentration in der wässrigen Phase und der Peakfläche bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode.

Tabelle 12: Nachweisgrenzen bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode.

Substanz	Chlorbenzol	Nitrobenzol	Naphthalin
Nachweisgrenze in µg/l	0,4	1	0,1

3.3.5 Vergleichende Messungen ohne Chromatomembran-Zelle

Eine Bestimmung der Verbindungen in der wässrigen Probe ist mit einem ähnlichen Versuchsaufbau auch ohne die CM-Zelle möglich. Wenn man die wässrige Phase direkt durch die mit Polysorb-1 gefüllte Probenschleife pumpt, können die Substanzen an der Polymer-Oberfläche angereichert werden und nach einer Eliminierung des Wassers thermisch desorbiert werden. Man erhält auf diese Weise einen einfachen Aufbau einer Festphasen-Extraktion.

Um zu klären, ob die CM-Methode gegenüber dieser Variante der Festphasen-Extraktion Vorteile bringt, wurde eine entsprechende Messung für Chlorbenzol, Nitrobenzol und Naphthalin vorgenommen, bei der auf die CM-Zelle verzichtet wurde.

Eine wässrige Probe mit 64 µg/l Naphthalin, 288 µg/l Nitrobenzol und 264 µg/l Chlorbenzol wurde mit einer Flussrate von 0,8 ml/min durch die Probenschleife gepumpt. Die Anreicherungszeiten lagen zwischen 10 min und 40 min. Anschließend wurden die Reste von Wasser zwei Minuten bei einer Temperatur von 60°C mit einem Stickstoffstrom eliminiert. Nach der thermischen Desorption bei 190°C wurde dann injiziert.

Dabei ergab sich zwischen Anreicherungszeit und Peakfläche ein weitgehend linearer Zusammenhang (Bild 50). Lediglich für Nitrobenzol ist festzustellen, dass sich die ergebende Gerade bei größeren Anreicherungszeiten abflacht. Das bedeutet, dass bei einer wässrigen Phase der Durchbruch zumindest von Chlorbenzol und Naphthalin selbst nach 40 min noch nicht stattgefunden hat. Das ist ein Vorteil gegenüber der Flüssig-Flüssig-Extraktion, allerdings ist in Folge des kleinen Durchmessers der Probenschleife eine schnellere Flussrate nicht möglich. Dadurch ist der Zeitbedarf bei dieser Messung sehr groß, wenn ausreichend hohe Messsignale erhalten werden sollen.

Bei Anreicherungszeiten von zehn Minuten wurde darüber hinaus das Verhältnis von der Konzentration in der wässrigen Probe und der Peakfläche

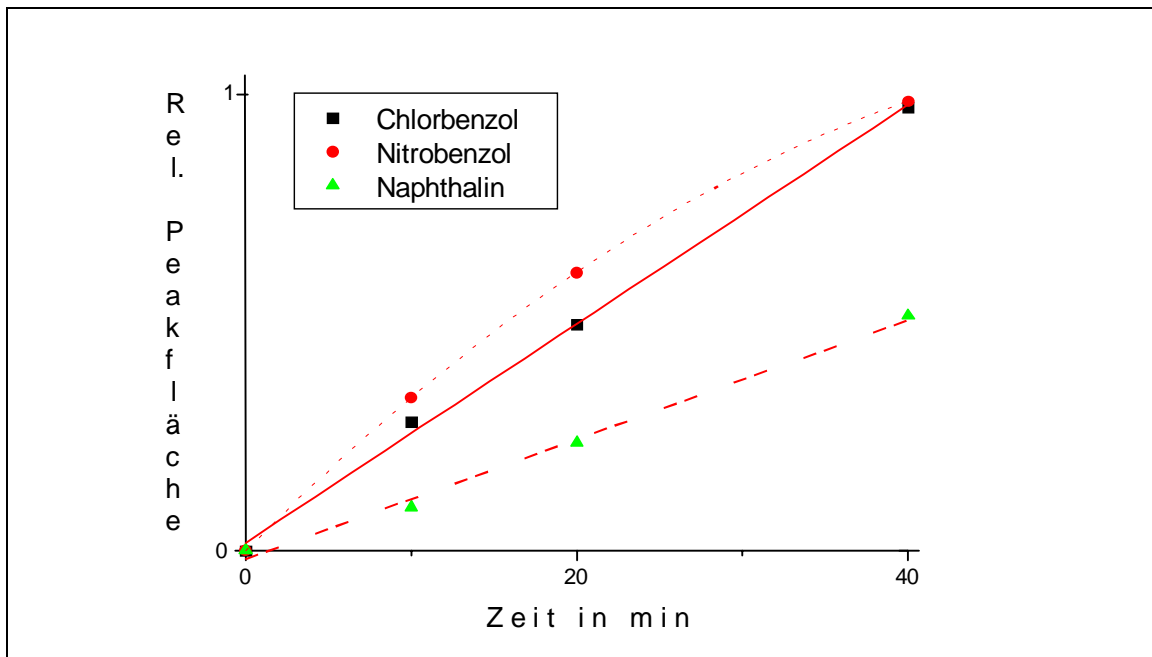


Bild 50: Abhängigkeit der Peakfläche von der Anreicherungszeit.

untersucht.

Dabei konnte ein linearer Zusammenhang für mehr als eine Größenordnung festgestellt werden (Bild 51).

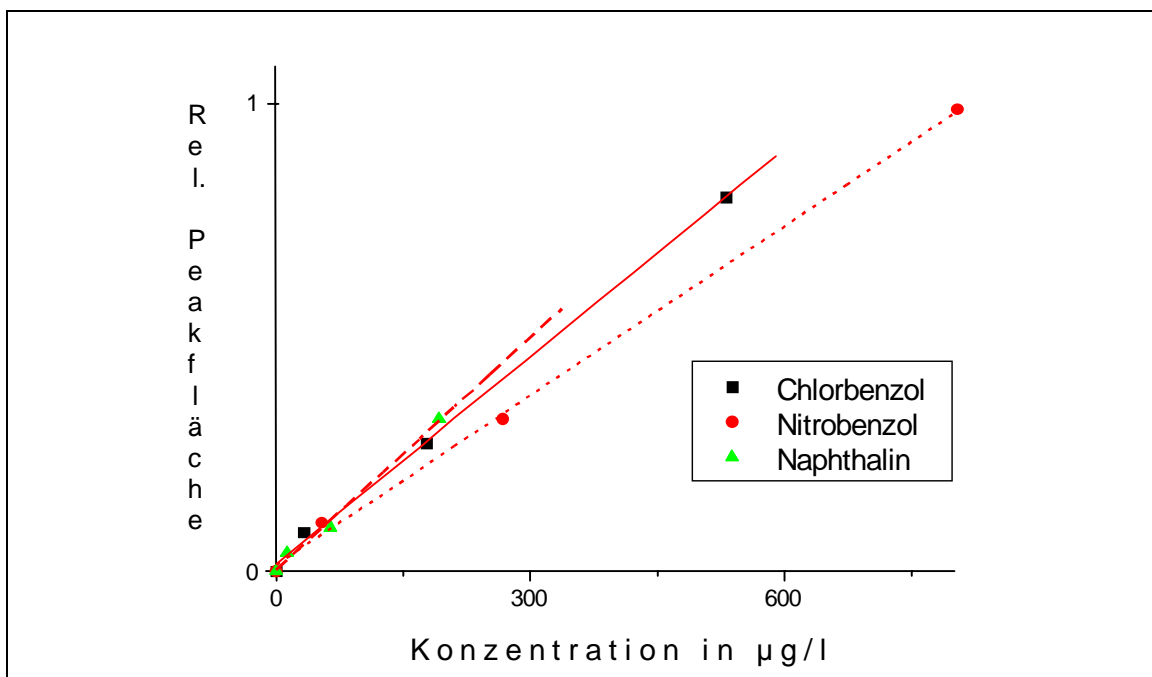


Bild 51: Verhältnis zwischen Konzentration und Peakfläche.

Die Nachweisgrenzen dieser Methode lagen bei 1 µg/l für Chlorbenzol, 4 µg/l für Nitrobenzol und 1 µg/l für Naphthalin. Sie unterscheiden sich damit nicht wesentlich von den Nachweisgrenzen, die mit der CM-Methode ermittelt wurden. Die Standardabweichung lag unter 5%.

Im direkten Vergleich der beiden Methoden hat die Festphasenextraktion somit den Vorteil einer einfacheren Handhabung und einer besseren Reproduzierbarkeit. Auf der anderen Seite spricht der Zeitfaktor für die CM-Methode.

Bei einigen speziellen Analysenproblemen ist auch noch ein anderer Vorteil der CM-Methode zu erkennen. Manchmal ist es günstig, wenn der Extraktions- und der Desorptionsbereich bei einem System voneinander getrennt sind. Für die Headspace-Analyse war bereits erwähnt worden, dass ihr Vorteil gegenüber einer Festphasenextraktion darin liegt, dass bei ihr das Sorptionsmittel nicht mehr mit der gesamten Matrix der wässrigen Probe in Kontakt kommt.

Dies ist auch bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode der Fall. So ist hier nicht die Gefahr gegeben, dass sich bei komplizierten Matrices wie beispielsweise in Blutproben auch polarere Bestandteile an der Polymeroberfläche absetzen. Diese könnten sich schon bei relativ geringen Temperaturen während der thermischen Desorption zersetzen und somit das Adsorptionsmittel beschädigen.

3.3.6 Vergleich von Flüssig-Flüssig-Extraktion und Flüssig-Gas-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode

Schwerer flüchtige Substanzen können mit der CM-Methode nach einer Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt werden. Da jedoch bei der Injektion einer flüssigen Phase auf eine GC-Säule die Eingabemenge wesentlich geringer ist als bei der Injektion einer Gasphase, ist hier ein weiterer Schritt der Aufkonzentration nötig, um genügend große Mengen der Substanzen auf die Säule zu bekommen. Ohne Aufkonzentration in einer Falle erreicht die Methode lediglich Nachweisgrenzen im oberen µg/l-Bereich.

Der prinzipielle Aufbau ist bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion ähnlich wie bei der Flüssig-Gas-Extraktion. Beide Phasen werden gleichzeitig durch die CM-Zelle gepumpt. Die angereicherte organische Phase fließt anschließend durch eine Falle, in der die Analyten angereichert werden. Als organische Phase diente

hier Pentan, als Adsorptionsmittel wie bei der Flüssig-Gas-Extraktion Polysorb-1.

Während die Anreicherung bei der Flüssig-Gas-Extraktion bei Raumtemperatur vorgenommen werden konnte, fand sich für die Flüssig-Flüssig-Extraktion bei einer Anreicherung aus einer flüssigen Pentan-Phase eine schlechte Reproduzierbarkeit. Die Temperatur bei der Anreicherung musste daher ebenso optimiert werden wie die Temperatur bei der Desorption.

Die Messergebnisse bei der CM-Methode sind von den Flussraten durch die Zelle abhängig. Bei der Flüssig-Gas-Extraktion war mit einer steigenden Flussrate der wässrigen Phase gegenüber der Gasflussrate die Annäherung an einen Grenzwert zu beobachten. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion, bei der wegen anderer Verteilungsgleichgewichte zwischen den Phasen eine weitgehend vollständige Extraktion anzutreffen ist, zeigte dadurch eine Linearität zwischen dem Verhältnis der Flussraten und den Messsignalen.

Die Nachweisgrenzen liegen bei beiden Varianten im $\mu\text{g/l}$ -Bereich. Während bei der Flüssig-Gas-Extraktion auch ohne Anreicherung in einer Falle sinnvolle Ergebnisse erzielt werden können, bedeutet ein Verzicht auf eine zusätzliche Anreicherung für die Flüssig-Flüssig-Extraktion eine Verschlechterung der Nachweisgrenzen um den Faktor 300 bis 400.

Die Bestimmung mäßig flüchtiger Komponenten ist auch nach einer Flüssig-Gas-Extraktion möglich. So können auch ohne Anreicherung für Chlorbenzol Nachweisgrenzen von $20 \mu\text{g/l}$ und für Naphthalin von $6 \mu\text{g/l}$ erreicht werden. Lediglich das polarere Nitrobenzol zeigt hierbei ein ungünstiges Verhalten. Der schlechte Verteilungskoeffizient zwischen Gasphase und wässriger Phase von 0,0004 führt dazu, dass nur Nachweisgrenzen von $200 \mu\text{g/l}$ erzielt werden können. Für diese Verbindung ist daher Extraktion in eine Pentan-Phase zu bevorzugen.

Insgesamt ist die Flüssig-Gas-Extraktion für leichtflüchtige und auch für viele mittelflüchtige Komponenten wegen des einfacheren Versuchsaufbaus und einer etwas besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegenüber der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu favorisieren (Tabelle 13). Die Vorteile der Flüssig-Flüssig-Extraktion liegen in etwas günstigeren Nachweisgrenzen bei Verbindungen mit polarerem Charakter, sowie in einem geringeren Zeitaufwand für den Nachweis von Substanzen mit geringer Flüchtigkeit. Denn die Adsorptionsvorgänge an der PTFE-Oberfläche, die bei der Flüssig-Gas-

Tabelle 13: Vergleich von Flüssig-Gas-Extraktion und Flüssig-Flüssig-Extraktion bei der Kombination der CM-Methode mit der Gaschromatographie.

	Flüssig-Gas-Extraktion	Flüssig-Flüssig-Extraktion
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Nachweisgrenzen im unteren µg/l-Bereich • Einfacher Geräteaufbau und gute Automatisierbarkeit • Messungen auch ohne Anreicherungsschritt möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Nachweisgrenzen im unteren µg/l-Bereich • Bestimmung von polareren Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck möglich
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Bei Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck lange Gleichgewichtseinstellungszeiten • Bestimmung von polareren Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck problematisch 	<ul style="list-style-type: none"> • Giftigkeit des Lösungsmittels • Schlechtere Reproduzierbarkeit als die Flüssig-Gas-Extraktion • Bestimmung von sehr leichtflüchtigen Verbindungen problematisch

Extraktion teilweise sehr lange Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung verursachten, konnten bei der Extraktion in eine Pentan-Phase nicht beobachtet werden.

Für schwerflüchtige Verbindungen ist zu erwarten, dass wegen ihrer geringen Flüchtigkeit die Flüssig-Flüssig-Extraktion bessere Ergebnisse liefert, auch wenn sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden. Für diese Verbindungen bietet sich neben der GC auch noch die HPLC als Analysenmethode an. Hierfür könnte der Versuchsaufbau von der Flüssig-Flüssig-Extraktion für die GC weitgehend übernommen werden. Die Injektion der organischen Phase muss lediglich in eine flüssige Phase anstatt in eine Gasphase erfolgen.