

5.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der Chromatomembran-Methode

Bestimmung von Phenol in wäßrigen Lösungen

5.2.1 Einführung

Phenol hat die Summenformel C_6H_5OH und wird auch als Monohydroxybenzol bzw. Karbolsäure bezeichnet.

Beim Phenol handelt es sich um ätzende, farblose Kristalle, Kristallnadeln oder eine weiße Kristallmasse, die sich bei Lagerung an Licht und Luft rötlich verfärbt und bei Feuchtigkeitzutritt zerfließt. Bereits ein geringer Feuchtigkeitsgehalt vermag den Schmelzpunkt erheblich herabzusetzen. Phenol mit über 6 % Wassergehalt ist schon bei Raumtemperatur flüssig. Es löst sich sehr leicht in Ethanol, Chloroform, Ether, Glycerol und mischt sich mit Ölen.

Kiefernholz und Kiefernadeln enthalten geringe Mengen an Phenol. Es ist in den Pflanzenteilen ein Umwandlungsprodukt hydroaromatischer Verbindungen, das durch Dehydrierung erzeugt wird. Im Steinkohlenteer findet man Phenol als Zersetzungsprodukt sauerstoffhaltiger Pflanzenstoffe mit einem Gehalt von etwa 0,5 %. Das bei der fraktionierten Destillation des Steinkohlenteers zwischen 170 und 240 °C übergehende "Mittelöl" wird auch als Carbolöl bezeichnet und enthält besonders viel Phenol.

Phenole werden in der industriellen Erzeugung von Kunststoff, Farben, Medikamenten, Antioxidantien, Herbiziden, Fungiziden und Pestiziden verwendet.

Der Grenzwert an Phenol beträgt für:

- a) Badegewässer: **< 0,05 mg/l**
- b) Trinkwasser nach § 3 Anlage 4 der Trinkwasserverordnung:
0,0005 mg/l bzw. 0,005 mmol/m³.

Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für Phenol beträgt derzeit 19 mg/m³ bzw. 5 ml/m³.

5.2.2 Bekannte Analysen-Methoden

Ein Verfahren zur Bestimmung von Phenol in wäßrigen Lösungen basiert auf der Reaktion von Phenolen und anderen oxidativ-kupplungsfähigen Verbindungen in alkalischer Lösung mit 4-Aminoantipyrin (4-AAP) in Anwesenheit von Kaliumperoxydisulfat [97,98]. Die gebildeten Antipyrinfarbstoffe werden im Anschluß mit Chloroform in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Am Ende erfolgt eine quantitative Bestimmung durch die photometrische Messung der Farbintensität dieser Farbstoffe. Dabei erhält man bei dieser photometrischen Messung mit einer Blindlösung bereits

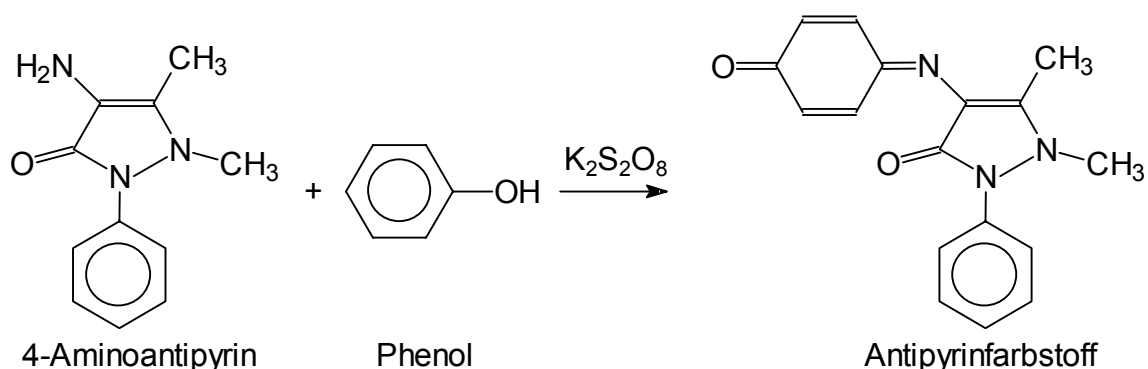
einen Absorptionswert. Dieser wird durch 4-AAP erzeugt, welches Licht bei der gleichen Wellenlänge wie der mit Phenol gebildete Antipyrinfarbstoff absorbiert. Bei dieser Bestimmungsmethode können wasserdampfflüchtige Verbindungen bei einem pH-Wert von 4 durch Destillation von anderen Wasserinhaltsstoffe abgetrennt werden. Unter den wasserdampfflüchtigen Verbindungen können sich auch aromatische Amine befinden. Wenn diese nicht mitbestimmt werden sollen, muß die Wasserprobe aus stark schwefelsaurer Lösung (pH-Wert von 0,5) destilliert werden.

Das zuvor beschriebene Verfahren kann auch in einem Fließsystem durchgeführt werden [99,100]. Die Trennung der wäßrigen Phase von der Chloroformphase erfolgt hierbei on-line durch einen Membran-Separator.

Eine andere Technik basiert auf einer Festphasen-Extraktion sowie einer Flüssigkeits-Chromatographie mit anschließender UV-Spektrophotometer- oder elektrochemischen Detektion [101].

5.2.3 Prinzip der Chromatomembran-Methode

Mittels der CM-Methode soll die bereits auf Seite 108 beschriebene bekannte Methode [97,98] in einem Fließsystem durchgeführt werden. Dabei reagiert Phenol mit 4-Aminoantipyrin (4-AAP) in Anwesenheit von Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) zu einem Antipyrinfarbstoff:



Als Extraktionseinheit wurde die "4-Loch"-CM-Zelle (Aufbau siehe Abschnitt 3.2.6.2 auf Seite 26) verwendet. Die mit dem Antipyrinfarbstoff angereicherte Chloroformphase wurde durch eine Durchflußküvette gepumpt und mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrophotometers bei einer Wellenlänge von 460 nm vermessen. Der Aufbau für die Bestimmung von Phenol in ist in Abb. 5-25 dargestellt.

Anmerkung: 4-Aminoantipyrin absorbiert Licht bei der gleichen Wellenlänge wie der Antipyrinfarbstoff. Aus diesem Grund erhält man bereits aus einer Blindlösung einen Peak.

5.2.4 Versuchsdurchführung

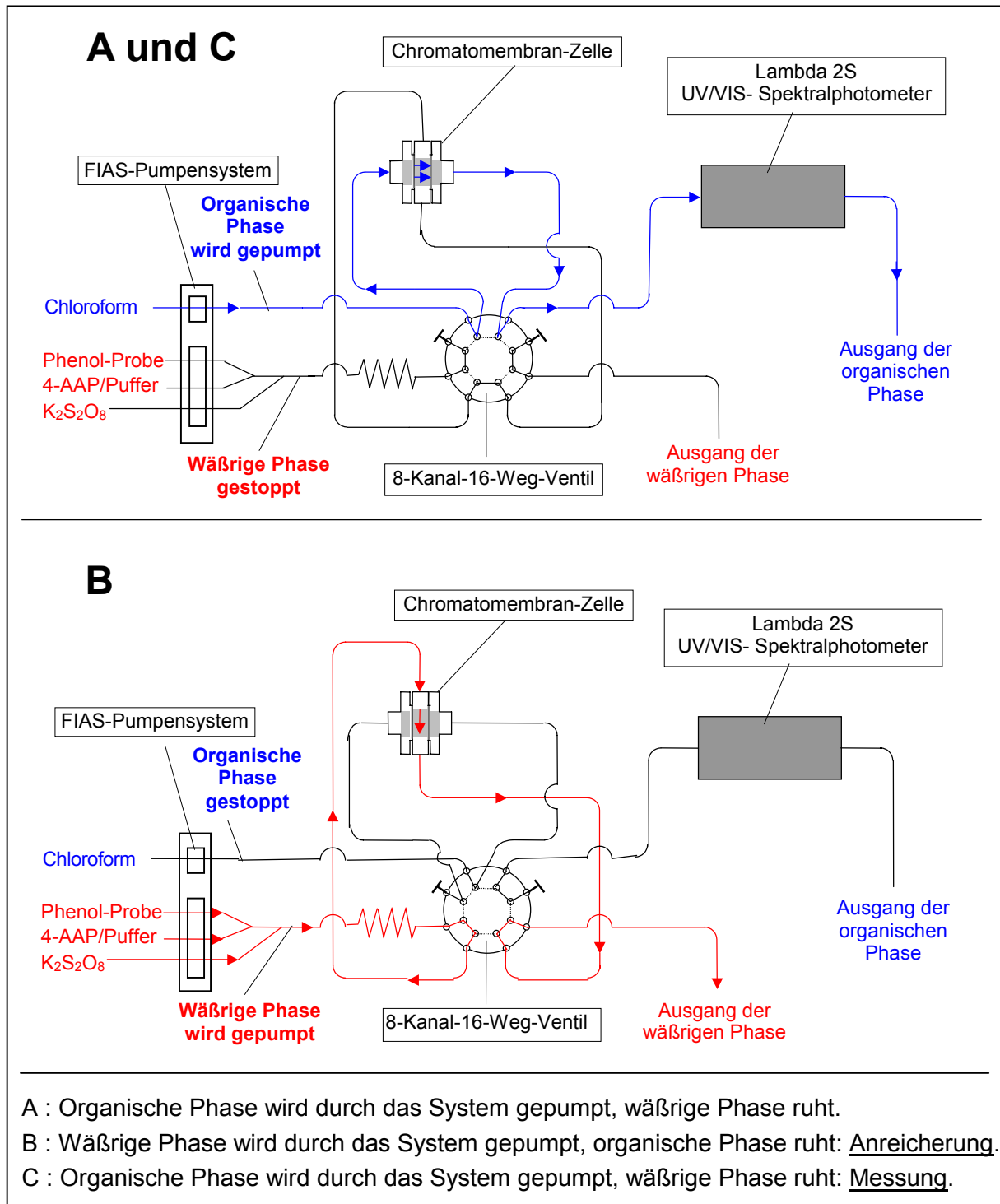


Abb. 5-25. Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung von Phenol in wässrigen Lösungen unter Verwendung eines UV/VIS-Spektrophotometers und der CM-Zelle als Extraktionseinheit.

Beschreibung des Versuchsablaufes anhand der Abb. 5-25:

- A Die Mikroporen der CM-Zelle wurden mit Chloroform gefüllt. In die Makroporen gelangte das Chloroform nicht, da diese zuvor mit wäßriger Phase gefüllt wurden. Anschließend wurde der Transport des Chloroforms unterbrochen.

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

- B Die wäßrige, polare Phenol-Lösung wurde mit einer gepufferten 4-Aminoantipyrin-Lösung und einer Kaliumdisulfat-Lösung ($c = 47 \text{ g/l}$) in einem Fließsystem (Reaktionsstrecke: Länge $L = 60 \text{ cm}$, Innendurchmesser $d_i = 0,8 \text{ mm}$) vermischt. Dabei wurde das 4-Aminoantipyrin in einer Pufferlösung gelöst, die folgende Bestandteile aufwies: Natriumhydrogencarbonat ($\beta = 23 \text{ g/l}$), Borsäure ($\beta = 27 \text{ g/l}$) und Kaliumhydroxid ($\beta = 35 \text{ g/l}$). Diese Lösung hatte einen pH-Wert von 10. Die Kaliumdisulfat-Lösung wies einen pH-Wert von 11 auf, der mit Kaliumhydroxid eingestellt worden war. Die wäßrige Phase setzte sich aus folgenden Volumenanteilen zusammen: 54,6 % Phenol-Lösung ($\dot{V} = 0,6 \text{ ml/min}$), 22,7 % 4-Aminoantipyrin-Lösung ($\dot{V} = 0,25 \text{ ml/min}$) und 22,7 % Kaliumdisulfat-Lösung ($\dot{V} = 0,25 \text{ ml/min}$). Nachfolgend wurde dieses Gemisch durch die Makroporen der CM-Zelle geleitet, und somit der Antipyrinfarbstoff in der Chloroformphase angereichert. Anschließend wurde der Transport der wäßrigen Phase unterbrochen.
- C Im Anschluß wurde das mit dem Antipyrinfarbstoff angereicherte Chloroform in der CM-Zelle durch die Durchflußküvette des UV/VIS-Spektrophotometers mit einer Flußrate von $\dot{V} = 0,5 \text{ ml/min}$ gepumpt.

5.2.5 Ergebnis und Auswertung

Die Meßwerte in Form der relativen Peakhöhen wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Es wurde untersucht, wie sich die Meßwerte bei der Variation der Anreicherungszeit verhalten. Außerdem wurde eine Bezugskurve aufgenommen, indem die Absorption in Abhängigkeit von der Massenkonzentration des Phenols in der wäßrigen Phase gemessen wurde.

1. Variation der Anreicherungszeit

Unter den in der Versuchsdurchführung aufgeführten Bedingungen wurden die Messungen bei unterschiedlichen Anreicherungszeiten der wäßrigen Phase durchgeführt. Dabei wurden erst zwei Blindlösungen gemessen, die unterschiedliche Konzentrationen an 4-Aminoantipyrin (4-AAP) in der wäßrigen Phase enthielten ($\beta_1 = 25 \text{ g/l}$, $\beta_2 = 2,5 \text{ g/l}$). Weitere Messungen wurden durchgeführt, nachdem der wäßrigen Phase mit der kleineren 4-Aminoantipyrin-Konzentration eine Phenol-Lösung ($\beta = 200 \text{ }\mu\text{g/l}$) zugefügt wurde.

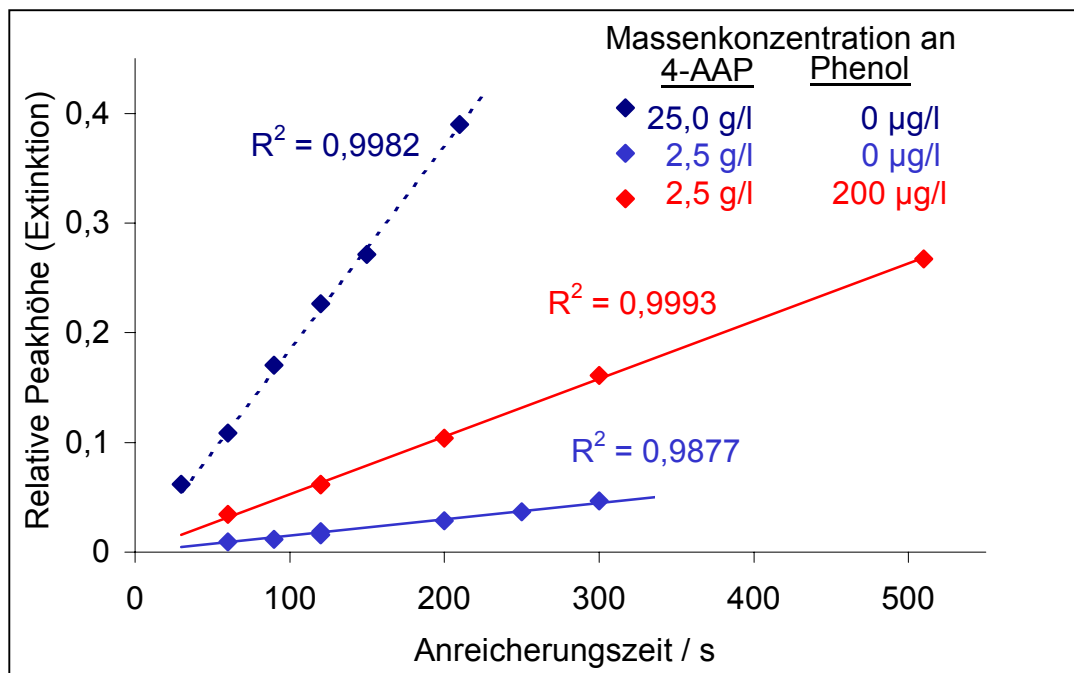


Abb. 5-26. Abhängigkeit der relativen Peakhöhe des mit dem Phenol gebildeten und in die Chloroform-Phase gelangten Antipyrinfarbstoffes von der Anreicherungszeit der wäßrigen Phase.

Die Meßwerte in der Abb. 5-26 zeigen bei allen drei Lösungen eine lineare Abhängigkeit zwischen der relativen Peakhöhe und der Anreicherungszeit. Bei den Messungen mit den Blindlösungen wird deutlich, daß die Gerade, die mit der 10 mal höheren Konzentration an 4-AAP aufgenommen wurde, eine etwa 20 mal größere Steigung besitzt als die Gerade mit der kleineren 4-AAP-Konzentration. Bei weiteren Messungen wurde aufgrund des weitaus geringeren Blindwertes die kleinere 4-AAP-Konzentration verwendet.

2. Variation der Massenkonzentration des Phenols

Unter den gleichen Bedingungen wie im vorigen Versuchsteil wurden nun Messungen bei unterschiedlichen Massenkonzentrationen des Phenols durchgeführt. Die 4-AAP-Lösung hatte eine Massenkonzentration von $\beta = 2,5 \text{ g/l}$. Die Anreicherungszeit betrug 4 min.

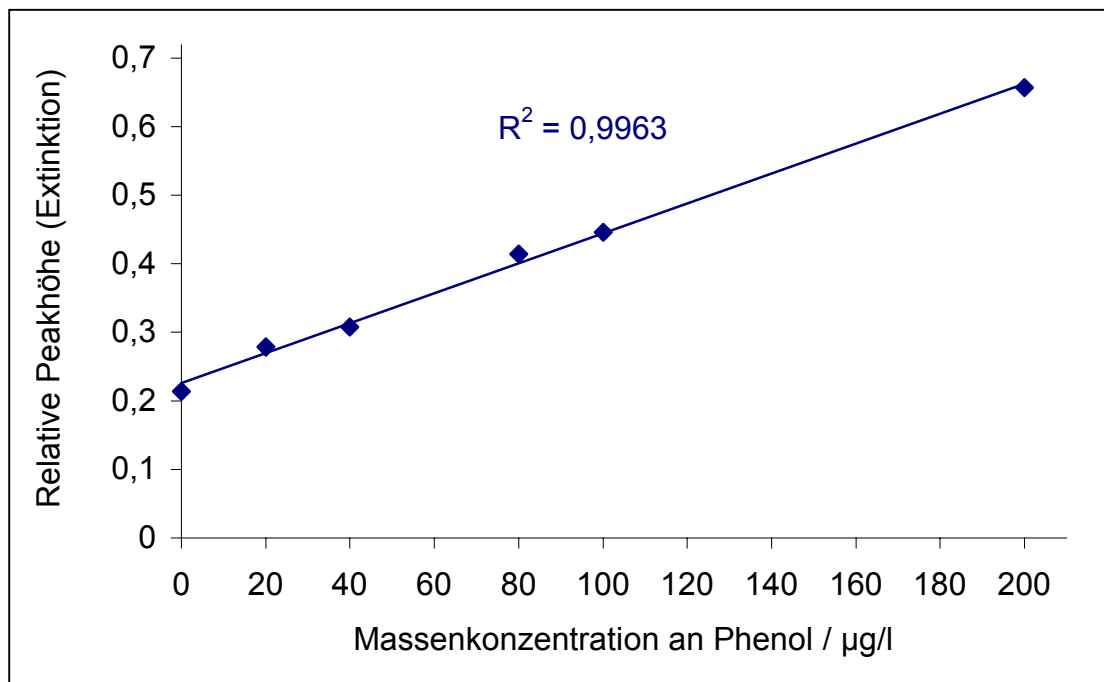


Abb. 5-27. Kalibriergerade für die Bestimmung von Phenol in wässrigen Lösungen.

Die Meßwerte in der Abb. 5-27 zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der relativen Peakhöhe und der Phenol-Massenkonzentration in der Chloroform-Phase nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die Kurve geht nicht durch den Nullpunkt, da, wie bereits gezeigt, das 4-AAP bei der gleichen Wellenlänge Licht absorbiert, wie der mit Phenol gebildete Antipyrinfarbstoff. Bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen konnte im Massenkonzentrations-Bereich von $20 \mu\text{g/l}$ bis $200 \mu\text{g/l}$ Phenol eine Kalibriergerade aufgenommen werden.

5.2.6 Variation der Meßstrategie unter Verwendung einer Extraktions-Zelle aus biporösem Material

Im folgenden Abschnitt wurde eine neue Meßstrategie verwendet, die es ermöglicht die Kontaktzeit zwischen der wässrigen Phenol-Phase und der Chloroform-Phase zu verlängern. Es soll kontrolliert werden, ob die Kontaktzeit zwischen der wässrigen Phenol-Phase und der Chloroform-Phase in der CM-Zelle während des Anreicherungs-schritts ausreichend lang war.

1. Versuchsdurchführung

Der Versuchsablauf erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie im Abschnitt 5.2.4 auf den Seiten 110 und 111 dargestellt wurde. Der Unterschied besteht darin, daß für die Flüssig-Flüssig-Extraktion anstelle der CM-Zelle eine Extraktions-Zelle eingesetzt wird. Außerdem werden organische und wäßrige Phase vor der Extraktionseinheit durch einen Y-förmigen Kanal zusammengeführt und kontinuierlich durch das System gepumpt. Damit handelt es sich in diesem Fall um ein Continuous-Flow-Verfahren.

Eine "4-Loch"-CM-Zelle, die sich hinter der Extraktionseinheit befindet, dient in diesem Fall der Trennung der organischen von der wäßrigen Phase. Dabei muß sich der Ausgang der wäßrigen Phase mindestens 30 cm über der "4-Loch"-CM-Zelle befinden, damit der Druck für die organische Phase groß genug ist, um durch die mikroporöse Trennmembran der "4-Loch"-CM-Zelle zu gelangen. Der Aufbau für diese Bestimmungsmethode ist in Abb. 5-28 dargestellt.

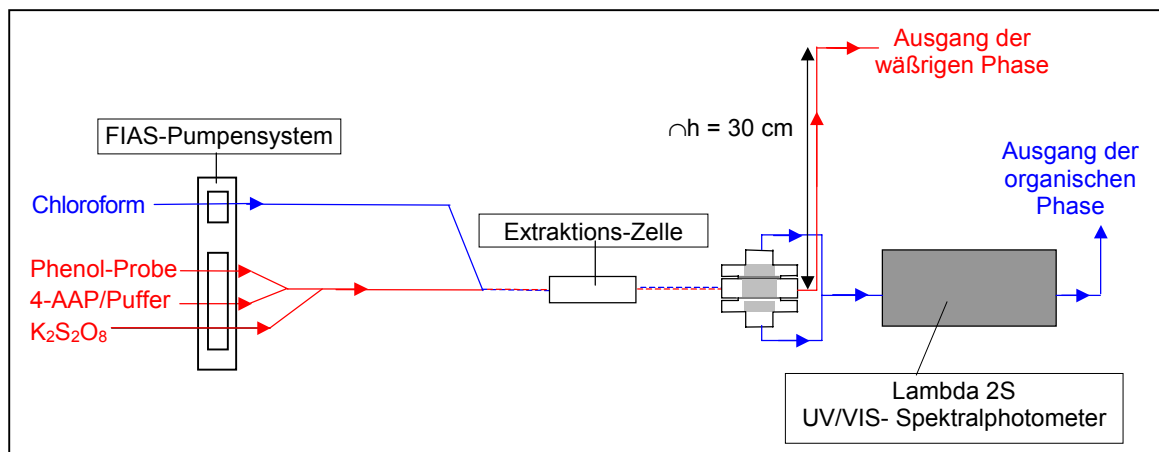


Abb. 5-28. Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung von Phenol in wäßrigen Lösungen mit der Extraktions-Zelle unter Verwendung eines UV/VIS-Spektrophotometers und der CM-Zelle als Separationseinheit.

Die Extraktions-Zelle, gepackt mit dem biporösen Material, ist in Abb. 5-29 dargestellt.

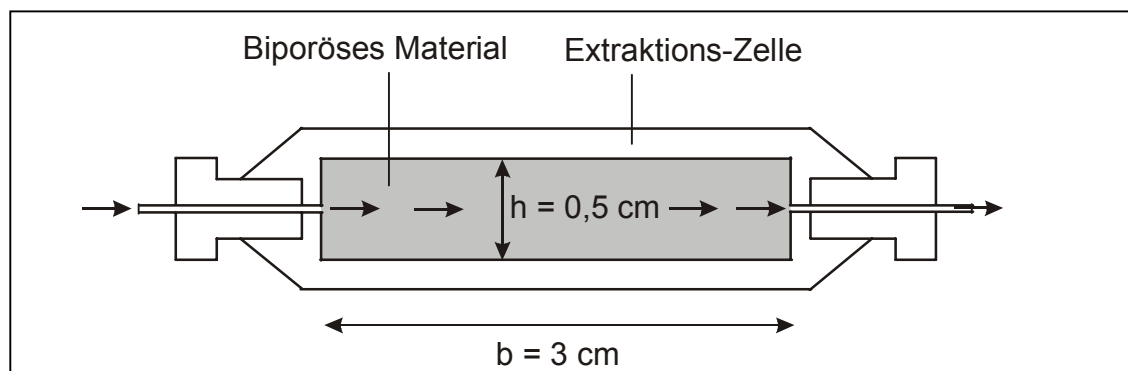


Abb. 5-29. Schematischer Aufbau der Extraktions-Zelle.

2. Ergebnis und Auswertung

Optimierung des Verhältnisses der Flußraten der wäßrigen und der organischen Phase in der Extraktions-Zelle

Um das optimale Mischungsverhältnis der wäßrigen Phase zur organischen Phase zu erhalten, wurde die Flußrate der gesamten wäßrigen Phase bei einer konstanten Flußrate der organischen Phase ($\dot{V} = 0,3 \text{ ml/min}$) variiert. Die wäßrige Phase wies eine Phenol-Konzentration von $\beta = 100 \text{ µg/l}$ auf.

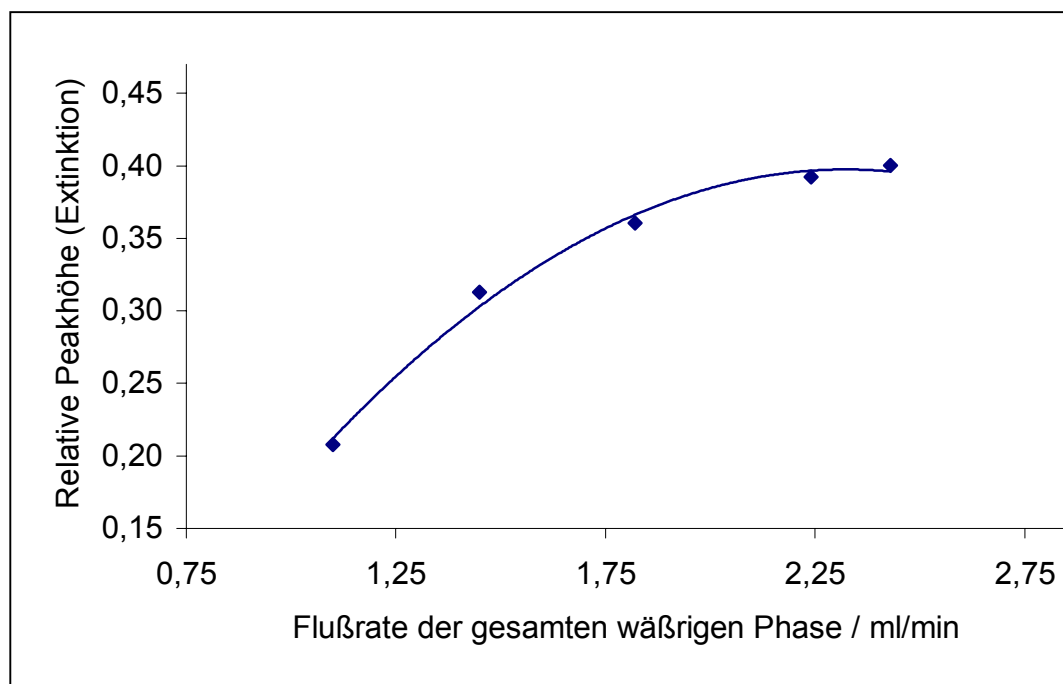


Abb. 5-30. Abhängigkeit der relativen Peakhöhe des mit dem Phenol gebildeten Antipyrinfarbstoffes von der Flußrate der gesamten wäßrigen Phase.

Wie die Abb. 5-30 zeigt, nähert sich die Kurve einem Grenzwert. Dieses Plateau wird bei einer Flußrate der wäßrigen Phase von etwa 2,25 ml/min erreicht. Daraus erhält man ein optimales Verhältnis zwischen der Flußrate der wäßrigen Phase und der Flußrate der organischen Phase von 8,5 ($\dot{V}_{\text{wäßr.}}$) : 1 ($\dot{V}_{\text{org.}}$). Die hierbei erreichte maximale relative Peakhöhe entspricht etwa der, die mit dem gleichen Phenol-Massenanteil von 100 µg/l mit der CM-Zelle gemessen wurde (siehe Abb. 5-27 auf Seite 113). Dies bedeutet, daß die Kontaktzeit zwischen der wäßrigen Phenol-Phase und der Chloroform-Phase in der CM-Zelle ausreichend lang war.

5.2.7 Schlußfolgerung

Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Zelle wurde bei der Phenol-Bestimmung aus wäßrigen Lösungen erfolgreich durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß bei der CM-Methode die jeweilige Phenol-Konzentration der Probelösung durch die Variation der Anreicherungszeit von 50 bis 500 s optimal bestimmt werden konnte. Die Kalibriergerade ergab eine lineare Abhängigkeit zwischen der relativen Peakhöhe und der Massenkonzentration im Bereich von 20 bis 200 µg/l Phenol.

Mit der Extraktions-Zelle wurde eine neue Anwendung des biporösen Materials getestet. Es handelt sich um eine neue Flüssig-Flüssig-Extraktionsmethode, bei der ohne weiteren Aufwand die Kontaktzeit zwischen beiden Phasen verlängert bzw. angepaßt werden kann. Der erhöhte Verbrauch an Probelösung stellt keinen großen Nachteil dar, da die zu untersuchenden Wasserproben üblicherweise in ausreichenden Mengen vorhanden sind.

Zusätzlich wurden mit der CM-Zelle als Phasen-Separator gute Ergebnisse erzielt. Es konnte beobachtet werden, daß weder die organische Phase zum Ausgang der wäßrigen Phase noch die wäßrige Phase zu den Ausgängen der organischen Phase gelangte.