

4.2 Möglichkeiten der Automatisierbarkeit aufgezeigt anhand statistischer Daten eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesses

Damit generell eine Aussage über die Qualität der Extraktion, die Effektivität des Stoffaustausches zwischen zwei Phasen mit der Chromatomembran-Zelle und die Genauigkeit der Meßwerte gemacht werden kann, erfolgt in diesem Abschnitt eine statistische Betrachtung.

4.2.1 Prinzip

Die in diesem Abschnitt durchgeführten statistischen Berechnungen beziehen sich auf Daten eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesses zur Bestimmung von Mangan(II) in wässriger Lösung. Bei dieser Bestimmungsmethode handelt es sich um eine Technik, die bei manueller Ausführung gute Ergebnisse liefert. Im folgenden wird der Verlauf dieser Bestimmungsmethode beschrieben:

Das Mangan(II) aus einer wässrigen Lösung reagiert mit Natriumdiethyldithiocarbaminat (Na-DDTC) zu einem in Wasser schwerlöslichen, weißen Komplex, dem $\text{Mn}(\text{DDTC})_2$, der durch Luftoxidation in den löslichen Komplex des dreiwertigen Mangans $\text{Mn}(\text{DDTC})_3$ übergeht (siehe Abb. 4-8). Der günstigste pH-Bereich für die Bildung dieses Farbkomplexes liegt bei pH 6 bis 7. Unterhalb und oberhalb dieser Grenzen tritt nach einiger Zeit eine Zersetzung des Komplexes auf. Der Komplex ist intensiv braunviolett gefärbt und läßt sich in eine Chloroform-Phase aufnehmen und zugleich anreichern. Wie in der Literatur angegeben ist, zeigt diese Chloroform-Phase Absorptionsmaxima bei den Wellenlängen 355 nm und 505 nm [37].

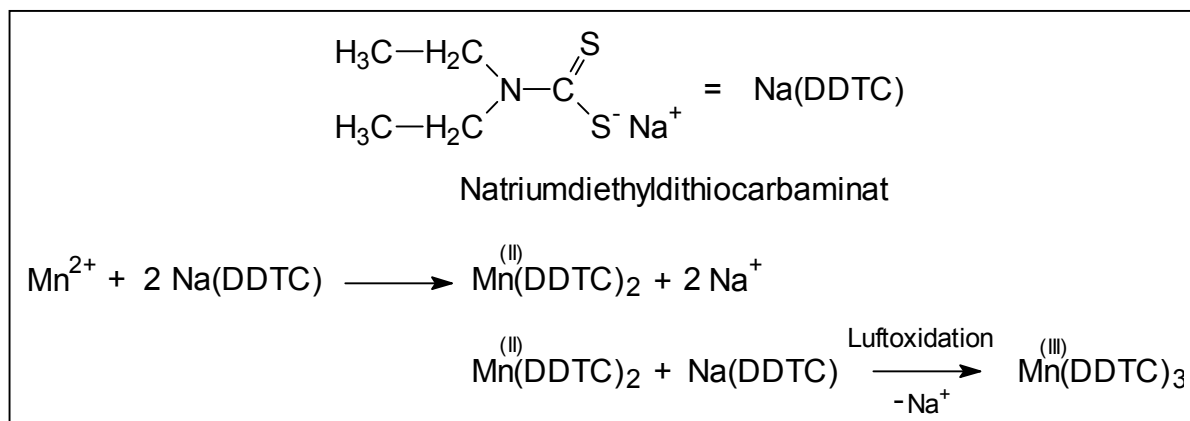


Abb. 4-8. Reaktionsgleichung für die Bildung des braunvioletten Mangan-Komplexes.

Anmerkung: Die Aufnahme des Absorptionsspektrums des braunvioletten Mangan-Komplexes in Chloroform ergab mit dem verwendeten UV/VIS-Spektrophotometer ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$. Die weiteren Messungen wurden bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

4.2.2 Versuchsdurchführung

Bei dieser Bestimmungsmethode handelt es sich nicht um ein einfaches Verfahren, das sich ohne weiteres in ein Fließsystem integrieren läßt. Zum einen muß das Mangan(II) erst den $\text{Mn}(\text{DDTC})_2$ -Komplex bilden und zum anderen oxidiert werden, bevor es anschließend in die Chloroform-Phase extrahiert werden kann. Diese Reaktionen vor der Extraktion finden in dem verwendeten Fließsystem in einer Reaktionsschleife ($V = 200 \mu\text{l}$) statt. Um sicher gehen zu können, daß das Mangan(II) vollständig zu dem $\text{Mn}(\text{DDTC})_3$ -Komplex umgesetzt wurde, muß die Reaktionsschleife lang genug sein. Auf der anderen Seite darf sie nicht beliebig lang sein, wenn das Probevolumen nicht unangemessen groß werden soll. Diesen gegensätzlichen Vorgaben wurde folgender Aufbau gerecht:

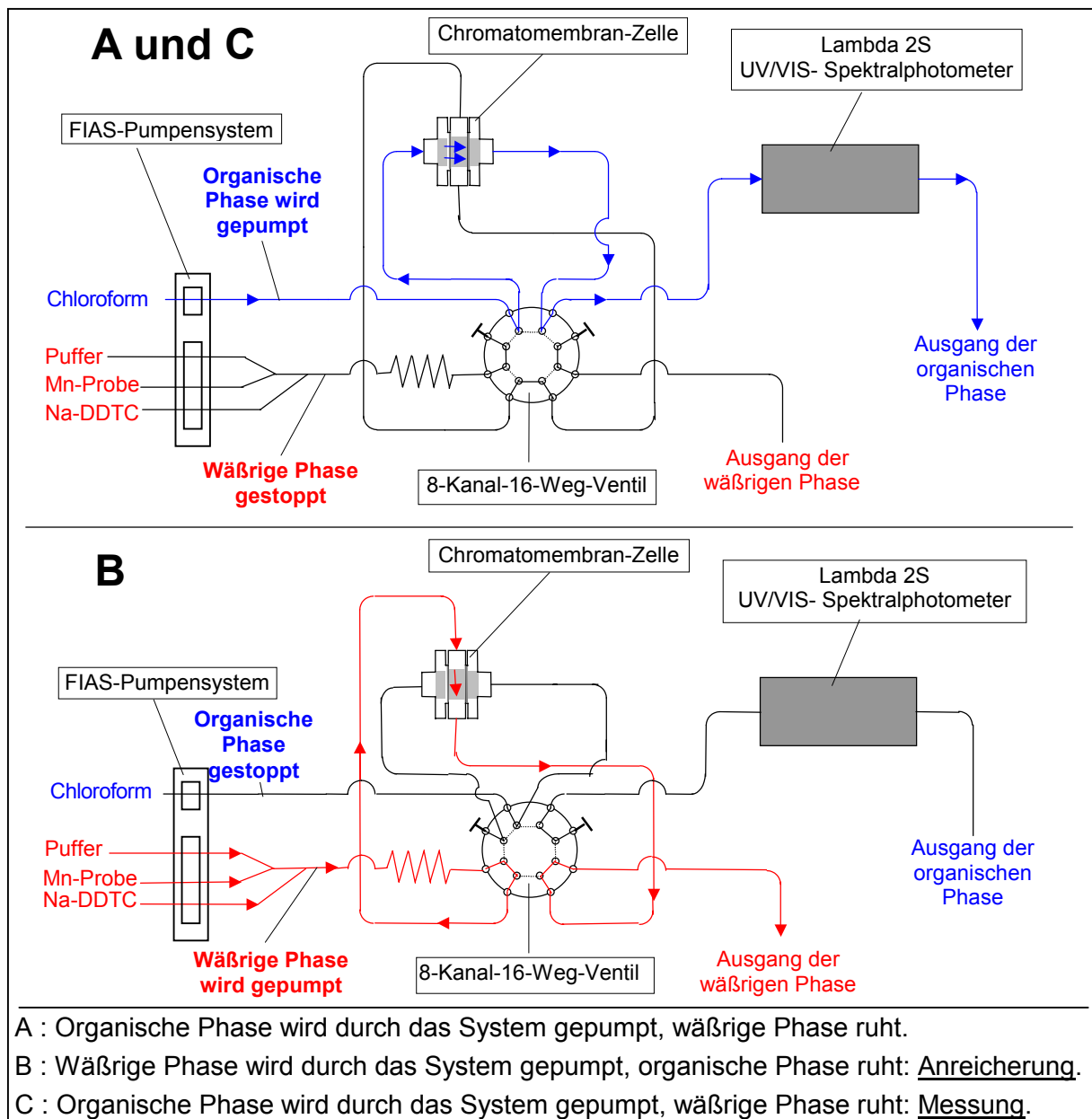


Abb. 4-9. Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung von Mangan in wässrigen Lösungen unter Verwendung eines UV/VIS-Spektrophotometers und der CM-Zelle als Extraktionseinheit.

Beschreibung des Versuchsablaufes anhand der Abb. 4-9:

- A Die Mikroporen der CM-Zelle wurden mit Chloroform gefüllt. Um zu verhindern, daß das Chloroform auch in die Makroporen eindringt, waren diese zuvor mit tridestillierten Wasser gefüllt worden. Dann wurde der Transport des Chloroforms unterbrochen.

Anmerkung: Das verwendete Chloroform wurde zuvor in einem Ultraschallbad entgast.

- B Die wäßrige, polare Mangan(II)chlorid-Lösung wurde mit einer Puffer-Lösung, bestehend aus Ammoniumacetat ($c = 3,2 \text{ mol/l}$), Natriumacetat-Trihydrat ($c = 0,7 \text{ mol/l}$) sowie Eisessig ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), und der Na-DDTC-Lösung ($c = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$), in einem Fließsystem (Reaktionsstrecke: Länge $L = 60 \text{ cm}$, Innendurchmesser $d_i = 0,8 \text{ mm}$) vermischt. Die wäßrige Phase setzte sich aus 50 % Mangan(II)chlorid-Lösung, 29 % Na-DDTC-Lösung und 21 % Puffer-Lösung zusammen. Nachfolgend wurde dieses Gemisch durch die Makroporen der CM-Zelle geleitet, und somit der farbige Mangan-Komplex in die organischen Phase überführt und dort angereichert. Anschließend wurde der Fluß der wäßrigen Phase unterbrochen.

- C Im Anschluß wurde das in der CM-Zelle mit dem farbigen Mangan-Komplex angereicherte Chloroform durch die Durchflußküvette des UV/VIS-Spektrophotometers gepumpt.

4.2.3 Ergebnisse

1. Vergleich von Chromatomembran-Zellen mit unterschiedlicher Geometrie und Größe des biporösen Materials

Im folgenden wurde die Abhängigkeit der Absorption von der Geometrie und der Größe der CM-Zelle untersucht. Für diese Prüfung wurden die zwei in Abschnitt 3.2.6.1 auf Seite 26 abgebildeten CM-Zellen I und II verwendet. Die biporösen PTFE-Blöcke in den CM-Zellen weisen folgende Volumina auf:

CM-Zelle I : $V_{\text{ges}} = 0,4 \text{ cm}^3$, $V_{\text{Makroporen}} \approx 0,1 \text{ cm}^3 = 100 \text{ }\mu\text{l}$,

CM-Zelle II: $V_{\text{ges}} = 1,2 \text{ cm}^3$, $V_{\text{Makroporen}} \approx 0,3 \text{ cm}^3 = 300 \text{ }\mu\text{l}$.

Die Geometrie der beiden CM-Zellen ist in der Abb. 4-10 dargestellt.

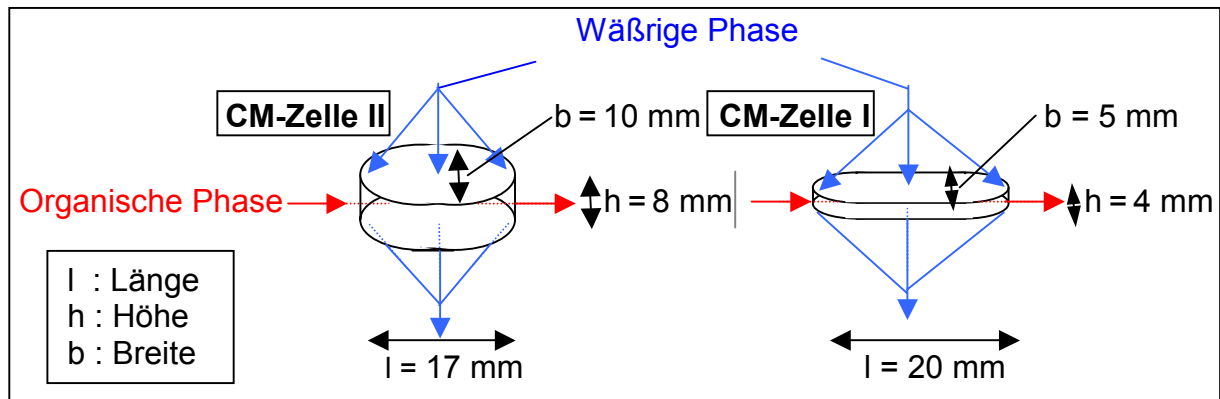


Abb. 4-10. Vergleich der Geometrien der CM-Zelle I und II.

Die Messungen wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

- a) Flußrate der wässrigen Phase: $\dot{V} = 35,7 \mu\text{l/s}$,
- b) Anreicherungszeit: 4 min 40 s,
- c) Anreichervolumen: 10 ml,
- d) Flußrate der organischen Phase: $10 \mu\text{l/s}$.
- e) Massenkonzentration der Mangan-Lösung: 2 mg/l

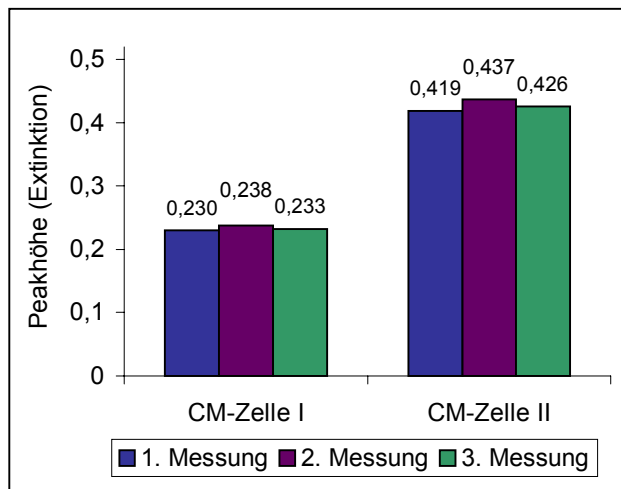


Abb. 4-11. Abhängigkeit des Absorptionswertes von der Geometrie der CM-Zelle.

Die CM-Zelle II zeigte bei der Absorption höhere Peakwerte bzw. höhere Anteile des braunvioletten Mangan-Komplexes, der aus der wässrigen in die organische Phase überging, als die CM-Zelle I. Darum wurde CM-Zelle II bei den folgenden Flüssig-Flüssig-Extraktionen verwendet.

Der Grund der unterschiedlichen Absorptionswerte hängt bei diesem Vergleich zum einen von dem Volumen des biporösen PTFE-

Blocks und dem sich daraus ergebenden Volumen der Makroporen ab.

Der braunviolette Mangan-Komplex hat in der CM-Zelle II eine längere Verweilzeit als in der CM-Zelle I, um von der wässrigen Phase in die organischen Phase zu gelangen. Dadurch erhält man bei der CM-Zelle II einen höheren Absorptionswert als bei der CM-Zelle I.

Das Verhältnis der Absorptionswerte der beiden CM-Zellen stimmt jedoch nicht mit dem Volumen-Verhältnis überein:

- | | | |
|-------------------------------------|------------|-------------|
| | CM-Zelle I | CM-Zelle II |
| • Volumenverhältnis : | 1 | : 3 |
| • Verhältnis des Absorptionswertes: | 1 | : 1,8 |

Hieraus ist zu erkennen, daß die Geometrie des biporösen PTFE-Blocks (siehe Abb. 4-10) der CM-Zelle I günstiger ist als die der CM-Zelle II. Da das biporöse Material der CM-Zelle I länger, schmaler und flacher als das der CM-Zelle II ist, wird die CM-Zelle I durch die organische Phase gleichmäßiger aufgefüllt.

2. Aufnahme der Kalibriergeraden

Eine Kalibriergerade wurde mit der CM-Zelle II unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

- a) Flußrate der wäßrigen Phase: $\dot{V} = 35,7 \mu\text{l/s}$,
- b) Anreicherungszeit: 4 min 40 s,
- c) Anreichervolumen: 10 ml,
- d) Flußrate der organischen Phase: 10 $\mu\text{l/s}$.

Tab. 4-4. Gemittelte Meßwerte für die Aufnahme einer Kalibriergeraden für die Mangan Bestimmung.

Massenkonzentration der Mangan-Lösung / $\mu\text{g/l}$	Peakhöhe (Extinktion)
10,1	0,0046
20,2	0,0071
50,5	0,0136
101,0	0,0232
151,5	0,0346
204,0	0,0473
252,5	0,0542
406,0	0,0831
604,0	0,1313
1010,0	0,2126

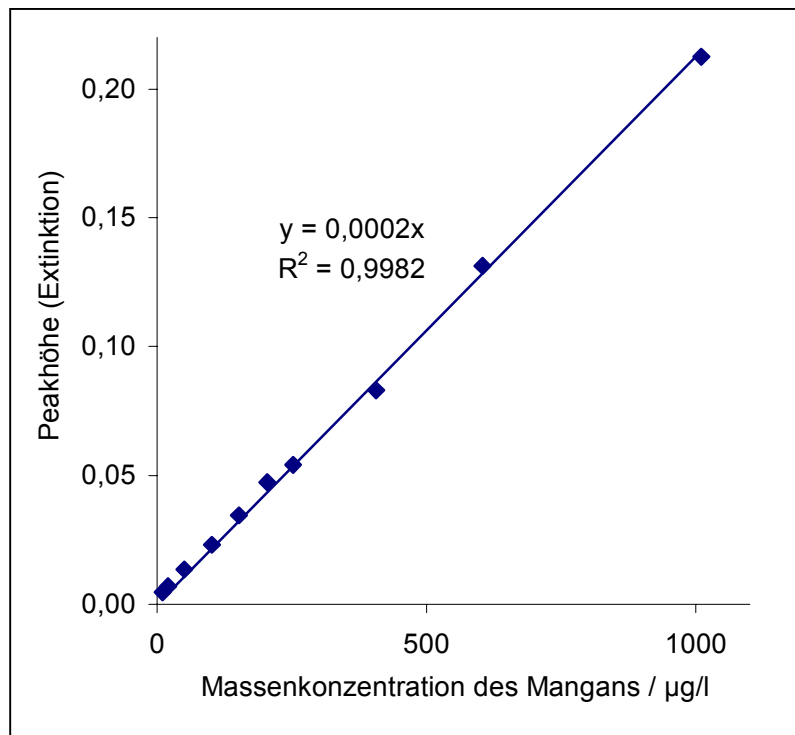


Abb. 4-12. Kalibriergerade für die Bestimmung von Mangan in wäßrigen Lösungen.

Die Kalibriergerade ergab eine lineare Abhängigkeit zwischen der Peakhöhe und der Massenkonzentration in dem Bereich von 10 $\mu\text{g/l}$ bis 1100 $\mu\text{g/l}$ Mangan.

4.2.4 Auswertung

4.2.4.1 Bestimmung der Wiederfindungsrate und des Phasen Transfer Faktors

Wiederfindungsrate

Die Rate für die Wiederfindung (Recovery) R einer Meßmethode gibt an, wieviel von der tatsächlich vorhandenen Ausgangskonzentration einer Substanz wiedergefunden wird [53]. Im Falle der Extraktion des farbigen Mangan-Komplexes aus der wässrigen Phase in die organische Phase mit der CM-Zelle bedeutet dies, welcher Anteil der Ausgangsmenge sich nach der Extraktion in der organischen Phase befindet und deshalb der Messung zugänglich ist.

Die Wiederfindungsrate R in Prozent kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$R = \frac{\text{Umgesetzte und gefundene Stoffmenge an Mangan}}{\text{Ausgangsstoffmenge an Mangan}} \cdot 100 \% \quad (34)$$

Je größer die Wiederfindungsrate ist, desto höher ist auch die Empfindlichkeit des Verfahrens.

Die folgende Bestimmungsmethode wurde mit der CM-Zelle II durchgeführt.

Bestimmungsmethode

Prinzip:

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate wird die Versuchsanordnung, die in Abb. 4-9 auf der Seite 42 dargestellt wurde, verwendet. Anstelle einer CM-Zelle wurden jedoch für einen Versuchsteil zwei CM-Zellen der Ausführung II hintereinander geschaltet (siehe Abb. 4-13). Aus diesem Ergebnis und den Ergebnissen der Messungen mit jeweils einer CM-Zelle II wurde die Wiederfindungsrate berechnet.

Man erhielt drei gemittelte Absorptionswerte in Form der Peakhöhen für jeweils drei Messungen:

- A: Für die 1. CM-Zelle II: A_1
- B: Für die 2. CM-Zelle II: A_2
- C: Für die nachgeschaltete 2. CM-Zelle II: A_3

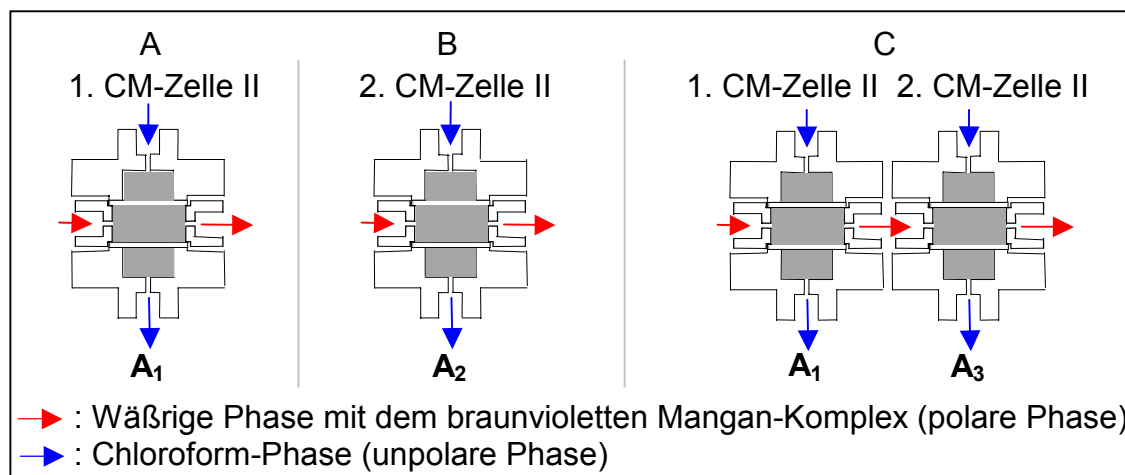


Abb. 4-13. Schematische Darstellung der Versuchsbedingungen für die Bestimmung der Wiederfindungsrate.

Diese Absorptionswerte in Form der relativen Peakhöhen lassen sich wie folgt mathematisch ausdrücken:

$$A_1 = A_{100} \cdot y \quad , \quad (35)$$

$$A_2 = A_{100} \cdot z \quad , \quad (36)$$

$$A_3 = (A_{100} - (A_{100} \cdot y)) \cdot z \quad . \quad (37)$$

A_{100} : Absorptionswert bei einer 100 %igen Extraktion, d.h. der gesamte farbige Mangan-Komplex wechselt von der wäßrigen in die organischen Phase

A_1, A_2 und A_3 : Tatsächlicher Absorptionswert

y bzw. z : Faktoren, mit denen A_{100} multipliziert werden muß, um die gemessene Absorption zu erhalten

Der Ausdruck $(A_{100} - (A_{100} \cdot y)) \cdot z$ entspricht der tatsächlichen Anreicherung in der 2. CM-Zelle II, wenn diese hinter die 1. CM-Zelle II geschaltet wird. Nun muß durch Umformung aus den drei Meßwerten A_1, A_2 und A_3 , der Absorptionswert bei einer 100 %igen Extraktion berechnet werden.

Wird die Gleichung (36), nachdem sie nach z aufgelöst wurde, zusammen mit Gleichung (35) in die Gleichung (37) eingesetzt, so erhält man:

$$A_3 = (A_{100} - A_1) \cdot \frac{A_2}{A_{100}} \quad . \quad (38)$$

Nun formt man diese Gleichung (38) nach A_{100} um, und erhält:

$$A_{100} = \frac{A_1 \cdot A_2}{A_2 - A_3} \quad . \quad (39)$$

Die Gleichung (34) kann auf unseren Fall bezogen auch wie folgt geschrieben werden:

$$R = \frac{\text{Gemessener Absorptionswert}}{\text{Absorptionswert bei 100 \%iger Extraktion}} \cdot 100 \% = \frac{A_1 \text{ bzw. } A_2}{A_{100}} \cdot 100 \% \quad . \quad (40)$$

Setzt man nun in diese Beziehung die Gleichung (39) ein, kann die Wiederfindungsrate wie folgt berechnet werden:

$$R = \frac{A_2}{(A_1 \cdot A_2) / (A_2 - A_3)} \cdot 100 \% = \frac{A_2 \cdot (A_2 - A_3)}{(A_1 \cdot A_2)} \cdot 100 \% \quad . \quad (41)$$

Durchführung:

Der Versuch wurde wie im Abschnitt 4.2.2 auf Seite 43 beschrieben durchgeführt. Im Unterschied dazu wurden für die Bestimmung von A_3 zwei mit Chloroform gefüllte CM-Zellen II hintereinander geschaltet und nur der Absorptionswert der zweiten CM-Zelle II in Form der Peakhöhe gemessen.

Die verwendete Mangan-Lösung hatte eine Massenkonzentration von $\beta = 1121 \mu\text{g/l}$. Bei den Messungen wurden jeweils 10 ml wäßrige Phase durch die CM-Zelle(n) gepumpt, also 5 ml der Mangan-Lösung. Die Flußraten betragen für die wäßrige Phase $\dot{V}_w = 35,7 \mu\text{l/s}$ und für die organische Phase $\dot{V}_o = 10,0 \mu\text{l/s}$.

Ergebnis und Auswertung:

Die Messungen ergaben folgende gemittelte Werte:

$$A_1 = 0,2398$$

$$A_2 = 0,2398$$

$$A_3 = 0,0247 \quad .$$

In Gleichung (41) eingesetzt, erhält man folgende Wiederfindungsrate R:

$$R = \frac{A_2 \cdot (A_2 - A_3)}{(A_1 \cdot A_2)} \cdot 100 \% = \frac{0,2398 \cdot (0,2398 - 0,0247)}{(0,2398 \cdot 0,2398)} \cdot 100 \%$$

$$R = 89,7 \% \quad .$$

Die nicht vollständige Extraktion des Analyten unter den Gegebenheiten eines Fließsystems kann folgende Gründe haben:

- der Analyt kann nicht extrahiert werden, weil die Oxidation des Komplexes noch nicht vollständig ist
- die Kapazität des Extraktionsmittels ist zu klein,
- die Kontaktzeit zwischen der Probe- und der Extraktionslösung ist nicht ausreichend lang, weil die Durchtrittsreaktion gehemmt ist.

Wie aus der Literatur ersichtlich, ist eine 100 %ige Extraktion des braunvioletten Mangan-Komplexes aus der wäßrigen Phase in die Chloroform-Phase generell möglich [54,55]. Die unvollständige Extraktion von 90 % liegt bei dieser CM-Methode nicht an einem zu geringen Volumen der Extraktionslösung in der CM-Zelle. Denn bei der Variation der CM-Zelle im Abschnitt 4.2.3 auf Seite 43 wurde eine höhere Konzentration des Mangan-Komplexes in der Chloroform-Phase angereichert als in diesem Versuchsabschnitt.

Vielmehr kann es an der unzureichend langen Kontaktzeit zwischen Probe- und Extraktionslösung oder an der unvollständigen Oxidation des Mangan-Komplexes liegen. Da in der Analytik Wiederfindungsraten von 90 % gängig sind, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Im folgenden soll mit der berechneten Wiederfindungsrate der Phasen Transfer Faktor P bestimmt werden [10,54]. Eine Bewertung anhand eines Vergleiches mit Literaturwerten erfolgt im Anschluß.

Phasen Transfer Faktor P

Ein Verlust des Analyten bedeutet nicht gleichzeitig eine Verschlechterung des Anreicherungsfaktors, sofern sich der Verlust durch eine Erhöhung des Probevolumens kompensieren läßt. Dies hat auch keinen Einfluß auf die Präzision des Verfahrens, da der Verlust des Analyten sowohl bei der Probelösung als auch bei den Standardlösungen auftaucht.

Der Übergang des Analyten aus der Probelösung in das Extraktionsmittel erfolgt entweder direkt bzw. mittels einer Gasdiffusion in eine Extraktionslösung (Abschnitt 3.2) oder indirekt in ein Auffangmedium mittels einer Sorptions-Säule oder durch eine induzierte Mitfällung. Dieser Effekt soll durch den Phasen Transfer Faktor P beschrieben werden. Definiert ist dieser durch den Quotienten zwischen der Masse des Analyten in der Probelösung vor der Extraktion und der in dem Extraktionsmittel:

$$P = \frac{m_e}{m_s} \quad (42)$$

m_e : Masse des Analyten im Extraktionsmittel

m_s : Masse des Analyten in der Probelösung vor der Extraktion

Es wird die Masse an Mangan berechnet, welche sich in der verwendeten 5 ml Mangan-Standardlösung ($\beta = 1121 \mu\text{g/l}$), also in den 10 ml der gesamten wäßrigen Phase, befanden:

$$m_{\text{Mn,WP}} = \frac{5 \text{ ml} \cdot 1121 \mu\text{g}}{1000 \text{ ml}} = 5,6 \mu\text{g}$$

$m_{\text{Mn,WP}}$: Masse an Mangan in der wäßrigen Phase vor der CM-Zelle

Mit Hilfe der ermittelten Wiederfindungsrate von $R = 89,7\%$ wird die absolute Masse an Mangan in der Chloroform-Phase berechnet:

$$m_{\text{Mn,CP}} = \frac{5,6 \mu\text{g} \cdot 89,7 \%}{100 \%} = 5,02 \mu\text{g}$$

$m_{\text{Mn,CP}}$: Masse an Mangan in der Chloroform Phase

Wird der ermittelte Wert in Gleichung (42) eingesetzt, so erhält man den Phasen Transfer Faktor P für die Bestimmung von Mangan in wässrigen Proben mit der CM-Zelle als Extraktionseinheit:

$$P = \frac{m_e}{m_s} = \frac{m_{\text{Mn,CP}}}{m_{\text{Mn,WP}}} = \frac{5,02 \mu\text{g}}{5,6 \mu\text{g}} = 0,90$$

Nach Aussagen von Z.L. Fang liegt der typische Bereich des Phasen Transfer Faktors für Flüssig-Flüssig-Extraktionen in Fließsystemen bei 0,80 bis 0,99 (siehe [10] auf Seite 47). Der berechnete Phasen Transfer Faktor bei Verwendung der CM-Zelle liegt also im mittleren Bereich.

4.2.4.2 Bestimmung des Anreicherungs-faktors

Der Anreicherungs-faktor EF (Enrichment Factor) ist ein Kriterium, das häufig für die Abschätzung der Qualität eines Anreicherungs-systems verwendet wird [10,46,47]. Trotz des häufigen Gebrauchs des Anreicherungs-faktors ist die präzise Beschreibung des Terms nicht einheitlich definiert. Theoretisch steht der Term für das Verhältnis zwischen der Analyt-Stoffmengen-konzentration in der Extraktions-lösung c_e und in der Probelösung vor der Extraktion c_s :

$$EF = \frac{c_e}{c_s} \quad (43)$$

c_e : Stoffmengenkonzentration des Analyten in der Extraktionslösung

c_s : Stoffmengenkonzentration des Analyten in der Probelösung vor der Extraktion

In der Praxis ist es nicht immer ganz einfach, die aktuelle Analyt-Stoffmengenkonzentration in der Extraktionslösung c_e zu bestimmen. In diesem Fall erhält man eine Annäherung von EF, wenn die Steigungen des linearen Bereichs der Kalibrierkurven vor und nach der Anreicherung ins Verhältnis gesetzt werden. Da sich bei der Bestimmung von Mangan in wässrigen Lösungen mit der CM-Zelle die Analyt-Stoffmengenkonzentration in der Extraktionslösung (Konzentrat) c_e bestimmen lässt, wird der Anreicherungs-faktor durch die Gleichung (43) ermittelt.

Für die Berechnung wird ein Volumen der Mikroporen, also das Volumen des Extraktionsmittels (Chloroform) in der CM-Zelle, von 0,6 ml angenommen. Mit diesem Wert und der bereits ermittelten absoluten Masse an Mangan in der Chloroform-Phase (siehe Abschnitt 4.2.4.1 auf Seite 49) läßt sich die Massenkonzentration berechnen:

$$\beta_{\text{Mn,CP}} = \frac{5,02 \mu\text{g}}{0,6 \text{ ml}} = 8366,7 \mu\text{g/l}$$

$\beta_{\text{Mn,CP}}$: Massenkonzentration des Mangans in der Chloroform Phase

Die Massenkonzentration an Mangan in der Standardlösung war $\beta = 1121 \mu\text{g/l}$. Da sich die wäßrige Lösung aus 50 % Mangan-Standardlösung und 50 % Puffer bzw. Na-DDTC-Lösung zusammensetzt, erhält man eine Massenkonzentration an Mangan von $\beta_{\text{Mn,wP}} = 560,5 \mu\text{g/l}$ in der wäßrigen Lösung.

Mit diesen beiden Werten und der Molmasse von Mangan läßt sich die Stoffmengenkonzentration ermitteln:

$$c_{\text{Mn,CP}} = \frac{\beta_{\text{Mn,CP}}}{M_{\text{Mn}}} = \frac{8366,7 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}}{54,9381 \text{ g/mol}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c_{\text{Mn,wP}} = \frac{\beta_{\text{Mn,wP}}}{M_{\text{Mn}}} = \frac{560,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}}{54,9381 \text{ g/mol}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$c_{\text{Mn,CP}}$: Stoffmengenkonzentration des Mangans in der Chloroform-Phase

$c_{\text{Mn,wP}}$: Stoffmengenkonzentration des Mangans in der wäßrigen Probelösung vor der Extraktion

M_{Mn} : Molmasse des Mangans

$\beta_{\text{Mn,wP}}$: Massenkonzentration des Mangans in der wäßrigen Probelösung

Aus diesen beiden Stoffmengenkonzentrationen $c_{\text{Mn,CP}}$ und $c_{\text{Mn,wP}}$ läßt sich nach Gleichung (43) der Anreicherungsfaktor EF errechnen:

$$\text{EF} = \frac{c_{\text{Mn,CP}}}{c_{\text{Mn,wP}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}}{1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}} = 15$$

Nach L.N. Fang befindet sich der typische Bereich des Anreicherungsfaktors für Flüssig-Flüssig-Extraktionen zwischen 10 und 60 (siehe [10] auf Seite 79). Durch Vergrößerung des Anreicherungsolumens bzw. Verlängerung der Anreicherungszeit kann der Anreicherungsfaktor erhöht werden. Es sollte hier lediglich gezeigt werden, daß der berechnete EF für die CM-Methode im typischen Bereich liegt und diese Technik als Extraktionsmethode geeignet ist.

4.2.4.3 Bestimmung der Konzentrationseffizienz

Einer der Hauptgründe für die Durchführung von Anreicherungsverfahren in einem Fließsystem ist ihre hohe Effizienz gegenüber Batch-Verfahren. Wenn auch der Anreicherungsfaktor EF unbedingt notwendig ist für die Abschätzung von Anreicherungssystemen, macht dieser Faktor keine Aussage darüber, wie effizient eine Anreicherungsverfahren ist. Ein hoher Anreicherungsfaktor bedeutet nicht gleichzeitig eine hohe Effizienz, wenn dieser nur erreicht wird, wenn lange Anreicherungszeiten von Stunden oder Tagen sowie ein hoher Verbrauch an Probelösung nötig sind. In einer Studie über eine Anreicherung mit einer Ionen-Austauscher-Säule für die Flammen-AAS hat Z.L. Fang die Verwendung der Konzentrationseffizienz CE (Concentration Efficiency) für die Bewertung und den Vergleich der Effizienz von unterschiedlichen Systemen angeregt [10,56]. CE ist definiert als das Produkt des Anreicherungsfaktors EF und der Probenfrequenz, also der Anzahl der analysierten Proben pro Minute, ausgedrückt in min^{-1} . Hierbei ist der Faktor f_s die Probenfrequenz, ausgedrückt in analysierte Proben je Stunde:

$$CE = EF \cdot \frac{f_s}{60} \quad (44)$$

f_s : Probenfrequenz

Der Wert CE beinhaltet einen Anreicherungsfaktor eines Analyten, der mit einem System in einer Minute erreicht wird.

Wird diese Gleichung (44) auf die Bestimmungsmethode von Mangan aus wässrigen Lösungen mit der CM-Zelle als Extraktionseinheit angewendet, muß eine Probenfrequenz abgeschätzt werden. Diese ist bei dieser Extraktionsmethode mit der CM-Zelle generell abhängig von der Stoffmengenkonzentration des zu bestimmenden Analyten c_A . Je größer c_A in der Probelösung ist, desto kleiner kann das Anreicherungsvolumen bzw. die Anreicherungszeit gewählt werden, um in den Meßbereich des Analysegerätes zu gelangen.

Betrachtet man eine Anreicherungszeit von 4 min, erhält man eine Probenfrequenz f_s von 15 h^{-1} . Mit diesem Schätzwert für die Probenfrequenz und dem Anreicherungsfaktor kann nun die Konzentrationseffizienz CE bestimmt werden:

$$CE = EF \cdot \frac{f_s}{60} = \frac{15 \cdot 12 \text{ h}^{-1}}{60 \text{ min} \cdot \text{h}^{-1}} = 3 \text{ min}^{-1}$$

L.N. Fang gibt den typischen Bereich der Konzentrationseffizienz für Flüssig-Flüssig-Extraktionen zwischen 10 min^{-1} und 60 min^{-1} an (siehe [10] auf Seite 79). Die berechnete Konzentrationseffizienz bei Verwendung der CM-Zelle liegt also unterhalb des angegebenen Bereichs. Der Hauptgrund liegt in dem Wert für die Probenfrequenz f_s . Bei den Vergleichswerten wurden Werte für f_s von 40 bis 60 h^{-1} angegeben, die mit einem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) erreicht wurden. Im Fall der CM-Methode wurde von einem relativ geringen Wert für f_s ausgegangen, der abhängig von der Probelösung größer werden kann. Dieser Vergleich soll lediglich eine Tendenz aufzeigen.

4.2.4.4 Berechnung der Standardabweichung

Die Standardabweichung σ_{St} ist die Streuung von Werten innerhalb der Häufigkeitsverteilung, die durch den Zufallsfehler des Analysenverfahrens bestimmt wird. Sie wird aus einer sehr großen - theoretisch unendlichen - Zahl von Meßwerten gebildet und befolgt eine Gauß-Verteilung. Da in der Praxis aus Kosten- und Zeitgründen nur wenige Meßwerte zur Verfügung stehen, bestimmt man anstelle der Standardabweichung σ_{St} ihren Schätzwert s [53,58-62].

Wenn n Messungen derselben Größe die Einzelwerte $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ geliefert haben, dann ist der wahrscheinlichste Wert der ermittelten Größe der arithmetische Mittelwert \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (45)$$

\bar{x} : Mittelwert
 x_1, x_2, x_3, \dots : Einzelwerte
 n : Anzahl der Messungen

Der Schätzwert der Standardabweichung s läßt sich über die Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert $(x_i - \bar{x})$ berechnen:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (46)$$

s : Schätzwert der Standardabweichung

Das Quadrat der Standardabweichung s^2 bzw. σ_{St}^2 wird als Varianz bezeichnet.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (47)$$

Die Standardabweichung s ist nur dann ein zuverlässiger Schätzwert für die Streuung der Einzelwerte, wenn

- diejenigen Einzelwerte, die durch systematische Abweichungen bedingt sind (Ausreißer) entfernt wurden und
- die Einzelwerte keinem Trend folgen, d.h. in der Reihenfolge ihrer Messung nicht kontinuierlich kleiner oder größer werden.

In der folgenden Tab. 4-5 wurden folgende Rechenschritte vollzogen:

1. Addition der **Meßwerte** x_i für eine **Massenkonzentration** β und anschließende Division durch die Anzahl n der Messungen = Arithmetischer **Mittelwert** \bar{x} .
2. Bildung der Differenz $x_i - \bar{x}$ für jeden Einzelwert und nachfolgende Addition der Quadrate der Differenzen.
3. Die Quadratsumme dividiert man durch $n-1$ und zieht aus dem Ergebnis die Wurzel nach Gleichung (46). Man erhält die **Standardabweichung** s .

Tab. 4-5. Aufführung der gemessene Absorptionswerte und der berechneten Werte.

Massen- konzentration der Mangan- Lösung β / $\mu\text{g/l}$	Absorptionswerte der Kalibrierlösungen (x_i) in Form der relativen Peakhöhen					Mittel- wert \bar{x}	Wert für $\sum(x_i - \bar{x})^2$ $\cdot 10^6$	Standard- abweichung (Extinktion)
	Messung							
	1	2	3	4	5			
10,1	0,0049	0,0043	0,0045	0,0055	0,0039	0,0046	1,49	0,00061
20,2	0,0065	0,0068	0,0074	0,0069	0,0079	0,0071	1,22	0,00055
50,5	0,0129	0,0127	0,0141	0,0134	0,0149	0,0136	3,28	0,00091
101,0	0,0231	0,0240	0,0231	0,0224	0,0234	0,0232	1,34	0,00058
151,5	0,0346	0,0331	0,0339	0,0353	0,0361	0,0346	5,48	0,00117
204,0	0,0453	0,0502	0,0470	0,0449	0,0491	0,0473	21,50	0,00232
252,5	0,0555	0,0546	0,0531	0,0529	0,0549	0,0542	5,24	0,00114
406,0	0,0820	0,0799	0,0827	0,0835	0,0874	0,0831	30,26	0,00275
604,0	0,1301	0,1297	0,1250	0,1332	0,1310	0,1298	36,14	0,00301
1010,0	0,2139	0,2126	0,2072	0,2137	0,2120	0,2119	29,83	0,00273

Führt man von einem Versuch oder einer Analyse eine große Zahl von Wiederholungen unter den gleichen Bedingungen durch und trägt die Meßwerte gegen ihre Häufigkeit in einem Koordinatensystem auf, dann ergibt sich eine Glockenkurve. Für unendlich viele Werte bzw. in guter Näherung auch für eine große, endliche Zahl von Meßwerten stellt die Glockenkurve die Gaußsche Normalverteilung dar. Dabei ist der halbe Abstand zwischen den Wendepunkten dieser Gaußkurve die Standardabweichung. Wiederum ist die "Breite" der Glockenkurve ein Maß für die Streuung der Einzelwerte der Gesamtheit.

Die berechneten Standardabweichungen aus der Tab. 4-5 zeigen relativ kleine Werte gegenüber den Meßwerten. Dies weist darauf hin, daß die Meßwerte bei einer bestimmten Massenkonzentration nicht stark voneinander abweichen. Zusätzlich ist zu beobachten, daß das Verhältnis zwischen dem Abstand der Wendepunkte und der Höhe der Glockenkurve kleiner wird, je größer der Meßwert ist.

4.2.4.5 Berechnung des Korrelationskoeffizienten

Der Korrelationskoeffizient R^2 ist ein Maß für die Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden [53,58-62]. Dabei erfolgt die Berechnung in der Weise, daß die Summe der Quadrate dieser Abweichungen vom Mittelwert minimal ist: $\sum(x_i - \bar{x})^2 = \text{Minimum}$. R^2 wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$R^2 = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (48)$$

x_i bzw. y_i : x_j -Werte bzw. y_j -Werte

\bar{x} bzw. \bar{y} : Mittelwert der x -Werte bzw. der y -Werte

Für die Meßwerte der Kalibriergeraden (Abschnitt 4.2.3 auf Seite 45; Tab. 4-4, Abb. 4-12) wurde ein **Korrelationskoeffizient** von **0,9982** berechnet.

Hat der Korrelationskoeffizient den Wert 1,000, so tritt insgesamt keine Abweichung der Meßwerte vom Mittelwert bzw. von der Regressionsgerade auf. In dem berechneten Fall tritt lediglich eine geringe Abweichung auf.

4.2.4.6 Berechnung der Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit eines Analyseverfahrens ist die Steigung m der Kalibrierfunktion (siehe Tab. 4-4 und Abb. 4-12). Je empfindlicher ein Analysenverfahren ist, desto steiler ist die Kalibriergerade, d.h. desto größer ist die Steigung m [53,58-62].

Die Steigung einer Strecke AB wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_{AB} = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} \quad (49)$$

In diesem Fall ist die Steigung:

$$m = 0,0002 \text{ l}/\mu\text{g} = 0,2 \text{ ml}/\mu\text{g}.$$

Um $0,2 \text{ ml}/\mu\text{g}$ steigt die Empfindlichkeit der jeweiligen Messung des Absorptionswertes in Form der Peakhöhe in bezug auf die zugehörige Massenkonzentration β .

4.2.4.7 Schlußbetrachtung

Bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen konnte in dem Massenkonzentrations-Bereich von 10 µg/l bis 1100 µg/l Mangan eine Kalibriergerade aufgenommen werden.

Die statistischen Betrachtungen zeigen, daß die berechneten Werte für die CM-Methode meist in dem Bereich von vergleichbaren Methoden liegen. Ein erheblicher Vorteil ist das relativ kleine Volumen der Chloroform-Phase in der CM-Zelle. Dadurch benötigt man ein kleineres Probenvolumen, um eine genügend hohe Konzentration im Chloroform zu erhalten, die quantitativ analysiert werden kann.

Hervorzuheben ist vor allem, daß mit der CM-Methode auch unter komplizierten Bedingungen eine Flüssig-Flüssig-Extraktion in einem Fließsystem gut durchgeführt und automatisiert werden kann. Obwohl die dem Verfahren zugrunde liegende chemische Reaktion kinetisch gehemmt ist und man eine Wiederfindung des Analyten von 90 % akzeptiert, bestätigt die gute Reproduzierbarkeit der Meßdaten dennoch einen optimalen Verfahrensablauf.