

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Chromatomembran(CM)-Methode ist ein leicht zu automatisierendes Extraktionsverfahren, das mit nur geringen Lösungsmittelmengen auskommt. Ziel dieser Arbeit war es, diese Methode mit der Gaschromatographie (GC) als eine der Standardmethoden für die Bestimmung organischer Verbindungen zu kombinieren. Da die biporöse CM-Zelle sowohl für Flüssig-Flüssig-Extraktionen als auch für Flüssig-Gas-Extraktionen eingesetzt werden kann, sollte dabei einerseits eine Analyse von leichtflüchtigen Verbindungen nach einer Extraktion in eine Gasphase und andererseits eine Analyse von schwerer flüchtigen Komponenten nach einer Extraktion in eine organische Phase untersucht werden.

Die Analytik leichtflüchtiger organischer Komponenten in einer wässrigen Probe wurde an 12 verschiedenen Verbindungen untersucht. Die Verbindungen konnten mit der CM-Zelle in einen Stickstoff-Strom extrahiert und dort bestimmt werden. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde anhand dreier mäßig flüchtiger Verbindungen exemplarisch durchgeführt. Als organische Phase wurde dabei Pentan verwendet.

Die durchgeführten Messungen konnten die guten Anwendungsmöglichkeiten der CM-Methode zur Vorbereitung wässriger Proben für die Gaschromatographie bestätigen. Die Nachweisgrenzen lagen für die VOCs unter Verwendung einer Falle zur Anreicherung im unteren  $\mu\text{g/l}$ - bis oberen  $\text{pg/l}$ -Bereich. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden Nachweisgrenzen im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich ermittelt. Die Standardabweichungen lagen bei der Flüssig-Gas-Extraktion unter 5%, bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion unter 7%.

Der Einfluss von Parametern wie Flussraten, Temperatur und Elektrolytkonzentration auf die Extraktion mit der CM-Methode ist näher untersucht worden. Mit steigender Temperatur wurde bei der Flüssig-Gas-Extraktion eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Gasphase beobachtet. Eine Temperaturerhöhung von  $24^\circ\text{C}$  auf  $65^\circ\text{C}$  führte zu einer Konzentrationserhöhung in der Gasphase um den Faktor zwei bis drei. Bei Temperaturen oberhalb von  $65^\circ\text{C}$  wurde allerdings Kondenswasser innerhalb der CM-Zelle zu einem Problem für weitere Messungen. Bei allen untersuchten Temperaturen konnte für die Verbindungen eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration in der wässrigen Phase und der Peakfläche über mehr als eine Größenordnung gefunden werden.

Auch durch eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration konnte eine Verschiebung des Gleichgewichtes erreicht werden. Dies wurde am Beispiel von Magnesiumsulfat und Kaliumhydrogensulfat gezeigt. Bei Salzkonzentrationen von 200 g/l konnten die Nachweisgrenzen auf etwa die Hälfte verringert werden. Der pH-Wert der Lösung spielte dabei keine entscheidende Rolle.

Da sich bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion im Gegensatz zur Extraktion in die Gasphase keine Gleichgewichte einstellen, sondern eine weitgehend vollständige Extraktion der Verbindungen gefunden wurde, sind hier Temperatur und Elektrolytkonzentration für die thermodynamische Verteilung zwischen den Phasen ohne Bedeutung.

Bei der Flüssig-Gas-Extraktion folgte der Einfluss von Temperatur und Elektrolytkonzentration auf das Gleichgewicht nach mathematisch bereits bekannten Gleichungen. Anders sah es mit dem Einfluss der Flussraten auf die Gleichgewichtskonzentrationen aus. Mit steigendem Verhältnis zwischen der Flussrate der wässrigen Phase und der Gasphase erhöhte sich zwar die VOC-Konzentration in der Gasphase. Doch gerade bei Verbindungen mit hohen Verteilungskoeffizienten war der Effekt ausgeprägter als bei vergleichbaren Methoden (z.B. der Purge-and-Trap-Technik). Eine mathematische Beschreibung dieses Effektes konnte im Rahmen dieser Arbeit gefunden werden.

Durch die Kenntnis der genauen Einflüsse von Temperatur und Elektrolytkonzentration ist die Möglichkeit gegeben, diese Faktoren bei der Messung von Realproben zu berücksichtigen.

Da zwischen PTFE-Oberflächen und VOCs stets auch in geringem Umfang Wechselwirkungen in Form von Adsorptionen auftreten, stellt die sehr große PTFE-Oberfläche innerhalb der CM-Zelle ein Problem dar. Sie führt dazu, dass sich die Zeiten erhöhten, bis in der Gasphase eine konstante Konzentration erreicht war. Für die verschiedenen Verbindungen konnte der Zeitraum abgeschätzt werden, da er mit der Flüchtigkeit der Substanzen einhergeht und diese Flüchtigkeit durch Verdunstungszahlen ausgedrückt wird, die in der Literatur nachgeschlagen werden können.

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion musste nach erfolgter Extraktion in der CM-Zelle ein weiterer Anreicherungsschritt eingeführt werden. Durch das geringe Volumen an organischer Phase, das in das GC-System injiziert werden konnte, können ansonsten keine befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Durch eine

Erhöhung des Verhältnisses zwischen der Flussrate der wässrigen Phase und derjenigen der organischen Phase konnte eine proportional dazu ansteigende Konzentration in der Pentan-Phase gefunden werden. Die Flussrate der Pentan-Phase musste dabei sorgfältig gewählt werden, da sie die Zeit bis zum Durchbruch der Verbindungen durch die Falle mitbestimmte, in der die Anreicherung stattfand.

Ein Vergleich der CM-Methode erfolgte mit der Purge-and-Trap-Technik als einer der Standard-Methoden für die Untersuchung von VOCs und mit der Festphasen-Extraktion als einer der bevorzugten Methoden für die Analyse schwerer flüchtiger Komponenten.

CM-Methode und Purge-and-Trap-Technik zeigten dabei ähnliche Nachweisgrenzen. Ein Unterschied ergab sich aber in dem zeitlichen Konzentrationsprofil der Gasphase. Während die Konzentration bei der Purge-and-Trap-Technik zunächst stark ansteigt, um dann langsam wieder abzufallen, findet man bei der CM-Methode eine zeitlich konstante Konzentration in der Gasphase, sobald sich die Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat. Hierin und in der günstigeren Lage des Gleichgewichtes bei kleinen Verhältnissen von der Flussrate der wässrigen Probe zur Gas-Flussrate liegen die Vorteile der CM-Methode.

Auch im Vergleich mit der Festphasen-Extraktion ergaben sich für beide Methoden ähnliche Nachweisgrenzen. Hier fand sich für die Flüssig-Flüssig-Extraktion der Vorteil, dass der Extraktions- und der Desorptionsbereich räumlich voneinander getrennt sind und somit die Gefahr einer Verunreinigung des Desorptionsbereiches mit thermisch instabilen Verbindungen verringert wird.

Derzeit werden die CM-Zellen noch einzeln in Handarbeit hergestellt, so dass es noch nicht möglich ist, eine einheitliche Größe bei den Makroporen bzw. den Mikroporen zu garantieren. Sobald dies durch eine automatisierte Herstellung gelingt, ergeben sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für die Spurenanalytik in der Umwelt, insbesondere auch in Hinsicht auf eine kontinuierlichen Überwachung umweltgefährdender Schadstoffe in Gewässern. Gerade bei Verbindungen mit großen Verteilungskoeffizienten ergeben sich für diese Methode die genannten Vorteile gegenüber den herkömmlichen Techniken.

Ein Ziel der weiteren Entwicklung muss es sein, ein System zu erhalten, in dem in einem kontinuierlichen und automatisch gesteuerten Aufbau die wässrige Probe zunächst in einer Grobfiltration von größeren Partikeln wie

Schwebstäuben befreit werden. Anschließend müssen in der CM-Zelle die extrahierbaren Bestandteile in eine unpolare Phase überführt und dort bestimmt werden. Als unpolare Phase kann dabei ohne große apparative Umbauten sowohl eine Gasphase als auch ein organisches Lösungsmittel verwendet werden.

Neben der Kopplung der CM-Methode mit der GC steht auch die Kopplung mit der HPLC für thermisch instabile Verbindungen noch aus. Hierfür könnte weitgehend der Versuchsaufbau für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode übernommen werden, der für die Kopplung mit der GC entwickelt wurde. Die organische Phase muss lediglich in eine flüssige Phase anstatt in eine Gasphase injiziert werden.

Weitere Möglichkeiten können sich durch Kombinationen der CM-Methode mit anderen Verfahren wie z.B. der Polarographie zur Bleibestimmung in Benzin ergeben. Dabei kann man sich zunutze machen, dass sich durch Veränderungen in der Geometrie der CM-Zelle (Größe, Form, Porenradien) die Methoden an zahlreiche spezielle Analysenprobleme anpassen lässt.