

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Chromatomembran-Methode (CM-Methode) ist ein leicht zu automatisierendes Extraktionsverfahren. Sie erlaubt im Rahmen der Fließ-Injektions-Analyse den Analyt-Transfer zwischen nicht mischbaren Phasen und ermöglicht damit **Gas-Flüssig-, Flüssig-Flüssig- sowie Flüssig-Gas-Extraktionen**.

Neben der Anwendung der CM-Zelle für die Extraktion bzw. die Anreicherung einer Komponente aus einer Phase in eine andere existieren noch andere Einsatzgebiete für die CM-Zelle. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde,

- ermöglicht die CM-Zelle eine schnelle **Herstellung von Gasgemischen**. Bei der Erzeugung eines Gasgemisches mit zeitlich konstantem Ammoniak Gehalt stellte sich in der CM-Zelle bereits nach etwa fünf Minuten ein dynamisches Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Gasphase ein (siehe Abschnitt 5.1.5.3 auf Seite 103).

Außerdem konnte gezeigt werden,

- daß sich die CM-Zelle auch als **Phasen-Separator** von organischer und wäßriger Phase sehr gut eignet. Bei der Variation der Meßstrategie unter Verwendung einer Extraktions-Zelle aus biporösem Material konnte die mit Phenol angereicherte organische Phase mit Hilfe der CM-Zelle von der wäßrigen Phase abgetrennt werden. 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 (siehe Abschnitt 5.2.6 auf Seite 113).

Die **statistischen Betrachtungen** der mit der Chromatomembran-Methode erhaltenen Meßergebnisse zeigen, daß diese Methode konkurrenzfähig mit anderen Extraktionsmethoden ist. Eine Aufstellung der ermittelten Werten befindet sich in Tabelle 6-1.

**Tab. 6-1.** Übersicht der ermittelten statistischen Größen.

| Statistische Größe         | Ermittelte Werte    | Vergleichswerte von anderen Extraktionsmethoden | Literatur |
|----------------------------|---------------------|---|-----------|
| Wiederfindungsrate R       | 90 %                | 80 % bis 100 %                                  | [10]      |
| Phasen Transfer Faktor P   | 0,90                | 0,80 bis 0,99                                   | [10]      |
| Anreicherungsfaktor EF     | 15                  | 10 bis 60                                       | [10]      |
| Konzentrationseffizienz CE | 3 min <sup>-1</sup> | 10 min <sup>-1</sup> bis 60 min <sup>-1</sup>   | [10]      |

Die Werte für die Standardabweichung  $s$  liegen zwischen 0,00055 und 0,00301 (bezogen auf Meßwerte von 0,0039 bis 0,2139), die des Korrelationskoeffizienten  $R^2$  im Bereich von 0,9906 bis 0,9992. Dies bedeutet, daß die CM-Methode ein Verfahren ist, mit dem man reproduzierbare Extraktionen in einem Fließsystem durchführen kann.

Außerdem konnte die **Phasenkontaktfläche** in dem biporösen Material zwischen Makro- und Mikroporen ( $64,2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ) bestimmt werden. Damit ist prinzipiell ein schneller Massentransfer gewährleistet, sofern keine spezifischen Hemmungen existieren.

Die durchgeführten Messungen konnten weiterhin die geeigneten Anwendungsmöglichkeiten der CM-Methode zur Vorbereitung von gasförmigen Proben durch Absorption in der CM-Zelle bestätigen. Neben den gasförmigen Stoffen in der Luft konnten gleichzeitig auch Aerosole mit der CM-Zelle erfaßt werden. Es wurden Untersuchungen mit folgenden Gasen durchgeführt:

- **Ozon,**
- **Schwefeldioxid,**
- **salpetriger Säure,**
- **Chlorwasserstoff**  
    **und**
- **Ammoniak.**

Bei den Experimenten kam es hauptsächlich darauf an, die Eignung der CM-Methode zu untersuchen. Hierfür reichte es aus, Gasgemische herzustellen, die jeweils eine konstante Konzentration der zu untersuchenden Verbindung aufwiesen. Experimente mit Standardgasen in einem für Gasanalytik ausgerüsteten Labor würden die Untersuchungen vervollständigen. Dies konnte aus Kostengründen nicht durchgeführt werden.

Der Einfluß der Parameter Gasflußrate und Anreicherungszeit auf die Extraktion mit der CM-Zelle ist näher untersucht worden. Dabei konnte über eine bestimmte Zeitspanne eine konstante Konzentration der untersuchten Gaskomponenten in dem Gasgemisch hergestellt werden. Ozon konnte in einem umgebauten Rückflußkühler in einem Hochspannungsfeld von 10 000 V dargestellt werden. Schwefeldioxid, salpetrige Säure sowie Chlorwasserstoff ließen sich über einer sauren Natriumsulfit-, einer sauren Natriumnitrit-Lösung bzw. einer verdünnten Salzsäure erzeugen. Ein Nachteil bestand darin, daß sich erst nach etwa vier Stunden ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase, die ständig abgesogen wurde, einstellte. Dieser Nachteil bestand bei der Herstellung des Ammoniak-haltigen Gasgemisches in einer CM-Zelle nicht, da sich das dynamische Gleichgewicht dort innerhalb weniger Minuten einstellte. Erreicht wurde dies durch kontinuierliches, gleichzeitiges Pumpen beider Phasen durch die CM-Zelle. Es wurde ständig neue Ammoniak-Lösung angeboten, aus der Ammoniak in die fließende Gasphase gelangen konnte. Außerdem zeigen die Ergebnisse, daß sich die CM-Methode an die in der Gasprobe befindliche Konzentration der zu bestimmenden Komponenten durch Variation der Anreicherungszeit ohne weiteren Aufwand anpassen läßt.

Die genannten Gaskomponenten konnten im nmol/l-Bereich quantitativ bestimmt werden.

Speziell für das Ozon wurde eine neue Nachweismethode entwickelt, bei der die Leitfähigkeitsveränderung einer wäßrigen Kaliumiodid-Lösung gemessen wurde, nachdem das Ozon in der CM-Zelle absorbiert worden war.

Neben der Gas-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode wurde auch die Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Hierfür wurde die Bestimmungsmethode von Phenol in wäßrigen Lösungen durch Reaktion mit 4-Aminoantipyrin zu einem farbigen Antipyrinfarbstoff auf die CM-Methode angewendet.

Bei der Verwendung der "4-Loch"-CM-Zelle konnte im Massenkonzentrations-Bereich von 20 bis 200 µg/l **Phenol** eine Kalibriergerade aufgenommen werden. Auch bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion kann sich die CM-Methode an die in der Wasserprobe befindliche Konzentration an Phenol durch Variation der Anreicherungszeit ohne weiteren Aufwand anpassen.

Weiterhin wurde festgestellt, daß sich eine **Extraktions-Zelle** aus biporösem Material als **Extraktionseinheit** in einem Fließsystem verwenden läßt und eine Alternative zu einem sonst üblichen geknoteten Schlauchsystem ist.

Derzeit werden die CM-Zellen einzeln in Handarbeit hergestellt, so daß es noch nicht möglich ist, eine reproduzierbare Größe der Makroporen bzw. der Mikroporen zu garantieren. Sobald dies bei einer geeigneten kommerziellen Herstellung gelingt, ergeben sich weitere vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für die Spurenanalytik:

- In der Polarographie benötigt man Lösungen, in denen kein Sauerstoff gelöst ist. Eine Möglichkeit, diesen zu entfernen, besteht darin, in einer CM-Zelle den Sauerstoff durch Stickstoff aus den Lösungen zu vertreiben, ohne daß sich darin Blasen bilden.
- Die Bestimmung von Metallen (z. B. Zink, Blei, Kupfer, et cetera) in organischen Phasen (z.B. Benzin) kann mit Hilfe der Polarographie durchgeführt werden. Zuvor extrahiert man mit der CM-Zelle die Metalle bzw. Metallverbindungen aus der organischen in die wäßrige Phase, der man geeignete Komplexbilder zugesetzt hat.
- Die Kopplung der CM-Zelle mit der Gaschromatographie (GC) oder mit der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) für die Bestimmung von schwerflüchtigen organischen Verbindungen (NOCs) ist denkbar. Dabei könnten sich GC und HPLC gegenseitig ergänzen, um ein breites Spektrum an leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) und NOCs zu bestimmen.

- Sollen Konzentrationen von Metallen (z. B. Quecksilber, Arsen, et cetera) bzw. Metallverbindungen aus der Luft ermittelt werden, so bietet sich eine Kopplung von CM-Zelle mit einem Plasmaspektrometer (ICP) an.
- Im medizinischen Bereich ist eine Anwendung der CM-Zelle für die Spurenanalyse in z. B. Blut und Urin vorstellbar.
- Auch ist denkbar, gasförmige organische Bestandteile (FCKWs, et cetera) aus der Luft mit der CM-Zelle in ein Lösemittel zu extrahieren und z.B. mit einem Massenspektrometer (MS) und UV/VIS-Spektrophotometer zu vermessen.

Der Vorteil bei diesen Anwendungen der CM-Zelle ist, daß sich jede Methode ohne weiteres in einem Fließsystem automatisieren läßt. Auch kann man sich zunutze machen, daß sich durch Veränderung in der Geometrie der CM-Zelle bzw. des biporösen Materials (Größe, Form, Porenradien) die jeweilige Methode optimieren und an zahlreiche spezielle Analysenprobleme anpassen läßt.