

3.2 Chromatomembran-Methode

Zunächst wird über Membranen berichtet, die eine wichtige Rolle in der Chromatomembran(CM)-Zelle spielen, bevor ausführlich die CM-Zelle erläutert wird.

3.2.1 Membranen

Vor mehr als 3 Milliarden Jahren entstand in der Natur die Biomembran [28]. Diese nur $3 \cdot 10^{-6}$ mm dicke Barriere aus einer doppelten, gepackten Lipidmolekülschicht umhüllt schützend die Zellen aller Lebewesen. Erst mit ihrer Hilfe vermögen Organismen gezielt Stoffe aus der Umwelt aufzunehmen oder an sie abzugeben.

Die moderne Zeit der Membranen beginnt im Jahre 1748 mit den Versuchen des Abbé Nollet mit natürlichen Membranen. Ihm gelang die Anreicherung des Alkohols in einem Alkohol-Wasser-Gemisch. Das erste synthetische Membranpolymer, die Nitrocellulose, entwickelte Schoenbein 1845.

Allgemein werden Membranen wie folgt definiert [29]:

Membranen sind natürliche oder künstlich hergestellte, flächige Gebilde, die imstande sind, zwei Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander zu trennen und deren Fähigkeit darin besteht, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen (lat. Membrana = Häutchen).

Tab. 3-1 stellt Membran-Verfahren zur Trennung verschiedenster Stoffgemische sowie die jeweils erforderlichen Triebkräfte dar, die den Transport durch die Membran bewirken. Dabei ist die Stoffmenge, die in einer bestimmten Zeit durch die Membranfläche dringt, proportional zu diesen Triebkräften. Zusätzlich spielen auch systemspezifische Parameter wie Membrandicke, Membranfläche, Porenradius, Viskosität, Diffusionskoeffizient, Volumen, Feststoffgehalt und Membranwiderstand eine Rolle.

Tab. 3-1. Trennung von Stoffgemischen mit Membranen.

Stoffgemisch	Verfahren	Treibende Kraft (-Differenz)
Gas/Gas	Gasseparation	♦p (Druck)
Elektrolyt/Wasser	Umkehrosmose	♦p (osmotischer Druck)
	Dialyse	♦c (Stoffmengenkonzentration)
	Elektrodialyse	♦E (chemisches bzw. elektrisches Potential)
	Membrandestillation	♦T (Temperatur)
Org. Substrat/Wasser	Pervaporation	♦p (Druck)
Org. Substrat/ Org. Substrat	Pervaporation	♦p (Druck)
Makromolekül/Wasser	Ultrafiltration	♦p (Druck)
Kolloide/Wasser	Ultrafiltration	♦p (Druck)
Wäßrige Suspensionen	Mikrofiltration	♦p (Druck)

Als Maß für die Effizienz einer Membran werden allgemein zwei Faktoren aufgeführt [30]:

- 1) Die Selektivität, die das Verhältnis der Stoffflüsse mehrerer Komponenten durch die Membran beschreibt,
- 2) Das Rückhaltevermögen, das die Konzentration einer Komponente im Retentat und im Permeat vergleicht.

Auf welche Art und Weise der Transport mittels Membran vonstatten geht, wird im folgenden durch Modelle vorgestellt, die qualitativ das Membrangeschehen veranschaulichen [29,31].

Die Transporttheorien:

1. Lösungs-Diffusions-Modell [32]:

Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell wird die Membran als eine porenfreie bzw. dichte Schicht angesehen, in der die zu trennenden Komponenten unterschiedliche Löslichkeiten und unterschiedliche Diffusionskoeffizienten haben (siehe Abb. 3-4 a).

2. Siebmodell

Nach diesem Modell erfolgt der Ausschluß einer Komponente aufgrund des Durchmessers der in der Oberfläche der Membran vorhandenen Poren (siehe Abb. 3-4 b).

3. Modell der bevorzugten Sorption (preferential sorption)

Dieses Modell beruht ebenfalls auf der Vorstellung von Poren in der Membran. Der Unterschied zum Siebmodell besteht darin, daß an der Oberfläche der Membran bzw. an den die Membran durchziehenden Kanälen eine oder mehrere Moleküllagen Wasser adsorbiert sind. Nun hängt es von den Abmessungen der Porenradien ab, welche Größe eine Komponente haben muß, um an der adsorbierten Schicht vorbei zu gelangen (siehe Abb. 3-4 c).

4. Transport durch Zwischenkornvolumina (interstitial sieve)

Wenn davon ausgegangen wird, daß sich in den Membranen Makromoleküle zu „Knollen“ zusammengelagert haben, so findet der Transport durch das Zwischenkornvolumen statt (siehe Abb. 3-4 d).

5. Dynamisches Porenmodell

Im Gegensatz zu 4. sind es bei diesem Modell nicht starre sphärische Polymeraggregate, die Raum für die Permeation im Zwischenkornvolumen lassen, sondern das freie Volumen entsteht hier durch Polymersegmentbewegungen. Eine feste Phasengrenze zwischen polymerem Feststoff und freiem Zwischenkornvolumen besteht dann in diesem Fall nicht (siehe Abb. 3-4 e).

6. Wasserclustertransport

Dieses Modell geht von Wasser/Polymer-Wechselwirkungen aus. Die in der aufzubereitenden Rohlösung vorhandenen fluktuierenden Wassercluster geben an der Phasengrenze Wassermoleküle an das Polymer ab, die im freien Volumen der Polymerphase Wassercluster erheblich geringerer Dimension bilden. Unter dem Einfluß des Druckes permeieren diese kleineren Cluster durch die Membran wieder zu großen Clustern (siehe Abb. 3-4 f).

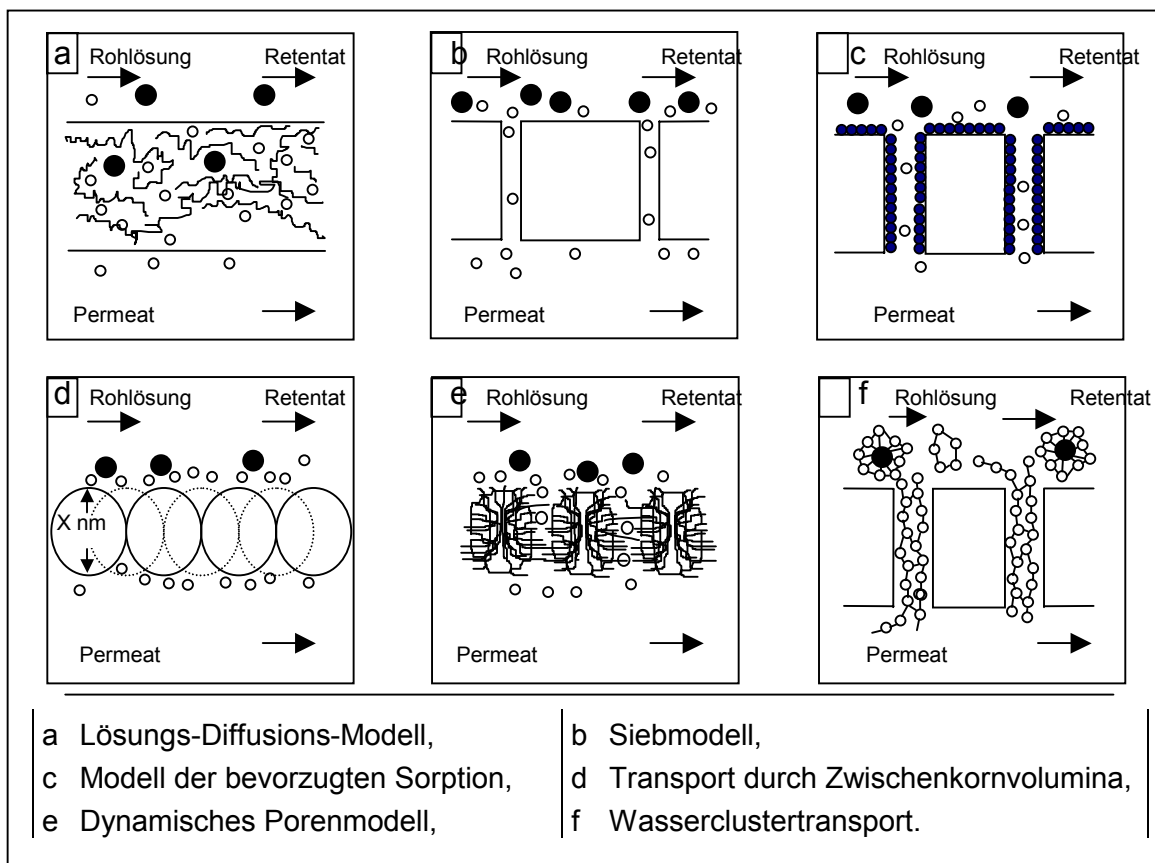


Abb. 3-4. Schematische Darstellung der Modelle des Transports durch eine Membran, nach [29,31].

In der chemischen Analytik konzentriert sich die Nutzung der Membrantechnik auf die Probennahme bzw. Probenvorbereitung vor allem in Form von Anreicherung, Reinigung und Separation.

3.2.2 Von der Idee zur Entstehung

Die Idee der Chromatomembran-Methode stammt aus den Überlegungen von L.N. Moskvin zum Mechanismus einer Flüssig-Gas-Chromatographie mit einer stationären Gasphase und einer mobilen flüssigen Phase [33].

Bei dieser chromatographischen Methode befindet sich die stationäre Gasphase in einem mikroporösen, hydrophoben Träger aus Polytetrafluorethylen (PTFE) in Form von zusammengepreßten Kügelchen, die sich in einer Säule befinden. Eine wäßrige Phase wird an der Gasphase in dem Träger vorbeigeleitet. Im Anschluß wird die stationäre Gasphase mit Hilfe eines Gaschromatographen untersucht.

Dabei wurde unter anderem festgestellt, daß die in den Mikroporen befindliche Gasphase 50 % des gesamten Volumens der mobilen und stationären Phase in der Säule ausmacht. Als Grund dafür wurde angenommen, daß der in den Poren des hydrophoben Trägers entstehende Kapillardruck ein Eindringen der wäßrigen Phase verhindert. Dies gilt solange, bis der Druck der Flüssigkeit größer ist als die Summe aus Kapillardruck und Druck der Gasphase in den Poren. Sind die Porenradien genügend klein, kann der Kapillardruck allein bereits den Druck der flüssigen Phase überbieten. Dann kann nur in der Flüssigkeit gelöstes Gas aus dieser in die Poren eindringen.

Im weiteren wurde überlegt, ob die Gasphase gleichzeitig mit der wäßrigen Phase als mobile Phase verwendet werden könnte, indem sie von einer Mikropore zur nächsten weiter fließt. Nun wurde der gepreßte mikroporöse Träger in ein Gehäuse eingefügt. Mit einigen Veränderungen, die in den nächsten Kapiteln beschrieben werden, führte dies zu der Chromatomembran-Zelle, dem Kernstück der Chromatomembran-Methode.

3.2.3 Aufbau der Chromatomembran-Zelle

Die Chromatomembran-Zelle besteht aus einem biporösen PTFE-Block mit Poren in zwei unterschiedlichen Größen: Makroporen (Durchmesser: 250 bis 500 μm) und Mikroporen (Durchmesser: etwa 0,5 μm). Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigten, daß die Durchmesser der Makroporen nicht einheitlich sind [34]. Dies liegt daran, daß der biporöse PTFE-Block derzeit noch in Handarbeit hergestellt werden.

In den zwei folgenden Abb. 3-5 und 3-6 ist die CM-Zelle abgebildet.

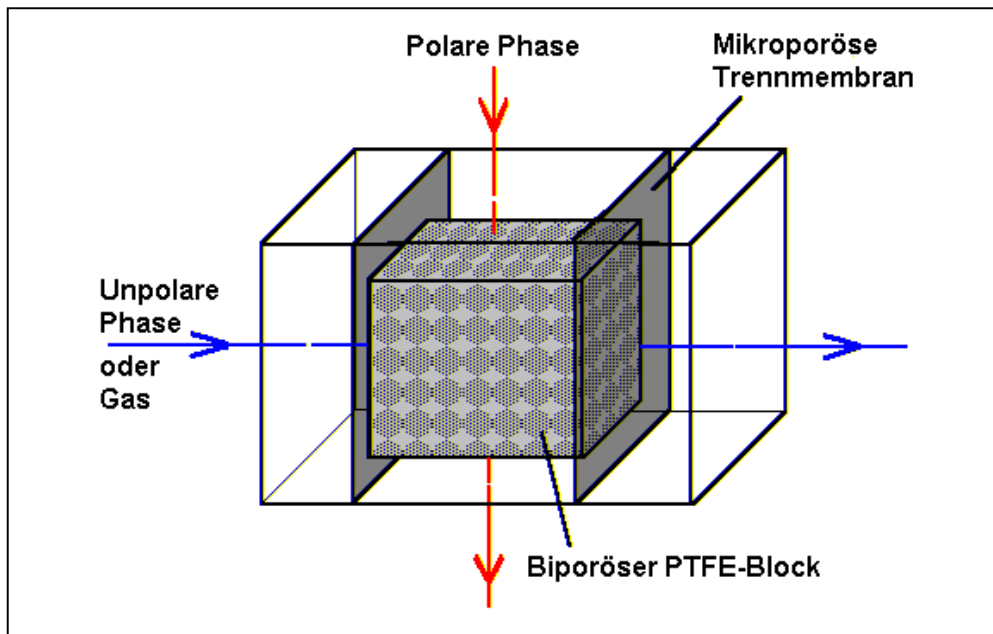


Abb. 3-5. Schematische Darstellung der Chromatomembran-Zelle.

Das Gehäuse der CM-Zelle besitzt jeweils einen Ein- und Ausgang für eine polare und eine unpolare Phase. Dieses Gehäuse kann aus unterschiedlichen, resistenten und inerten Materialien bestehen wie z.B. PTFE, Aluminium, Edelstahl oder Titan. Am Ein- und Ausgang der unpolaren Phase ist der Block mit einer mikroporösen Trennmembran beschichtet, die ebenfalls aus PTFE besteht. Diese verhindert den Durchbruch der polaren Phase in den Ein- und Ausgang der unpolaren Phase.

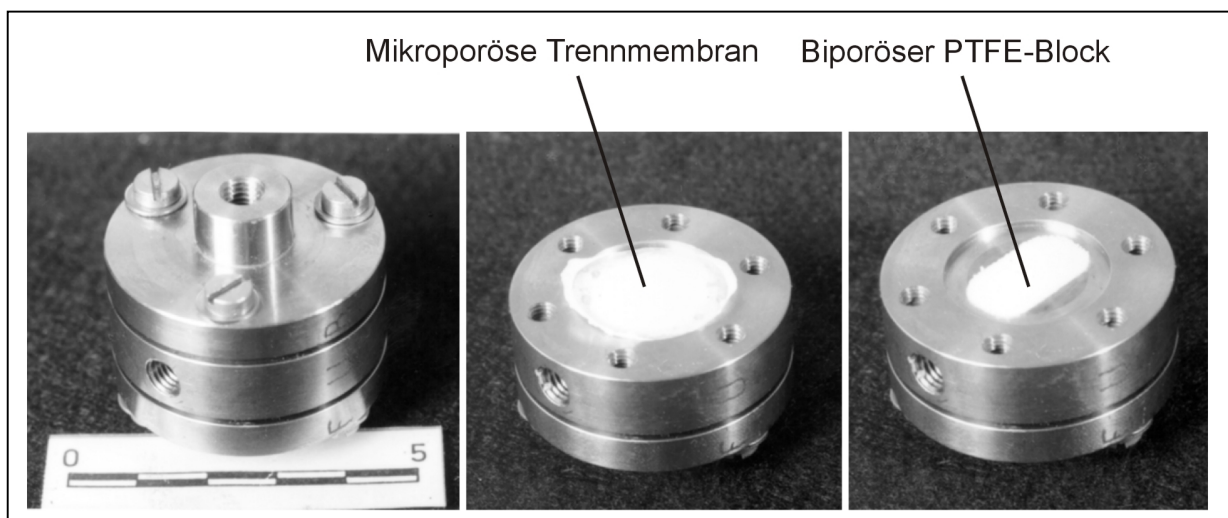


Abb.3-6. Blick auf und in eine CM-Zelle (Fotos: U. Eckertz-Popp).

3.2.4 Prinzip der Chromatomembran-Zelle

Durch die Makroporen der CM-Zelle wird eine polare Phase und durch die Mikroporen wird eine unpolare Phase nacheinander bzw. gleichzeitig transportiert.

Um die Zusammenhänge der Druckverhältnisse besser nachvollziehen zu können, sind in Abb. 3-7 die jeweiligen Drücke gekennzeichnet.

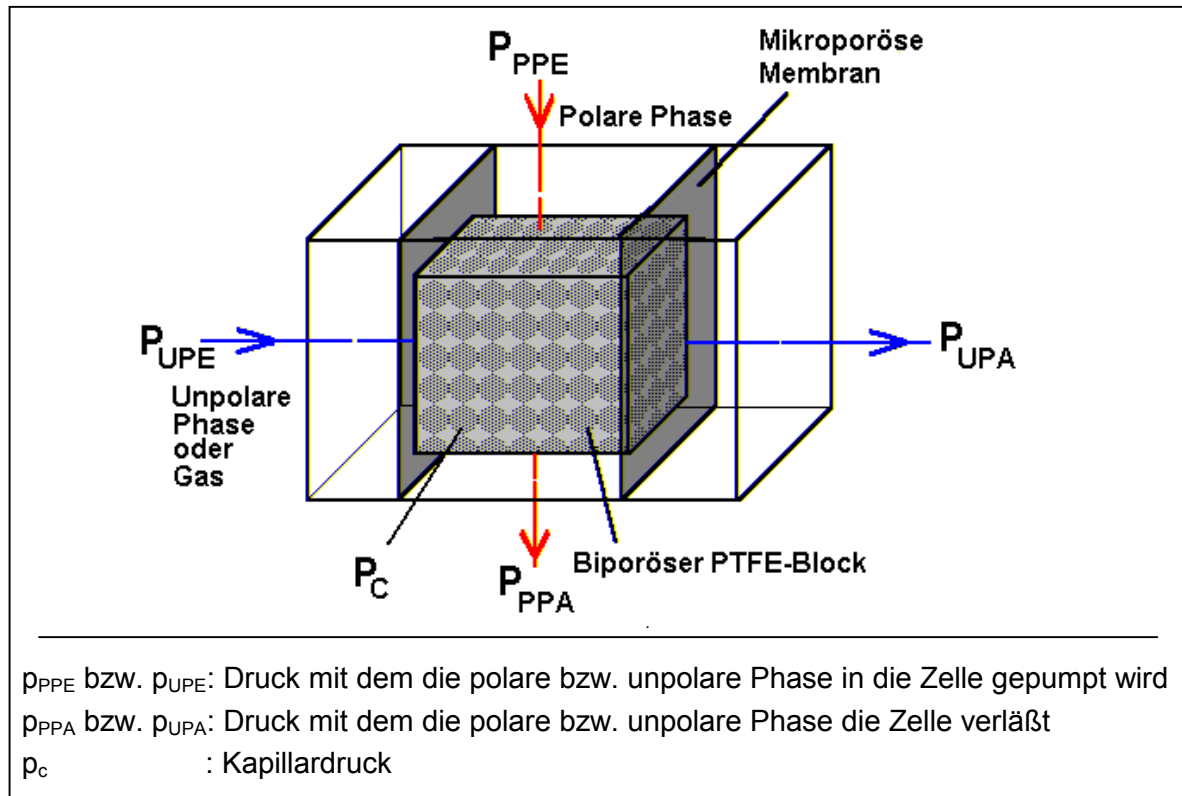


Abb. 3-7. Darstellung der Drücke in der Chromatomembran-Zelle bei der Durchführung einer Extraktion.

In den weiteren Betrachtungen spielt der Kapillardruck p_c eine entscheidende Rolle. Dieser läßt sich aus den Gleichungen von T. Young und P. Laplace ableiten und ist von dem Kapillarradius bzw. dem Porenradius r_K , dem Randwinkel bzw. dem Kontaktwinkel θ zwischen Flußrichtung und Mikropore sowie von der Oberflächenspannung σ der polaren Phase abhängig [35]. Der Kapillardruck läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$p_c = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{r_K} \quad (1)$$

- p_c : Kapillardruck
- r_K : Kapillarradius bzw. Porenradius
- θ : Randwinkel bzw. Kontaktwinkel
- σ : Oberflächenspannung

Für Flüssigkeiten, die die Porenwände nicht benetzen, wie es bei der polaren Phase in der CM-Zelle der Fall ist, ist der Wert für p_C negativ. Der Kapillardruck kann jedoch nur theoretisch berechnet werden, da in der Praxis ein genauer Porenradius nicht zu bestimmen ist.

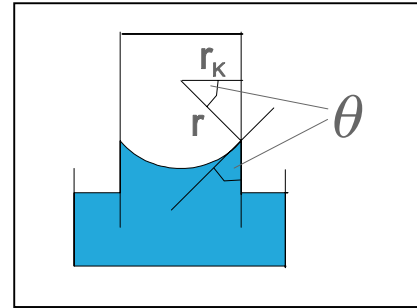


Abb. 3-8. Zusammensetzung des Kapillardrucks.

Die polare Flüssigkeit bewegt sich durch die Makroporen. Der negative Kapillardruck p_C der polaren Phase bezogen auf die Mikroporen in dem hydrophoben Material verhindert, daß die polare Phase in die Mikroporen gelangt und die unpolare Phase aus diesen heraus drängt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, daß

$$p_{UPA} > p_{PPE} + p_C \quad \text{bzw.} \quad p_{UPA} - p_C > p_{PPE} \quad (2)$$

p_{UPA} : Druck der **unpolaren Phase am Ausgang**

p_{PPE} : Druck der **polaren Phase am Eingang**

sein muß.

Durch die Mikroporen fließt die unpolare Phase. Damit sie nicht in die Makroporen eindringen kann, muß der Druck der unpolaren Phase im Inneren der CM-Zelle kleiner sein als derjenige der polaren Phase. Dementsprechend muß der Druck am Ausgang der polaren Phase p_{PPA} größer sein als der Eingangsdruck der unpolaren Phase p_{UPE} :

$$p_{PPA} > p_{UPE} \quad (3)$$

p_{UPE} : Druck der **unpolaren Phase am Eingang**

p_{PPA} : Druck der **polaren Phase am Ausgang**

Die Flußraten hängen von den Druckgradienten Δp innerhalb der Stoffaustauschfläche der CM-Zelle ab. Werden Gleichung (2) und (3) kombiniert, wird folgender Zusammenhang erhalten [36]:

$$p_{UPA} + p_{PPA} - p_C > p_{PPE} + p_{UPE}$$

$$-p_C > p_{PPE} - p_{PPA} + p_{UPE} - p_{UPA} = \Delta p_{PP} + \Delta p_{UP} \quad (4)$$

Δp_{UP} : Druckgradient der **unpolaren Phase** in den Mikroporen

Δp_{PP} : Druckgradient der **polaren Phase** in den Makroporen

Es ist notwendig für den Chromatomembran-Prozeß, daß die Summe der Druckgradienten kleiner als der Wert des Kapillardrucks p_C ist (p_C ist negativ bei der Chromatomembran-Methode). Dies bedeutet, daß der Kapillardruck p_C der polaren Phase bezogen auf die Mikroporen einen Einfluß auf die Dimensionierung der CM-Zelle hat.

Der Kapillardruck p_C ist der physikalisch-chemische Parameter, der die CM-Methode überhaupt ermöglicht.

Beide Phasen können unter diesen Bedingungen unabhängig voneinander durch die CM-Zelle gepumpt werden, ohne daß eine Vermischung stattfindet. An der Phasenkontaktfläche ist jedoch ein Stoffaustausch möglich.

Durch eine mikroporöse Membran an Ein- und Ausgang der unpolaren Phase wird vermieden, daß die polare Phase an diesen Stellen aus der CM-Zelle gelangt.

Die erwähnten Bedingungen gelten für ein Continuous-Flow-Verfahren. Wird nun ein Stop-Flow-Verfahren betrachtet, bei dem die beiden Phasen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander durch die CM-Zelle gepumpt werden, gelten ähnliche Bedingungen. In diesem Fall genügt es jedoch, daß während des Durchströmens der polaren Phase ihr Druck am Zelleneingang geringer ist als ihr Kapillardruck in der CM-Zelle. Auf der anderen Seite muß auch beim Durchströmen der unpolaren Phase der Druck am Zelleneingang niedriger sein als der Kapillardruck der polaren Phase. Diese Bedingung verhindert, daß die polare Phase aus den Makroporen gedrängt werden kann [37].

Grundlegende physikalische Prinzipien des chromatographischen Trennprozesses an stationären Phasen können auch auf die Extraktion mit einer CM-Zelle angewendet werden. Im Falle eines Extraktions-Prozesses in der CM-Zelle sollte die Zeit, die der Analyt benötigt, bis er die Säule bzw. die Zelle verläßt (Retentionszeit t_R) sehr groß sein. Die durchschnittliche lineare Strömungsgeschwindigkeit w_A (der Wanderung) des Analyten ist gegeben mit:

$$w_A = \frac{L}{t_R} \quad (5)$$

- w_A : Strömungsgeschwindigkeit des Analyten
 L : Länge (der Säulenpackung)
 t_R : Retentionszeit

Die durchschnittliche Geschwindigkeit w_m , mit der sich die Moleküle der mobilen Phase bewegen, ist:

$$w_m = \frac{L}{t_m} \quad (6)$$

w_m : Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase

t_m : Durchgangszeit der mobilen Phase

wobei t_m die Zeit ist, die ein Molekül der mobilen Phase im Durchschnitt benötigt, um durch die Säule bzw. die CM-Zelle zu wandern.

Um eine Beziehung zwischen der Retentionszeit einer Substanz und ihrem Verteilungskoeffizienten herzustellen, wird ihre Wanderungsgeschwindigkeit als ein Anteil der Geschwindigkeit der mobilen Phase ausgedrückt:

$$w_A = w_m \cdot \frac{\text{Stoffmenge des Analyten in der mobilen Phase}}{\text{Stoffmenge des Analyten in der mobilen und stationären Phase}}$$

Die Stoffmenge des Analyten in der mobilen Phase ist gleich der Stoffmengenkonzentration c_m des Analyten in dieser Phase multipliziert mit dem Volumen der mobilen Phase V_m . In gleicher Weise ist die Stoffmenge des Analyten in der stationären Phase gegeben durch das Produkt der Stoffmengenkonzentration c_s des Analyten in der stationären Phase und ihrem Volumen V_s . Daher kann geschrieben werden:

$$w_A = w_m \cdot \frac{c_m \cdot V_m}{c_m \cdot V_m + c_s \cdot V_s} = w_m \cdot \frac{1}{1 + \frac{c_s \cdot V_s}{c_m \cdot V_m}} \quad (7)$$

c_m : Stoffmengenkonzentration des Analyten in der mobilen Phase

V_m : Volumen der mobilen Phase

c_s : Stoffmengenkonzentration des Analyten in der stationären Phase

V_s : Volumen der stationären Phase

Wird nun die Gleichung (7) in das Nernst-Verteilungsgesetz eingefügt:

$$K = \frac{c_s}{c_m} \quad (8)$$

K : Verteilungskoeffizient

erhält man einen Ausdruck für die Wanderungs(Strömungs)geschwindigkeit des Analyten in Abhängigkeit von den Volumina der stationären und mobilen Phase in der Säule bzw. in der CM-Zelle [36]:

$$w_A = w_m \cdot \frac{1}{1 + K \cdot \left(\frac{V_s}{V_m}\right)} \quad (9)$$

Wendet man diese Gleichung auf die Extraktion im Falle eines Stop-Flow-Verfahrens an, bei dem eine polare Phase durch die Makroporen der CM-Zelle fließt und einen Analyten an die ruhende unpolare Phase abgibt, kann w_m als die Strömungsgeschwindigkeit der polaren Phase w_{PP} angesehen werden. Weiterhin kann w_A als Strömungsgeschwindigkeit w_{APP} der Wanderung des Analyten in der polaren Phase bezeichnet werden. Ferner wird V_s bzw. V_m dem Volumen der unpolaren Phase in den Mikroporen V_{UP} bzw. dem der polaren Phase V_{PP} gleichgesetzt.

$$w_{APP} = w_{PP} \cdot \frac{1}{1 + K \cdot \left(\frac{V_{UP}}{V_{PP}}\right)} \quad (10)$$

w_{APP} : Strömungsgeschwindigkeit des **Analyten** in der **polaren Phase**

w_{PP} : Strömungsgeschwindigkeit der **polaren Phase**

V_{UP} : Volumen der **unpolaren Phase** in den Mikroporen

V_{PP} : Volumen der **polaren Phase** in den Makroporen

Betrachtet man den umgekehrten Fall, daß die polare Phase ruht, die unpolare Phase mit einem Analyten durch die CM-Zelle fließt und der gleiche Verteilungskoeffizient K verwendet wird, erhält man folgende Gleichung:

$$w_{AUP} = w_{UP} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{V_{PP}}{V_{UP}}\right)} \quad (11)$$

w_{AUP} : Strömungsgeschwindigkeit des **Analyten** in der **unpolaren Phase**

w_{UP} : Strömungsgeschwindigkeit der **unpolaren Phase**

Wird die Retentionszeit t_R aus Gleichung (5) auf die CM-Methode bezogen und t_{APP} genannt und nach dieser aufgelöst

$$t_{APP} = \frac{w_{APP}}{L_{PP}} \quad (12)$$

t_{APP} : Durchgangszeit des **Analyten** in der **polaren Phase**

L_{PP} : Zurückgelegte Strecke der **polaren Phase** in der CM-Zelle

so beschreibt t_{APP} im Falle der CM-Methode, wieviel Zeit zur Verfügung steht, um den Analyten aus der polaren Phase in die unpolare Phase in den Mikroporen der CM-Zelle zu extrahieren. Wird die Retentionszeit t_{APP} überschritten, verläßt der Analyt auch mit der polaren Phase die CM-Zelle.

Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit der unpolaren Phase w_{UP} bei einem Continuous-Flow-Verfahren, liegt folgende Proportionalität vor [38]:

$$t_{APP} = \frac{W_{APP}}{L_{PP}} \sim \frac{W_{UP}}{L_{UP}}, \quad (13)$$

wobei L_{PP} bzw. L_{UP} die zurückgelegte Strecke der polaren Phase in den Makroporen bzw. der unpolaren Phase in den Mikroporen in der CM-Zelle ist.

Soll der Durchbruch des zu extrahierenden Analyten vermieden werden bzw. soll die Konzentration des Analyten in der polaren Phase beim Verlassen der CM-Zelle gleich Null sein (vollständige Extraktion), muß die Bedingung:

$$t_{APP} = \frac{W_{APP}}{L_{PP}} < \frac{W_{UP}}{L_{UP}} \quad (14)$$

eingehalten werden [38] (im Fall, daß die Zonendispersion des Extraktionsmittels infolge der Re-Extraktion vernachlässigt wird).

Ob ein Durchbruch des Analyten in der CM-Zelle stattfindet oder nicht, hängt auch vom Verhältnis der Flußraten der polaren und unpolaren Phase zueinander ab. In dieser Betrachtung wird von dem Fall ausgegangen, daß ein Analyt aus der polaren Phase in die unpolare Phase extrahiert werden soll.

Wird die Retentionszeit t_{APP} aus Gleichung (12) mit der Zeit t_{AUP} , die für eine Verschiebung der Komponenten in Richtung der unpolaren Phase durch die CM-Zelle nötig ist, in Beziehung gesetzt, erhält man folgende Möglichkeiten [36]:

$$t_{APP} < t_{AUP} \quad \text{und} \quad (15)$$

$$t_{APP} > t_{AUP} \quad . \quad (16)$$

Wird die erste Beziehung (15) betrachtet, findet keine vollständige Isolation des Analyten aus der polaren Phase statt. Am Ausgang dieser Phase befindet sich noch eine bestimmte Stoffmenge n_A an nicht extrahiertem Analyten (siehe Abb. 3-9 A). Wird dagegen Beziehung (16) erfüllt, hat eine vollständige Isolation des Analyten aus der polaren Phase stattgefunden (siehe Abb. 3-9 B).

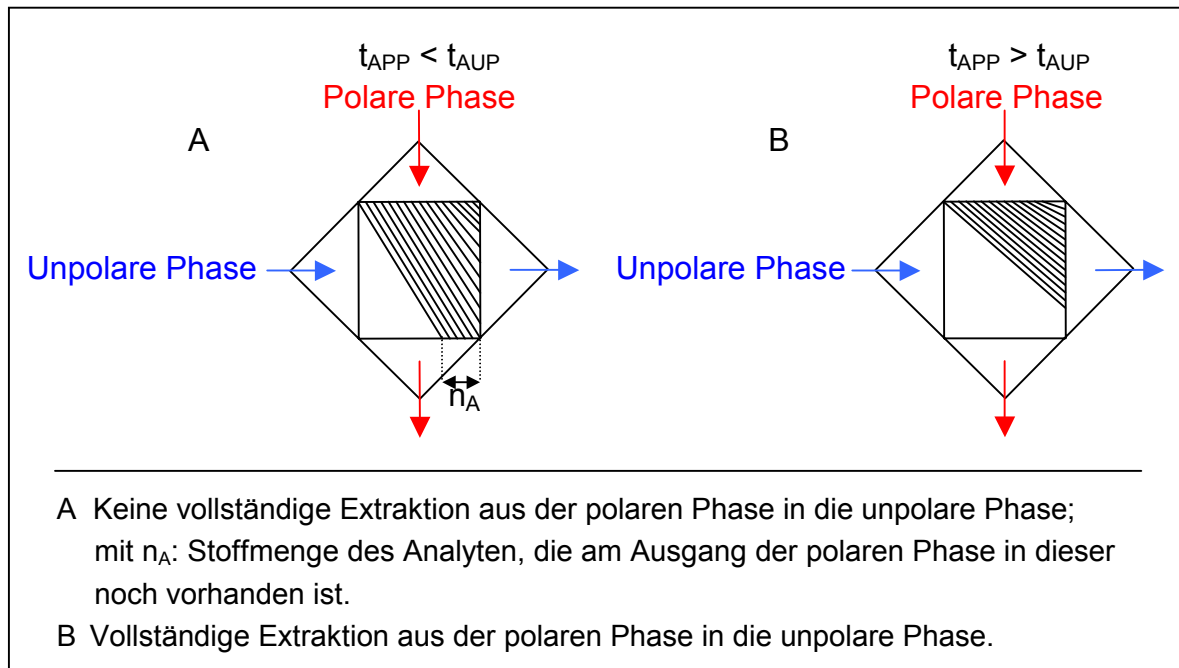


Abb. 3-9. Schema der Zonenverschiebung einer Komponente bei unterschiedlichen Flußgeschwindigkeiten der polaren und unpolaren Phase.

Die Zeit t_{AAP} setzt sich aus:

$$t_{APP} = \frac{V_{PP}}{\dot{V}_{APP}} \quad (17)$$

\dot{V}_{AP} : Flußrate des Analyten in der polaren Phase
 P

zusammen. Geht man von dem entgegengesetzten Fall aus, daß die polare Phase in den Makroporen ruht und die unpolare Phase mit einem Analyten durch die CM-Zelle gepumpt wird, erhält man folgende Beziehung:

$$t_{AUP} = \frac{V_{UP}}{\dot{V}_{AUP}} \quad (18)$$

\dot{V}_{AUP} : Flußrate des Analyten in der unpolaren Phase

Im Fall der CM-Zelle kann davon ausgegangen werden, daß die Strömungsgeschwindigkeit w (in m/s) proportional zur Flußrate \dot{V} (in ml/s) ist. Für eine Vereinfachung wird beim Einsetzen der Gleichungen (10) bzw. (11) in die Gleichungen (17) bzw. (18) anstelle der Strömungsgeschwindigkeit die Flußrate eingesetzt [36]:

$$t_{APP} = \frac{V_{PP} + K \cdot V_{UP}}{\dot{V}_{PP}} \quad \text{bzw.} \quad (19)$$

$$t_{AUP} = \frac{V_{PP} + K \cdot V_{UP}}{K \cdot \dot{V}_{UP}} \quad (20)$$

Werden beide Gleichungen in (15) und (16) eingesetzt und nach K aufgelöst, erhält man für eine vollständige Extraktion

$$\frac{\dot{V}_{PP}}{\dot{V}_{UP}} > K \quad (21)$$

und für eine unvollständige Extraktion [36]

$$\frac{\dot{V}_{PP}}{\dot{V}_{UP}} < K \quad (22)$$

Bei der Extraktion mit der CM-Zelle steht innerhalb eines kleinen Volumens eine große Phasenkontaktfläche zur Verfügung. Da die Extraktion in beiden Richtungen vorgenommen werden kann, eignet sich die CM-Methode insbesondere zur Probenvorbereitung. Durch Kopplung mit automatisch arbeitenden Analysengeräten sind zahlreiche Anwendungen möglich.

3.2.5 Chromatomembran-Methode in der Analytik

Eine gebräuchliche Trenntechnik, die leicht auf kontinuierlich fließende Systeme angepaßt werden kann, ist die Extraktion. Üblicherweise muß bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion die organische Phase mittels Phasensegmentor mit der wäßrigen Probenlösung (in einem bekannten und definierten Mischungsverhältnis) zusammen gebracht werden, bevor es zur Extraktion in einer Reaktionsschleife kommt (z.B. in einem geknotetem Schlauchsystem, siehe Seite 9, Abb. 3.2). Anschließend erfolgt die Trennung der nicht mischbaren Flüssigkeiten in einem Separator und die quantitative Bestimmung der extrahierten Analyten.

In der Gasanalytik werden vollautomatisierte Meßmethoden und aufwendige Verfahren zur Gas-Flüssig-Extraktion verwendet. Die Extraktionen werden unter anderem in Waschflaschen vollzogen. Anschließend wird die Absorptionslösung mit den absorbierten Analyten quantitativ bestimmt.

Die Verwendung der CM-Zelle ermöglicht die in Abb. 3-10 aufgezeigten Möglichkeiten einer Extraktion.

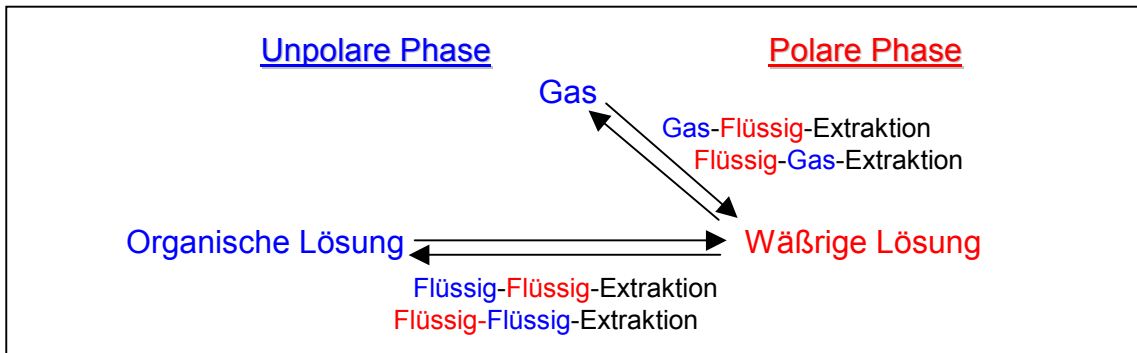


Abb. 3-10. Extraktionsmöglichkeiten mit der CM-Zelle (\longleftrightarrow : Stofftransport).

Dabei können alle aufgeführten Extraktionen mit der CM-Zelle leicht automatisiert bzw. in ein Fließsystem eingebaut werden.

Folgende Prozesse sind bei der **Flüssig-Flüssig-Extraktion** mit der CM-Zelle integriert:

- a) Segmentierung der beiden Phasen,
- b) Extraktion bzw. Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen,
- c) Separation der beiden Phasen.

Dabei verwendet man eine "4-Loch"-CM-Zelle, wie sie in der Abb. 3-11 A zu sehen ist.

Kurzbeschreibung des Extraktions-Ablaufs:

Während der Anreicherung wird das Lösemittel (Solvent) in der CM-Zelle gestoppt und das Raffinat an diesem vorbei geleitet, so daß das Extrakt die Phase wechseln kann. Nach der Anreicherung wird das Raffinat gestoppt und das Lösemittel mit dem Extrakt zu einem Durchflußdetektor geleitet. Um diese Vorgänge automatisieren zu können, kann beispielsweise ein 8-Kanal-16-Wege-Ventil in das Fließsystem integriert werden.

Auch im Fall der **Gas-Flüssig-Extraktion** werden Handhabungen der Probe (Handlings) eingespart und dadurch eine erhöhte Kontaminationsgefahr vermieden.

Kurzbeschreibung des Extraktions-Ablaufs:

Die Absorptionslösung aus der CM-Zelle wird, nachdem das Probegas durchgepumpt wurde, on-line durch einen Durchflußdetektor eines Meßinstrumentes geleitet. Setzt man bei dieser Extraktion eine "4-Loch"-CM-Zelle ein, so bleiben möglicherweise vorhandene Aerosole an der Trennmembran am Zelleneingang hängen, können also nicht am Extraktionsprozess teilnehmen. Aus diesem Grund verwendet man eine "3-Loch"-CM-Zelle (siehe Abb. 3-11 B). Durch das Umschalten eines 6-port-Ventils wird erreicht, daß der Eingang des Gases zugleich der Ausgang der polaren wäßrigen Phase ist.

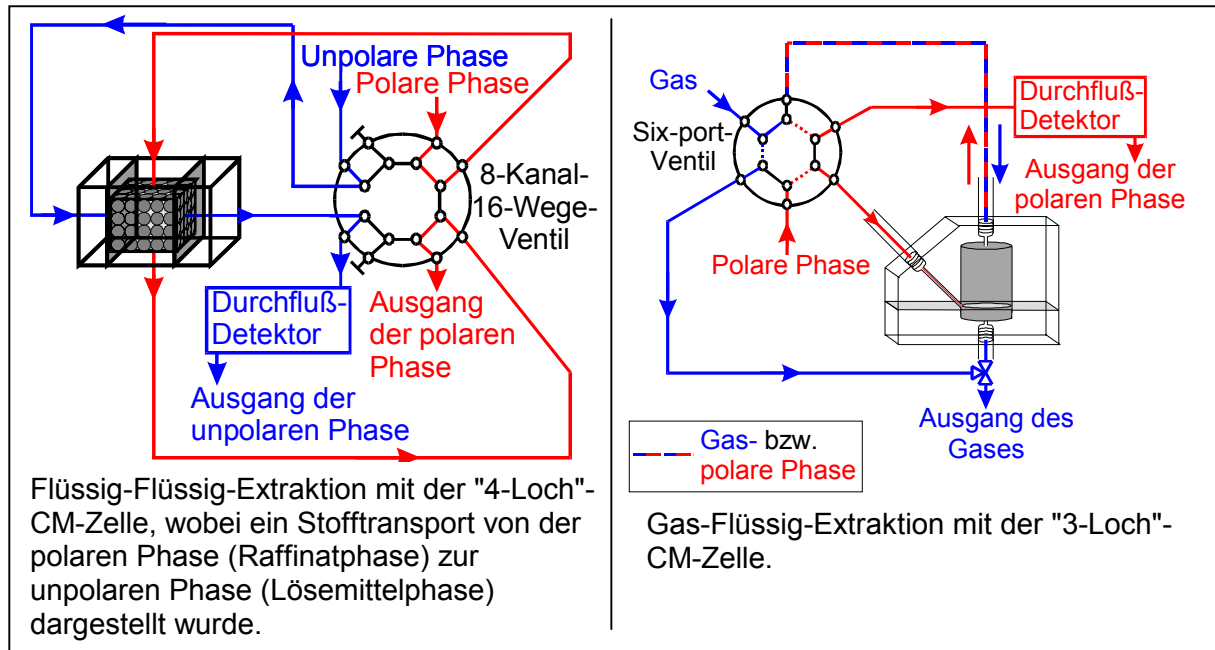


Abb. 3-11. Schematischer Aufbau von FIA-Systemen mit der CM-Zelle.

Weitere Vorteile der CM-Methode neben der genannten leichten Automatisierbarkeit und der geringen Kontaminationsgefahr sind eine hohe Probenfrequenz und eine hohe Effizienz bei einer Anreicherung in einem kleinen Volumen durch die relativ große Kontaktfläche auf kleinem Volumen.

In Tab. 3-2 sind bereits im Arbeitskreis entwickelte Extraktionsverfahren mit der CM-Methode aufgelistet.

Tab. 3-2. Anwendungen der CM-Methode.

Bestimmung	Matrix	Methodenbeschreibung	Detektionsmethode	Literatur
Anionische Detergenzien	Wäßrige Probe	Rkt. mit Metylenblau, Extraktion in CCl_4	Photometrie	[39]
Kupfer	Wäßrige Probe	Extraktion in CCl_4 , Rkt. mit Dithizon	Photometrie	[38]
Leichtflüchtige KW's ^{1),2),3)}	Wäßrige Probe	Extraktion in die Gasphase	Gaschromatographie	[36,40]
Leichtflüchtige KW's ^{2) bis 14)}	Wäßrige Probe	Extraktion in die Gasphase	Gaschromatographie	[41]
Schwerflüchtige KW's ^{15),16),17)}	Wäßrige Probe	Extraktion in Pentan	Gaschromatographie	[41]
Ammoniak	Luft	Extraktion in eine salzsaure KCl-Lösung	pH-Wert Bestimmung	[42]

Kohlenwasserstoffe (KW's):

- 1) Acetylen
- 4) Propanon
- 7) Cyclohexan
- 10) Ethylacetat
- 13) Toluol
- 16) Chlorbenzol

- 2) Benzol
- 5) Buthylmethylketon
- 8) Dichlormethan
- 11) Tetrachlorkohlenstoff
- 14) m-Xylol
- 17) Naphthalin

- 3) Toluol
- 6) Chloroform
- 9) Diethylether
- 12) Hexan
- 15) Nitrobenzol

Eine zusätzliche Anwendung der CM-Zelle ist die Entfernung von gelöstem Sauerstoff aus wässrigen Lösungen [43].

Nachdem die CM-Methode ausführlich beschrieben wurde, soll nun der Aufbau der verwendeten CM-Zellen dargestellt werden.

3.2.6 Verwendete Chromatomembran-Zellen

3.2.6.1 Aufbau der "4-Loch"-Chromatomembran-Zelle

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktionen wurden folgende zwei Typen der CM-Zelle verwendet (siehe Abb. 3-12 und Abb. 3-13):

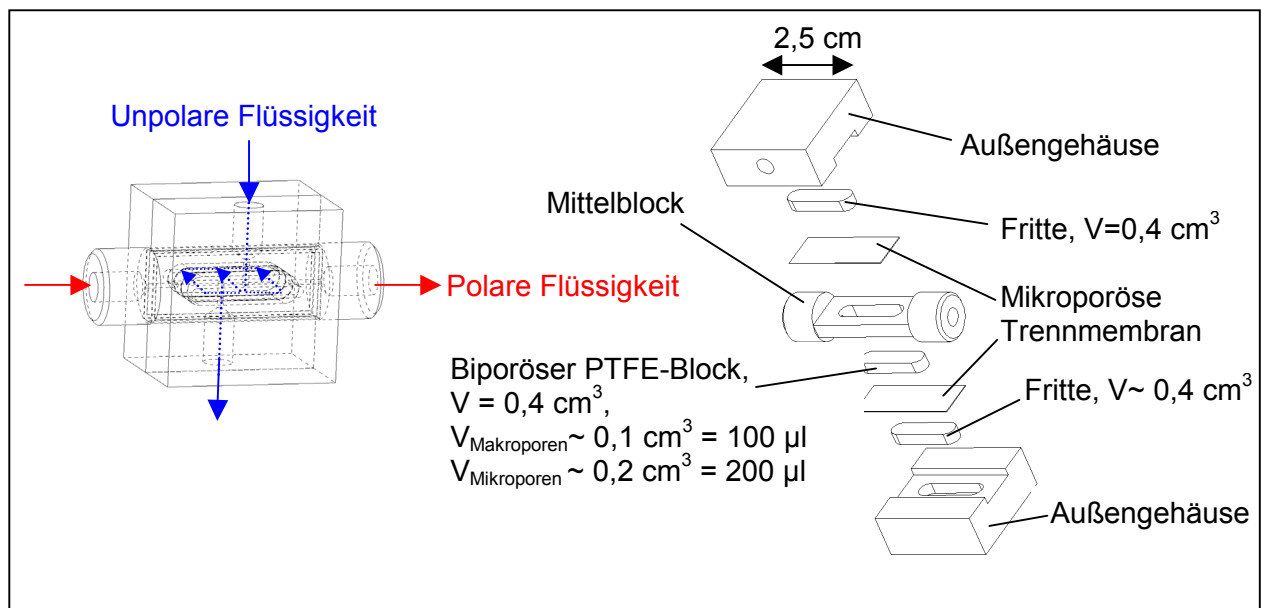


Abb. 3-12. Typ I der "4-Loch"-CM-Zelle (Abb. nach [34]); Material des Gehäuses: PTFE.

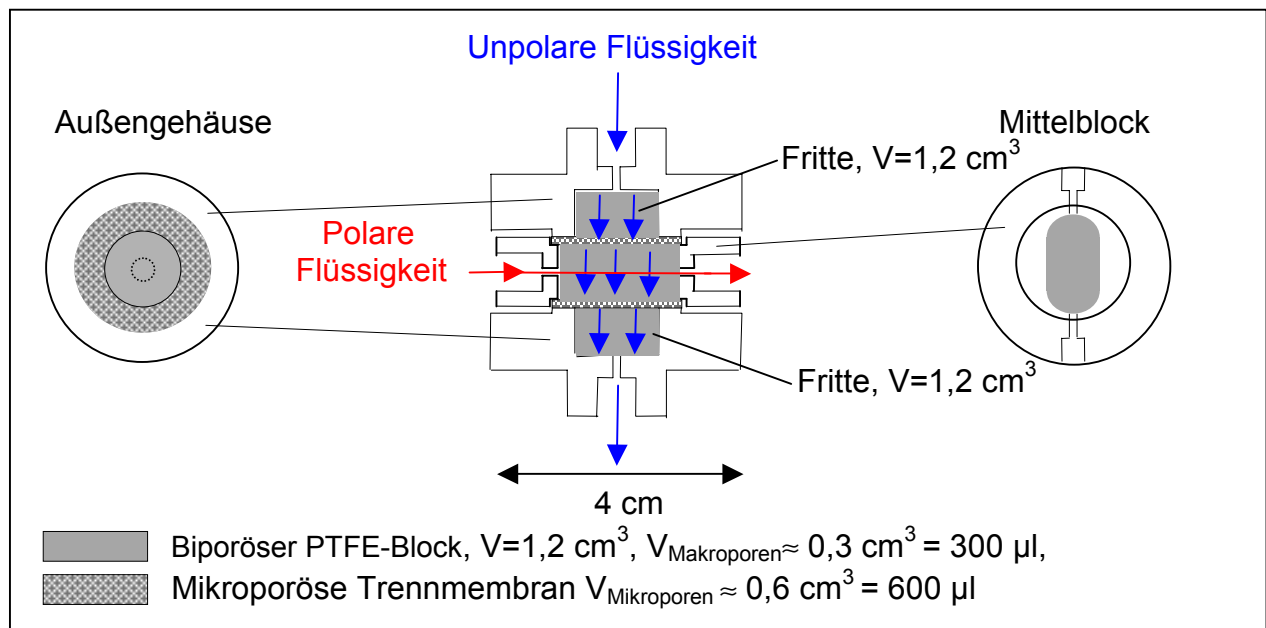


Abb. 3-13. Typ II der "4-Loch"-CM-Zelle; Material des Gehäuses: Titan oder Edelstahl.

3.2.6.2 Aufbau der "3-Loch"-Chromatomembran-Zelle

Für die Gas-Flüssig-Extraktion wurde der folgende Typ der "3-Loch"-CM-Zelle benutzt (siehe Abb. 3-14):

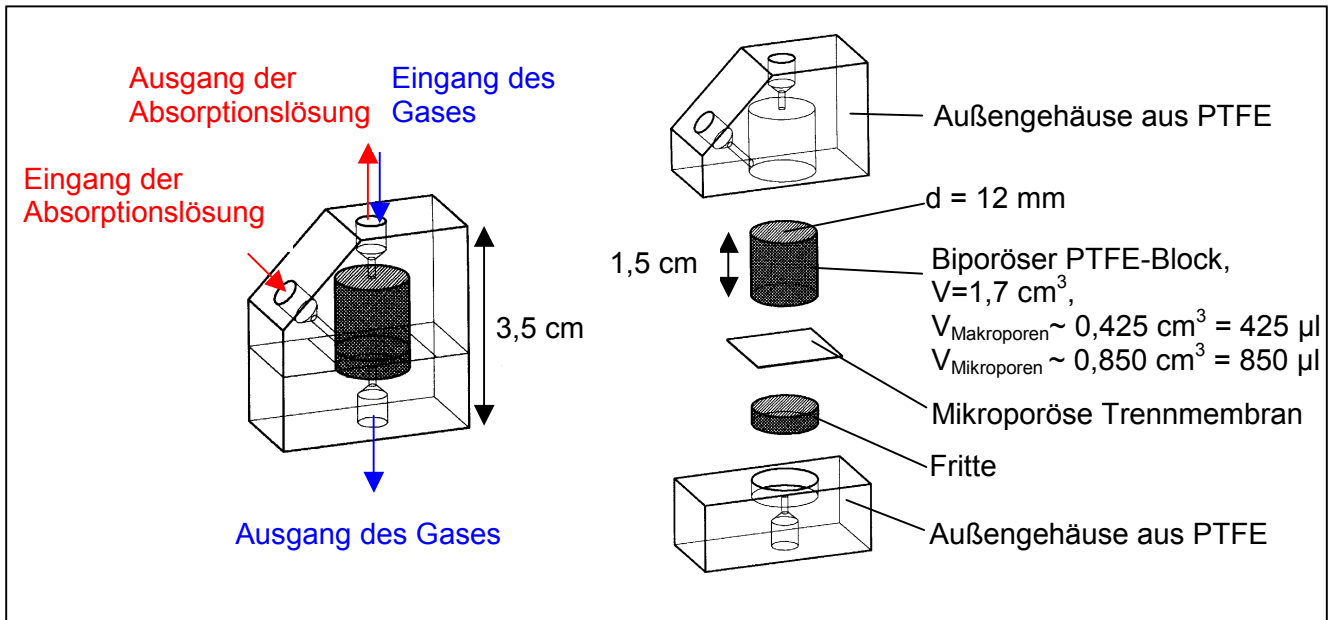


Abb. 3-14. Typ der "3-Loch"-CM-Zelle (Abb. nach [34]); Material des Gehäuses: PTFE.