

6 Kopplung der CM-Methode mit chromatographischen Verfahren

Gas- und Flüssigchromatographie ergänzen sich bei der Analyse mäßig flüchtiger oder schwerflüchtiger organischer Substanzen (NOC) in weiten Bereichen. Eine extraktive Vorbehandlung erweist sich jedoch in beiden Fällen als zweckmäßig, um störende Matrixeinflüsse zu eliminieren und die Analyten anzureichern. Beide Bestimmungsmethoden eignen sich gleichermaßen zur Analyse von PAK und werden in der Routineanalytik eingesetzt [19;61]. Am Beispiel der Bestimmung einiger ausgewählter PAK mittels HPLC wurden Möglichkeiten und Grenzen der Probenvorbereitung mit der CM-Zelle untersucht und mit denen der Kopplung von CM-Methode und GC verglichen.

6.1 Die CM-Methode zur Probenvorbereitung für die Gaschromatographie

Wie bereits in früheren Untersuchungen von Bloch [3] gezeigt werden konnte, kann die CM-Methode zur Probenvorbereitung leichtflüchtiger organischer Substanzen (VOC) für die Gaschromatographie mit Headspace- bzw. Purge & Trap-Verfahren durchaus konkurrieren. Wie bei den letztgenannten wurden die Analyten mit einer Inertgasphase aus der wässrigen Probenmatrix extrahiert und in einer Falle angereichert, bevor sie mit dem Trägergas auf die GC-Säule geleitet wurden. Zum Nachweis von bereits bei Raumtemperatur ausreichend flüchtigen Analyten konnten hohe Anreicherungsraten bei geringen Vorlaufzeiten erreicht werden. Während bei Headspace Analyse und Purge & Trap-Verfahren jedoch der Anwendungsbereich durch Erhöhen der Temperatur erheblich ausgeweitet werden kann, erwies sich die Temperaturerhöhung im Falle der CM-Methode als ungeeignet [62]. Zur Extraktion weniger flüchtiger Substanzen, d.h. Substanzen mit Siedepunkten oberhalb 150°C, in der CM-Zelle ist die Verwendung eines flüssigen Extraktionsmittels zweckmäßig [63].

6.1.1 Bestimmung schwerflüchtiger organischer Spurenbestandteile aus wässrigen Proben

Die Verwendung eines flüssigen Extraktionsmittels erlaubt im Gegensatz zur gas-flüssig-Extraktion hohe Anreicherungsraten allein über die Flussratenregulierung der Phasen in der CM-Zelle. Dennoch können die resultierenden Extraktmengen von zumeist einigen hundert Mikrolitern nicht ohne weitere Reduzierung des Lösungsmittels auf die GC-Säule geleitet werden, soll eine Überladung und damit ein Verdecken der Analyt-Peaks durch das Lösungsmittel vermieden werden. Hierzu diene ein Durchleiten des Extraktes durch ein festes Sorptionsmittel mit anschließender thermischer Desorption in den Trägergasstrom des Gaschromatographen. Als Extraktionsmittel wurde n-Pentan aufgrund seines niedrigen Siedepunktes sowie seiner Extraktionseigenschaften für die CM-Extraktion mit anschließender Lösungsmittelimination ausgewählt.

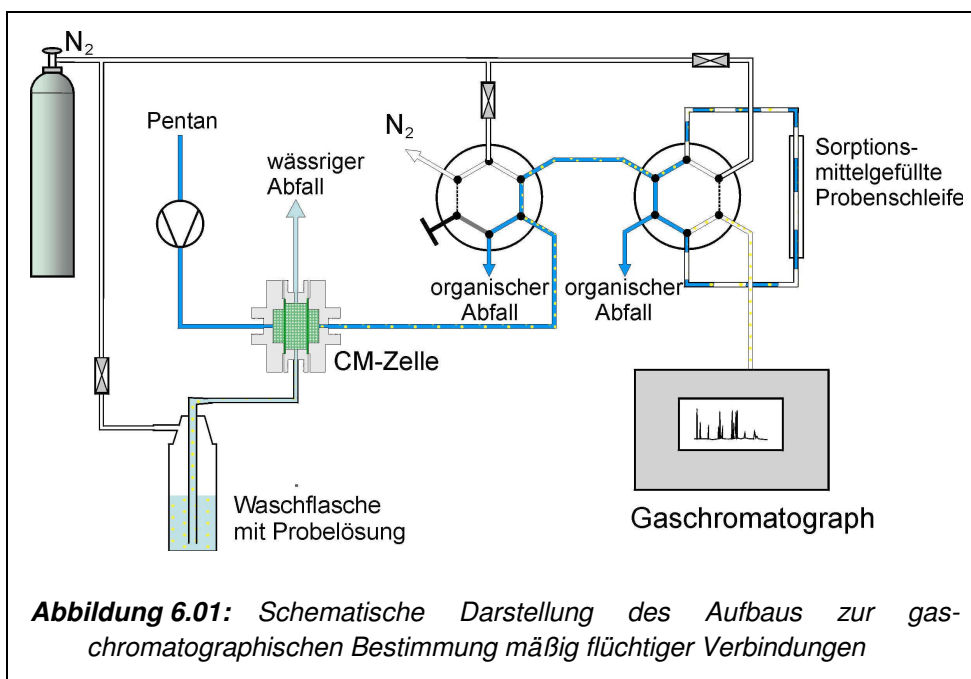
Exemplarisch für die Bestimmung von NOC aus wässrigen Proben wurden Wasserproben gezielt mit einigen Beispielsubstanzen dotiert und nach Extraktion in der CM-Zelle gaschromatographisch analysiert. Unter Berücksichtigung von Toxizität und Zeitbedarf wurden die PAK-Komponenten Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen und Fluoranthren als Beispielkomponenten gewählt. Eingeschränkt kamen auch Chlor- und Nitrobenzol zum Einsatz.

6.1.2 Aufbau und Durchführung

Um der Adsorptionsneigung der PAK entgegen zu wirken, wurde auf ein direktes Pumpen der wässrigen Phase verzichtet. Die in einer Waschflasche befindliche Probelösung wurde vielmehr mit Hilfe von Stickstoff aus der Flasche verdrängt und durch einen PTFE-Schlauch in die CM-Zelle geleitet, wo die Analyten in eine Pentanphase extrahiert wurden. Das verwendete Zellmodul besaß mit einem Austauschraum von 17 mm x 10 mm x 8 mm die in Abschnitt 4 beschriebene Dimension und Geometrie. Es wurde ein PTFE-Füllkörper St. Petersburger Produktion mit Poren bis 500 µm verwendet. Das Gehäuse bestand ebenfalls aus PTFE.

Zur Dezimierung des Lösungsmittelvolumens fanden zwei unterschiedliche Konstruktionen Verwendung.

In einem ersten, dem zur Bestimmung flüchtiger Analyten angelehnten Aufbau, wurde eine mit einem Sorptionsmittel gefüllte Aluminiumsäule als Falle verwendet. Die temperierbare Säule wurde in die Probenschleife eines Injektionsventils platziert, so dass sie im Anschluss an eine Anreicherung-



ungsphase in den Trägergasstrom des Gaschromatographen geschaltet werden konnte. Die durch Aufheizen der Säule desorbierten Analyten wurden mit dem Gasstrom auf die GC-Säule befördert und dem Trennprozess unterzogen. (Abb. 6.01).

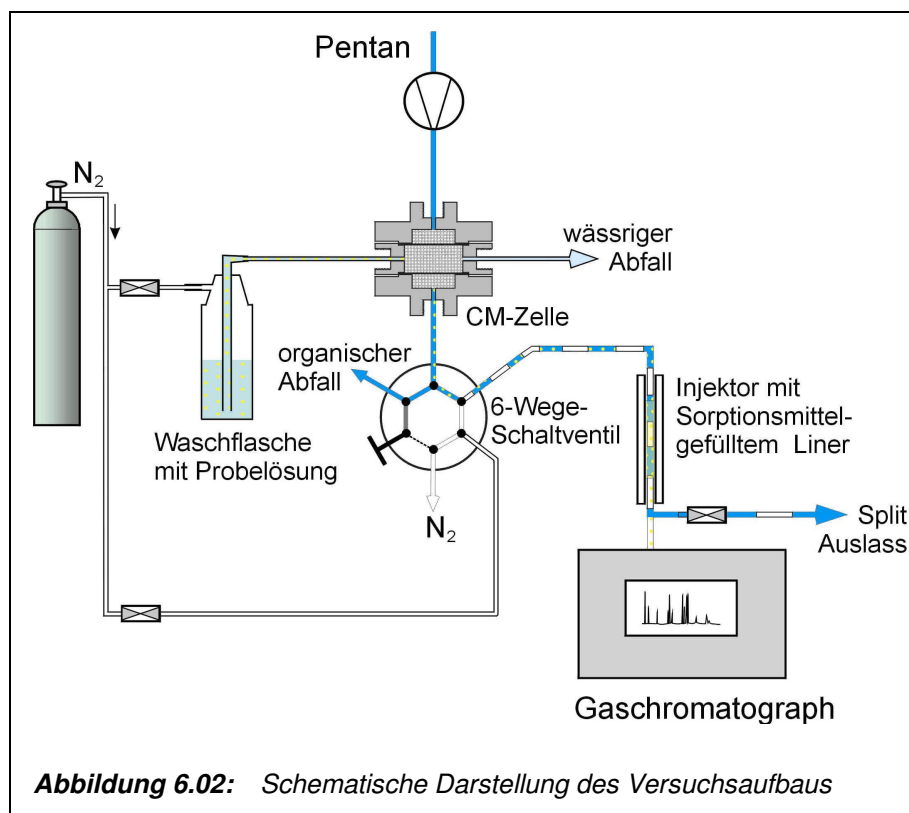
Bei 50°C wurden zuvor aus wässriger Lösung extrahiertes Chlorbenzol, Nitrobenzol und Naphthalin als Beispielkomponenten mäßiger Flüchtigkeit in der mit Polysorb-1 gefüllten Säule über vier Minuten gesammelt. Für die Desorption wurde die Säule in einen Stickstoffstrom von

12 ml min⁻¹ geschaltet und auf 180 °C aufgeheizt. Die freigesetzten Analyten erreichten mit diesem Trägergasstrom direkt den aus dem auf 50 °C temperierten Ofen herausragenden Säulenkopf. Nach einer Injektionsdauer von 1 min wurden die Analyten über die mit 20 °C min⁻¹ auf 160 °C erhitzten Säule getrennt und mittels Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Obwohl die genannten, mäßig flüchtigen Substanzen zufriedenstellend analysiert werden konnten, war eine Ausweitung der Messung auf höher siedende Verunreinigungen nicht möglich. Die zur Analyse höher siedender Substanzen benötigte weitere Steigerung der Desorptionstemperatur war nicht möglich, da die eingesetzten PTFE-Ventile aufgrund der Erweichung des Materials an Dichtigkeit verlieren. Ein Ausweichen auf Edelstahlventile erscheint nur bedingt geeignet. Der Wärmeverlust bei Passage des nicht geheizten Ventils mag aufgrund der geringen Dauer des Durchgangs vernachlässigbar sein, Analytverluste bzw. -verschleppung aufgrund von Sublimation hochsiedender Komponenten an der kühlen Wandung wären jedoch in erhöhtem Maße zu erwarten.

Eine bessere Möglichkeit ergab sich aus der Verlagerung des Anreicherungsschritts in den Injektor des Gaschromatographen. Durch Füllen des Injektor-Inlets mit Sorptionsmittel und Einleiten des Extraktes durch eine fest installierte Injektionsnadel direkt in den temperierten Injektorraum, konnte eine deutliche Steigerung der möglichen Desorptionstemperatur erreicht werden.

Über ein 6-Wege-Schaltventil wurde der angereicherte Extrakt nach Verlassen der Zelle dem Injektor des GC zugeleitet. Nach einigen Minuten Einlaufzeit zum Füllen des Zellmoduls und zur Einstellung des Fließgleichgewichtes konnte der Extrakt durch Schalten des Ventils durch den temperierten und mit Sorptionsmittel gefüllten Injektor geleitet werden. Während die Analyten im Injektor zurückgehalten wurden, konnte das Lösungsmittel über den Split-Auslass des GC abgeblasen und so auf ein für die verwendete Kapillarsäule erträgliches Maß reduziert werden. Im Anschluss an die Anreicherungsphase wurde das Splitventil geschlossen und die Analyten nach thermischer Desorption auf die Säule gegeben. Abbildung 6.02 illustriert den beschriebenen Aufbau.



Während die Analyten im Injektor zurückgehalten wurden, konnte das Lösungsmittel über den Split-Auslass des GC abgeblasen und so auf ein für die verwendete Kapillarsäule erträgliches Maß reduziert werden. Im Anschluss an die Anreicherungsphase wurde das Splitventil geschlossen und die Analyten nach thermischer Desorption auf die Säule gegeben. Abbildung 6.02 illustriert den beschriebenen Aufbau.

Das mit Flammenionisationsdetektor ausgestattete GC (HP 5890 series II) war für die Auftrennung des PAK-Gemisches mit einer OV-1 Kapillarsäule (5 m x 0,53 mm x 2,65 µm) bestückt. Der als Trägergas verwendete Stickstoff wurde in zwei Teilströme à 7 mL min⁻¹ aufgetrennt, von denen nur einer über den normalen Trägergas-Einlass am Injektorkopf in das System eingeleitet wurde. Im Anschluss an die Anreicherungsphase, während welcher der das CM-Modul verlassende Extrakt durch die fest installierte Injektionsnadel in den Injektor geleitet wurde, wurde der Gasstrom durch Umschalten des Schaltventils um den zweiten Teilstrom verdoppelt. Hierbei kommt der Gasführung durch die Extraktzuleitung eine besondere Bedeutung zu.

Um hohe Anreicherungsraten schon bei der Zellextraktion und möglichst geringen Lösemittelverbrauch zu gewährleisten, muss das Flussratenverhältnis hoch gewählt werden. Die daraus folgende geringe Pentanflussrate bewirkt einen sehr langsamen Eintritt des Extraktes in das Injektor-Inlet. Die Lösung bewegt sich lediglich mit etwa 0,14 m s⁻¹ durch die Kanüle. Unter diesen Bedingungen ist ein Verdampfen des Pentans noch in der Nadel nicht auszuschließen, ein Verbleiben von Resten der wesentlich höher siedenden Analyten wahrscheinlich. Durch Umschalten des Ventils wird die im Bereich des Zuleitungsschlauchs verbliebene Restmenge des Extrakts auf eine in der Gaschromatographie übliche Einspritzgeschwindigkeit beschleunigt und eventuell im nur unzulänglich mitgeheizten Eingangsbereich der Kanüle verbliebene Analytmengen in den Injektor gespült. Während der gesamten Lösemittelenminierung sowie der mit der Injektorerwärmung beginnenden Messperiode bleibt der Gasstrom von 7 ml min⁻¹ durch die fest installierte Nadel erhalten, um weiterhin verbliebene Substanz auf die GC-Säule zu befördern. Mit einem Gesamtfluss von 14 mL min⁻¹ wird der größte Teil des Pentans bei einem Splitverhältnis von 75 : 1 über den Split-Auslass des Gerätes entfernt. Nach dem Schließen des Splitventils zu Beginn der Injektor-Heizperiode wird die Messung bei 14 mL min⁻¹ Säulenfluss gestartet.

Da nach Schließen des Split-Ausgangs ein Abfließen von verspätet freigegebenen Pentanresten aus dem Injektor nur noch über die Trennsäule erfolgen konnte, musste die Ausblaszeit für das Lösungsmittel erhöht werden. Die damit verbundenen Verluste niedriger siedender Analyten verschieben das Spektrum der bestimmbarer Substanzen. Nur noch deutlich oberhalb 220°C siedende Komponenten können verlustfrei erfasst werden.

Trotz der vom Injektor benötigten 9 min zum Erreichen der Endtemperatur, besitzen die Peaks aller Analyten eine einheitliche Breite von etwa 30 s. Die desorbierten Substanzen werden am kühlen Säuleneingang refokussiert und beginnen erst mit Aufheizen des Säulenofens zu wandern.

Die Temperaturparameter der chromatographischen Bestimmung sind nachfolgend zusammengefasst.

Temperaturprogramm des Säulenofens:	Temperatur	Dauer
Desorptionsphase	36 °C	9,0 min
Temperaturgradient mit 30 °Cmin ⁻¹ auf	250 °C	7,1 min
Halten der Temperatur auf	250 °C	2,9 min
Gesamtdauer		19,0 min

Sonstige Temperaturen

Injektor (Abdestillieren)	50 °C
Injektor (Desorption)	250 °C
Detektor	300 °C

Unter den verwendeten Flussparametern lief die Extraktion der PAK nahezu vollständig ab. Lediglich das Naphthalin-Signal ließ einen deutlichen Verlust erkennen. Anhand der Variation der Ausblaszeiten konnte jedoch bewiesen werden, dass diese Verluste auf eine unvollständige Rückhaltung dieser vergleichsweise niedrig siedenden Komponente am Sorptionsmaterial des Injektors zurückzuführen waren. Die gewählten Parameter stellen hinsichtlich Naphthalin einen Kompromiss dar. Das erhaltene Signal war ebenso wie die der höheren PAK-Komponenten konzentrationsabhängig.

6.1.2.1 Auswahl eines geeigneten Sorptionsmittels

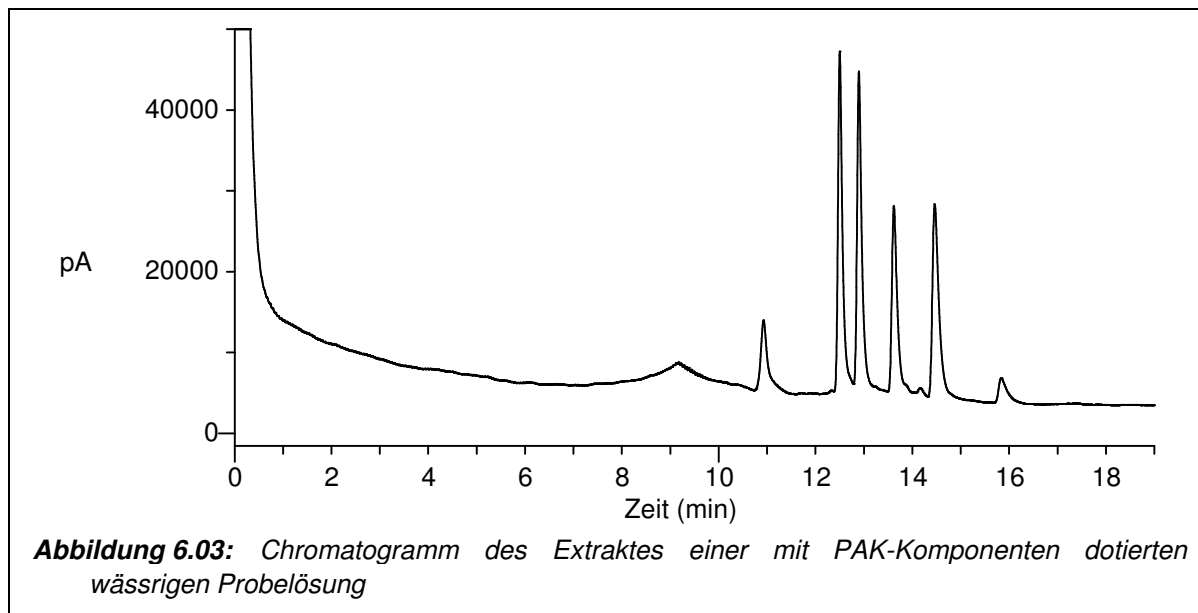
Das Sorptionsmittel im Injektoreinsatz soll den zuverlässigen Rückhalt der Analyten, bei möglichst vollständiger Elimination des Lösungsmittels, sowie ihre komplette und zügige Freigabe bei erhöhter Temperatur gewährleisten. Eine grobkörnige Struktur zum Erhalt der notwendigen lockeren Packung ist vor allem bei Einsatz als Injektorfüllung notwendig, um Aufstau- und Rückflusseffekte zu vermeiden.

Die daraus folgenden Anforderungen einer großen, unpolaren Oberfläche bei hoher thermischer Stabilität wird von verschiedenen Säulenfüllmaterialien erfüllt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polysorb-1, ein unpolares Polymermaterial tschechischer Produktion, und Chromosorb G DCMS (80/100-mesh) eingesetzt.

Trotz etwas günstigerer Desorption und groberer Körnung des Polysorb wies das Material oberhalb etwa 200 °C nicht mehr die nötige thermische Stabilität auf, so dass für die Bestimmung der PAK-Komponenten ausschließlich Chromosorb als Inlet-Füllmaterial verwendet wurde.

In Abbildung 6.03 ist ein mit Chromosorb G gefülltem Injektor-Inlet erhaltenes Chromatogramm wiedergegeben. Das nach Extraktion einer Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen und

Fluoranthen enthaltenden wässrigen Probelösung (je $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$) erhaltene Chromatogramm weist bei 9 min ein breites, flaches Signal von retardiertem Lösungsmittel auf, das erst nach Beginn der Säulenheizung abklingt und das Naphthalin-Signal kaum noch beeinträchtigt. Im Vergleich mit den übrigen PAK-Signalen wird die geringere Größe des Naphthalin-Peaks durch Substanzverluste während der Pentaneliminierung deutlich.



6.1.2.2 Einlaufzeit der CM-Zelle

Anders als bei der Extraktion in eine Gasphase ist bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Extraktionsmittel eine Verzögerung aufgrund der Gleichgewichtseinstellung nicht zu erwarten. Die Analyten werden in der langsam fließenden unpolaren Phase in hohem Maße angereichert. Die Möglichkeit der Sättigung der organischen Phase ist lediglich im stopped-flow-Betrieb zu beachten. Bei den verwendeten Flussratenverhältnissen von wässriger zu organischer Phase im Bereich von 50 bis 400 ist das Fließgleichgewicht lediglich von dynamischen Faktoren abhängig. Wie zuvor gezeigt, bildet der wasserseitige Transport der Analyten zur Phasengrenze den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

In Übereinstimmung mit Abschnitt 5 entspricht die benötigte Einlaufzeit des Systems bis zum Erreichen eines konstanten Gehalts in der Extraktphase der zum etwa dreimaligen Durchspülen der unpolaren Phase vorbehaltenen Zellräume. Der Wert entspricht dem zum Erreichen eines konstanten Flussprofils in einem glatten Schlauch und bestätigt so die gute Durchlässigkeit des Zellblocks für beide Phasen. Totvolumina in nennenswertem Umfang treten nicht auf.

6.1.3 Gas-Flüssigextraktion für SOC/NOC

Die Frage nach der Grenze zwischen flüssig-gas- und flüssig-flüssig-extraktionsgeeigneten Substanzen ist nicht allein vom Dampfdruck des Analyten abhängig. Das Fehlen der Möglichkeit, bei

der CM-Extraktion das Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung zugunsten der Gasphase wesentlich zu verschieben, lässt sich durch Erhöhen der Massentransfers durch Steigerung des Gasflusses teilweise ausgleichen. Nach Anreicherung in der Sorptionsfalle lassen sich auch bei vergleichsweise ungünstigen Gleichgewichtslagen brauchbare Ergebnisse erzielen. Für Naphthalin beispielsweise unterscheiden sich die auf beiden Wegen erhaltenen Nachweisgrenzen nur geringfügig [62]. Die bei Extraktion in die Gasphase benötigten längeren Anreicherungszeiten stehen der Vermeidung von Lösungsmittel und einem einfacheren Aufbau gegenüber.

Anthracen besitzt aufgrund seiner unpolaren Struktur lediglich eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Der Dampfdruck ist nur geringfügig niedriger als der von Naphthalin [54]. Mit den Möglichkeiten einer beheizbaren Headspace-Analyse ist Anthracen durchaus einer Extraktion in die Gasphase zugänglich [14]. Um festzustellen, ob unter Verwendung der effektiveren CM-Extraktion bereits bei Raumtemperatur messbare Anthracen-Mengen im gefüllten Injektor-Inlet anzureichern sind, wurden Naphthalin und Anthracen einer flüssig-gas-Extraktion in der CM-Zelle unterzogen. Das Gas wurde nach Verlassen des Zellmoduls durch den für die flüssig-flüssig-Extraktion entworfenen Aufbau in den auf 40 °C temperierten Injektor geleitet. Nach einer Anreicherungsphase von 20 min wurde der Injektorraum auf 250 °C erhitzt und die desorbierten Analyten gaschromatographisch bestimmt. Das Temperaturprogramm des Gaschromatographen entsprach dem für die Aufgabe des flüssigen Extraktes verwendeten. Die Flussrate des zur Extraktion wie als Trägergas verwendeten Stickstoffs betrug 14 mL min⁻¹. Der Split-Auslass des Gerätes blieb während des gesamten Prozesses geschlossen.

Aus einer lediglich Naphthalin enthaltenden Lösung konnten auf diese Weise konzentrationsabhängige Signale erhalten werden. Bei Einsatz einer mit beiden PAK dotierten Lösung wird unter gleichen Bedingungen kein Messsignal erhalten. Weder Anthracen noch das zuvor detektierte Naphthalin ließen sich nachweisen. Selbst nach verlängerter Anreicherungszeit von 2,5 h konnten keine merklichen Messsignale erhalten werden. Ebenso wenig ließ sich eine Erhöhung des Grundlinienniveaus feststellen, wie es im Falle eines Durchbruchs des Analyten durch die Adsorbenschicht des Injektors zu erwarten wäre. Bei Extraktion beide Analyten enthaltender Proben konnte keine Anreicherung im Injektor beobachtet werden. Die zuvor beobachtete Naphthalin-Anreicherung blieb aus. Bei Spülen der Flusswege der unpolaren Phase mit einer geringen Pentanmenge im Anschluss an eine 30 minütige flüssig-gas-Extraktion zeigte die Analyse der Spüllösung hohe Konzentrationen beider PAK. Die in die Gasphase extrahierten Substanzen lagerten sich offenbar in den Gängen der CM-Zelle ab. Sie verließen den Zellblock erst mit der Spüllösung. Anders als bei dem lediglich mit Naphthalin dotierten Wasser behinderte im Falle der kombinierten Probelösung das Anthracen den Abtransport des Naphthalins. Wie die Konzentrationen in der Spüllösung belegen, wurden beide Substanzen nicht erst vom Pentan aus der Wasserprobe extrahiert, sondern bereits durch den Stickstoff aus der Wasserphase entfernt.

Auch bei Raumtemperatur ließen sich Teilmengen Anthracens in eine Gasphase extrahieren, ihre Überführung in die Messapparatur war jedoch aufgrund der kühlen Wandungen nicht möglich. Für die Messung unbekannter Proben ergeben sich aus diesem Phänomen schwerwiegende Konsequenzen.

Vor allem die flüssig-gas-Extraktion flüchtiger Probenbestandteile ist in Gegenwart unpolarer SOCs wie Anthracen auf sehr flüchtige Bestandteile beschränkt. Zur Vermeidung von Ablagerungen im und hinter dem Austauschraum ist eine Spülung des Flussbereichs der unpolaren Phase absolut notwendig. Eine Analyse der Spüllösung ist wünschenswert, um im Zellraum zurückgehaltene Substanz, etwa von Naphthalin, erfassen zu können.

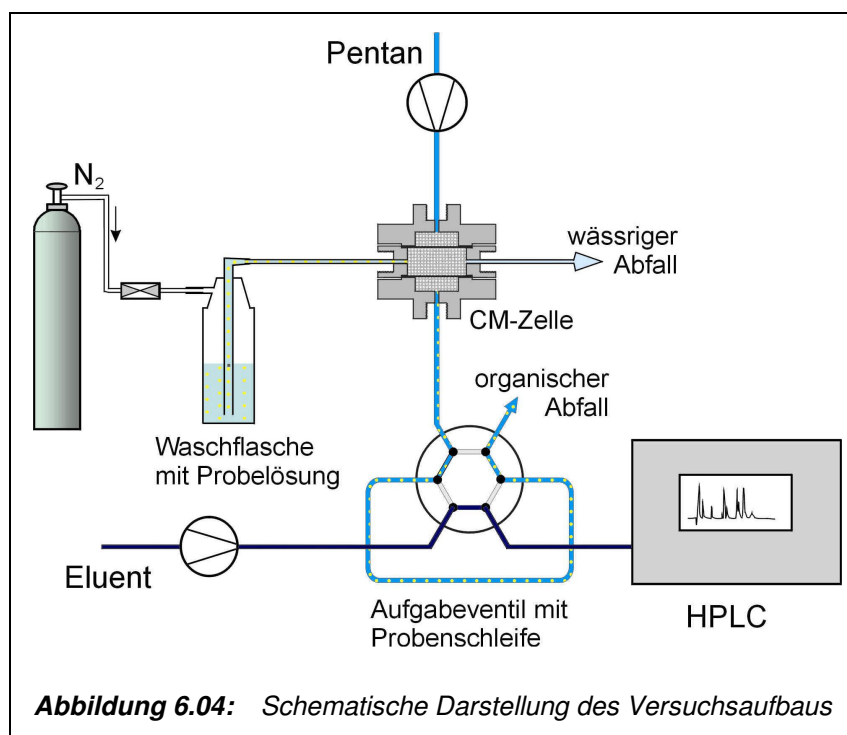
Die flüssig-flüssig-Extraktion bleibt von der Problematik unbeeinflusst. Mitextrahierte VOCs werden ebenfalls analysiert, sofern sie nicht vom Lösungsmittel-Peak verdeckt werden.

Unter Berücksichtigung von Spülvorgängen zur Vermeidung bzw. Beseitigung von Ablagerungen ermöglicht die CM-Methode die gaschromatographische Analyse flüchtiger wie nichtflüchtiger organischer Verunreinigungen aus ein und der selben Wasserprobe, ohne Umbauten am System vornehmen zu müssen. Über ein der Extraktionszelle vorgeschaltetes Ventil kann jederzeit zwischen Gas und Flüssigkeit als Extraktionsmittel gewählt werden. Die Bestimmung flüchtiger wie nichtflüchtiger Komponenten kann über dieselbe oder durch Einsatz eines weiteren Ventils über unterschiedliche Säulen ausgeführt werden.

6.2 Die CM-Zelle zur Probenvorbereitung in der HPLC

Für den Einsatz der CM-Methode zur Probenvorbereitung in der HPLC wurde ein dem bei der GC-Kopplung analoger Aufbau verwendet.

Eine mit einer methanolischen PAK-Lösung dotierte Wasserphase wurde in kontinuierlichem Fluss durch die CM-Zelle geleitet, wo sie mit einer ebenfalls kontinuierlich fließenden Lösungsmittelphase extrahiert wurde. Die organische Extraktphase wurde anschließend in die Probenschleife der HPLC geleitet. Die Aufgabe auf die Säule erfolgte in gewohnter Weise durch Umschalten des Aufgabeventils. Im Gegensatz zur Ar-



beitsweise mit der GC musste kein Lösungsmittel eliminiert werden. Der Extrakt wurde mit dem Eluenten zur Säule (Nucleosil C18-Säule, 250 x 16 mm, Korndurchmesser 5 µm) transportiert und

dort getrennt. Die HPLC-Apparatur der Fa. Knauer war mit UV/VIS-Detektor ausgestattet. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm. Abbildung 6.04 zeigt den zur PAK-Bestimmung verwendeten Aufbau. Da die eingesetzte Apparatur nicht über ein Gradientenmischsystem verfügte, wurden auch hier im Wesentlichen Drei- und Vierringsysteme als Beispielanalyten gewählt. Die Analyse höherkondensierter PAK wäre unter den gegebenen Bedingungen mit langen Trennzeiten und sehr breiten Signalen verbunden. Für die Versuche zur Kopplung von CM-Extraktion und HPLC wurden Naphthalin, Fluoren, Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Fluoranthen und Chrysen als Beispielkomponenten gewählt.

Die Injektion von 20 µL unbearbeiteten Extrakts bedeutet gegenüber der bei der Gaschromatographie eingesetzten Prozessführung mit zweitem Anreicherungsschritt einen Nachteil. Zudem ergibt sich aus dem unpolaren Charakter der genutzten Lösungsmittel eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Kopplung von CM-Methode und HPLC. Während zur Extraktion der Analyten aus ihrer wässrigen Matrix nicht nur unter Verwendung der CM-Zelle ein unpolares Lösungsmittel möglichst geringer Wasserlöslichkeit unerlässlich ist, muss das als Eluent verwendete Lösungsmittelgemisch eine gewisse Mindestpolarität besitzen, um eine Auftrennung der Analyten durch Retention an der unpolaren stationären Phase zu erreichen. Das Einbringen des unpolaren Probensegmentes in den polaren Eluentenstrom stellt somit in jedem dieser Fälle ein grundsätzliches Problem dar, da die Mischbarkeit nur begrenzt gegeben ist. Auch muss die Aufgabemenge klein bleiben, soll der Weitertransport der Analyten mit dem Lösungsmittelsegment vermieden werden. Ein hohes Anreicherungsverhältnis bei der anfänglichen Extraktion ist also unerlässlich, sollen bereits geringe Volumina des Extraktes ausreichende Analytmengen enthalten.

Durch Kombinationsversuche im Rahmen einer angegliederten Diplomarbeit [64] wurde Heptan als bestgeeignetes Extraktionsmittel in Verbindung mit der HPLC ermittelt. Als Eluent wurde hierbei Methanol mit 15%iger Wasser-Beimischung als praktikabelste Variante ermittelt.

Bei konstant 50 µL min⁻¹ Heptanflussrate konnten auch beim mit 15 mL min⁻¹ höchsten technisch möglichen Fluss der wässrigen Probe die PAK vollständig aus der Probenphase extrahiert werden. Dies entspricht einem Anreicherungsfaktor von 300. Aus mit jeweils mehreren verschiedenen PAK-Komponenten dotiertem destilliertem Wasser konnten für Naphthalin, Fluoren, Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Pyren und Fluoranthen Kalibrationsgeraden erhalten werden. Für Chrysen konnten aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit nur wenige Messpunkte gewonnen werden. Die Nachweisgrenze von 0,24 µg L⁻¹ entsprach hier etwa einem Zehntel der Sättigungskonzentration in Wasser bei 20 °C (2,97 µg L⁻¹) [54]. Im Realfall ist eine weitere Einschränkung des Messbereichs aufgrund löslichkeitsverringender Faktoren wie etwa einer Mineralsalzfracht zu erwarten.

6.2.1 Nachweisgrenzen bei optimierter Messwellenlänge

Obwohl alle PAK im UV-Bereich eingestrahlte Strahlung absorbieren, variieren Intensität und Absorptionsmaxima teilweise erheblich. Die Messwellenlänge von 254 nm wurde unter dem Gesichtspunkt einer möglichst universellen Erfassung der unterschiedlichen Einzelkomponenten gewählt. Sie stellt jedoch lediglich für Acenaphthen und Phenanthren tatsächlich das Absorptionsmaximum dar (beide 251 nm). Für die übrigen PAK kann durch Änderung der Wellenlänge eine

teilweise erhebliche Verbesserung der Nachweisgrenze erreicht werden, nimmt man den Empfindlichkeitsverlust anderer Komponenten in Kauf. Eine Auflistung der bei Messung am jeweiligen Absorptionsmaximum für Einzelkomponenten erhaltenen Nachweisgrenzen ist in Tabelle 6.01 wiedergegeben. Eine Wellenlängenänderung während der Messung war mit dem verwendeten Gerät nicht durchzuführen. Die Analyse von Mischproben bei jeweils optimaler Messwellenlänge war somit nicht möglich.

6.2.2 PAK-Anreicherung mit angehaltener Lösungsmittelphase

Obwohl auch beim schnellsten erreichbaren Probenfluss der verwendeten peristaltischen Pumpe die eingesetzten PAK noch vollständig in die Extraktphase überführt wurden, ist bei weiterer Steigerung der Fließgeschwindigkeit nur noch eine unvollständige Extraktion aufgrund der verkürzten Verweilzeit zu erwarten.

Der Betrieb des CM-Moduls mit angehaltener Heptanphase erlaubt dagegen die Anreicherung aus einem weit größeren Probenvolumen. Bei einer Flussrate von $10,5 \text{ mL min}^{-1}$ wurde eine mit PAK dotierte Wasserprobe in der CM-Zelle an einer stehenden Heptanphase vorbeigeleitet. Nach der Anreicherungsphase wurde der Lösungsmittelfluss gestartet, der Extrakt in die Probenschleife überführt und nach Injektion chromatographisch bestimmt. Auf diese Weise konnten die Nachweisgrenzen auf ein Drittel der im continuous flow-Modus erreichten Werte reduziert werden (s. Tab. 6.01). Eine weitere Steigerung der Anreicherungsrate war nur unter Präzisionsverlust zu erhalten.

Tabelle 6.01: Bestimmungsgrenzen gemessener PAK-Komponenten bei HPLC-Analyse nach CM-Extraktion

PAK-Komponente	Nachweisgrenzen bei Messung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$		Nachweisgrenzen bei Messung am jeweiligen Absorptionsmaximum / $\mu\text{g L}^{-1}$		Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ / nm
	Fließbetrieb	stopped-flow-Betrieb	Fließbetrieb	stopped-flow-Betrieb	
Naphthalin	1,9	0,63	0,9	0,3	275
Fluoren	0,12	0,04	0,08	0,03	263
Acenaphthen	0,42	0,14	0,07	0,02	251
Anthracen	0,16	0,05	0,16	0,05	290
Phenanthren	1,29	0,43	1,29	0,43	251
Pyren	0,60	0,20	0,15	0,05	239
Fluoranthren	0,60	0,20	0,15	0,05	287
Chrysen	0,24	0,08	0,08	0,03	266

Der Betrieb der Extraktionszelle im stopped-flow-Modus benötigt eine präzise Zeitsteuerung der Injektion. Zwar ist das Anreicherungs-volumen etwa zwanzig mal größer als die $20 \mu\text{L}$ Injektions-

volumen, jedoch muss die angereicherte Lösungsmittelphase bei Verlassen des Austauschraums der Zelle zunächst das ebenfalls mit porösem PTFE-Material gefüllte Seitenteil passieren, so dass sich Verdünnungseffekte durch Verschleppung und Rückvermischung mit reinem Lösungsmittel nicht vollständig vermeiden lassen. Das Volumen des relativ unbeeinträchtigten Kernsegments und damit der optimale Zeitpunkt der Injektion ist experimentell durch Variation zu bestimmen. Im vorliegenden Fall reduzierte sich der Kernbereich geringster Verdünnung auf etwa 60 μL bei Förderflussraten der Heptanphase von 30 bis 50 $\mu\text{L min}^{-1}$. Der Transport des Probensegments vom Austauschraum der CM-Zelle in die Probenschleife des Chromatographen nimmt unter diesen Umständen mehrere Minuten in Anspruch. Auf eine Durchführung bei schnelleren Flussgeschwindigkeiten musste aufgrund des dann für die durch manuelles Umschalten des Aufgabeeventils zu tätige Injektion zu geringen Zeitfensters verzichtet werden.

Die Versuche zeigten deutlich, dass die CM-Zelle in der verwendeten Bauausführung (vgl. Kap. 4.1.1) nur bedingt für den stopped-flow-Betrieb mit angehaltener unpolare Phase geeignet ist. Die Strömungsverteilung der unpolaren Phase über die gesamte Querschnittsfläche des Austauschkörpers bewirkt bereits im Zellmodul eine merkliche Vermischung benachbarter Lösungssegmente. Die mit porösem Material gefüllten Seitenteile bilden Mischungsräume mit etwa dem Zweifachen des Phasenvolumens im Austauschraum des Moduls. Das die Analyten transportierende Flüssigkeitssegment enthält nur noch einen schmalen Kern hoher Anreicherung. Allein die Pulsation der Schlauchpumpen lässt bereits Unterschiede im resultierenden Konzentrationsprofil entstehen, die sich in der Schwankungsbreite der Ergebnisse bemerkbar machen. Neben exakter Zeitführung in einem durchgehend computergesteuertem System lässt vor allem der Einsatz pulsationsgedämpfter Pumpen ein weiteres Absenken der erreichbaren Nachweisgrenzen erwarten. Das Konzentrations-Zeitprofil bei Durchfließen der Injektionsschleife ist jedoch nach wie vor nur abzuschätzen und muss durch Messungen überprüft werden.

Es ist zu überdenken, ob eine Veränderung der Zellgeometrie zu günstigen Voraussetzungen für den stopped-flow-Betrieb führen kann.

Am wirkungsvollsten sollte sich hier die Verringerung des Verhältnisses aus Phasenquerschnittsfläche des unpolaren Lösungsmittels und seinem Volumen im Zellmitteerteil erweisen. Die Größe der im Kontakt mit reiner Lösungsmittelphase stehenden Randbereiche des analytangericherten Volumensegments werden so minimiert. Durch eine weniger tiefe, konische oder abgerundete Ausbohrung des abflusseitigen Seitenteils ließe sich zudem eine schnellere Reduzierung des Querschnitts und eine Minimierung der Transportzeit zum Erreichen der Probenschleife erzielen.

6.2.3 Abschließende Bewertung

Die Ergebnisse der Messungen verdeutlichen die Grenzen der CM-Extraktion zur Probenvorbereitung für die HPLC. Anders als in Verbindung mit der GC kann nicht auf einen zweiten Anreicherungsschritt zurückgegriffen werden. Stärker als bei der GC-Kopplung ist man daher auf die Verbindung mit einem leistungsfähigen chromatographischen System angewiesen. Neben der weiteren Optimierung der Trennleistung Peak-Performance durch Verwendung von Gradientenverfahren bei Eluentenmischung oder Temperaturführung, ist hier vor allem die Nutzung eines

Fluoreszenzdetektors mit Wellenlängenprogrammierung zu nennen, wie er in verschiedenen Standardverfahren zur PAK-Messung Verwendung findet [19].

Trotz der gegenüber Festphasen-Extraktions-Verfahren reduzierter Lösungsmittelauswahl gelten die geschilderten Einschränkungen bezüglich der Mischbarkeit von Extrakt und Eluent auch hier. Beide Methoden sind somit prinzipiell den gleichen Begrenzungen unterworfen. Lediglich wenn die Elution der Analyten von der immobilen Sorptionsphase direkt mit Eluent durchgeführt werden kann, etwa bei Anreicherung an einer in die Probenschleife integrierten Vorsäule, kann dieses Problem umgangen werden.

CM-Extraktion und SPE stellen zwei alternative und sich ergänzende Verfahren dar. Die Vorteile der SPE, einfache Vor-Ort-Anreicherung mit Elution der Analyten im Labor sowie hohe Anreicherungs-raten am Sorbens stehen der komplett automatisierbaren Prozessführung bei Einsatz der CM-Methode gegenüber. Im Gegensatz zur SPE ist eine Trocknung des Extrakts bei der CM-Extraktion in der Regel nicht erforderlich. Auch aggressive Matrices wie konzentrierte Säuren oder Laugen stören die CM-Extraktion nicht; das Austauschmaterial wird nicht beeinträchtigt. Die Stabilität des PTFE-Materials bedingt eine hohe Lebensdauer. Störungen durch irreversible Sorptions-erscheinungen treten nicht auf. Die Verwendung zweier flüssiger Phasen bewirkt eine hohe Einsatzflexibilität der CM-Zelle, die Umstellung auf ein neues Analysenproblem lässt sich durch einfaches Austauschen des Lösungsmittels oder eine Variation der Flussraten erreichen.

6.3 Matrix- bzw. probenspezifische Parameter

Matrixbestandteile stellen bei der Analyse realer, wässriger Proben oft ein größeres Problem dar als die eigentliche Erfassung der Analyten. Viele Inhaltsstoffe natürlicher wie anthropogen beeinflusster Wässer können die Extraktion behindern oder im Falle der Mitextraktion die chromatographische Bestimmung stören.

Die Analyse von PAK wie vieler anderer schwerflüchtiger, unpolarer organischer Spurenbestandteile wird von ihrer Löslichkeit im Wasser bestimmt. Matrixbestandteile, die das Lösungsverhalten der unpolaren NOC beeinflussen, müssen auf ihre Bedeutung für den Extraktionsprozess untersucht werden. Zudem beeinflusst die Grenzflächenspannung der Probelösung ihr Verhalten im Zellmodul.

Zur Beurteilung des Einflusses von Matrixbestandteilen auf die NOC-Extraktion wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [65] wässrige PAK-Proben mit unterschiedlichen Einflussgrößen versetzt und mit dem in Kap. 6.1.2 beschriebenen System vermessen. Nach Extraktion in der CM-Zelle wurden die Analyten im gefüllten Injektor-Inlet gesammelt und nach Entfernen des Lösungsmittels durch den Split-Auslass thermisch desorbiert und gaschromatographisch bestimmt. In Tabelle 6.02 sind die verwendeten Fluss- und Temperaturdaten zusammengestellt.

Tabelle 6.02: Temperatur und Flusseinstellungen für die zur Untersuchung von Matrixeinflüssen durchgeführten Messungen

Extraktion im CM-Modul (kontinuierliche Flussbedingungen)					
Flussraten	Probelösung	5 mL min ⁻¹			
	Pentan	65 bzw. 75 µL min ⁻¹			
Gaschromatographische Bestimmung (HP 5890 series II)					
Injektionssystem	<i>Inlet-Füllung: Chromosorb G</i>				
Trägergas	Stickstoff	7 mL min ⁻¹	50 °C	Anreicherungsphase	Split-Ausgang
		14 mL min ⁻¹	50 °C	Ausblasen des Lösungsmittels	Split-Ausgang
		14 mL min ⁻¹	250 °C	Desorption	zur Säule
	Ausblaszeit	2 min			
	Anreicherungszeit	4 min			
Säule	<i>OV-1 dimethylsiloxan (crosslinked) 5m x 0.53 mm 0.265 µm</i>				
	Trägergas:	Stickstoff	14 mL min ⁻¹		
	Temperaturprogramm:	Initialbedingungen	36 °C	9 min	
		Heizrate	30 °C min ⁻¹		
		Haltebedingungen	250 °C	2.9 min	
Detektor	<i>FID</i>				
	Brenngase:	Wasserstoff	22 mL min ⁻¹		
		Luft	170 mL min ⁻¹		
	Temperatur	300 °C			

Salzgehalt, Huminsäurefracht und Tensidbestand der Probelösung wurden gezielt verändert und auf ihren Einfluss untersucht.

6.3.1 pH-Wert-Einfluss

Durch Analyse PAK-dotierter Wasserproben nach Einstellung des pH-Werts auf Werte zwischen 0,5 und 10 konnte ein Einfluss auf die Extraktion der Analyten ausgeschlossen werden. Im gesamten Bereich variierten die Signalgrößen lediglich im Rahmen des Messfehlers. Die bei Umweltproben häufig vorgenommene Ansäuerung zur Probenkonservierung stellt für die PAK-Analyse unter Verwendung der CM-Extraktion somit keine Schwierigkeit dar.

6.3.2 Einfluss des Mineralsalz-Gehalts

Ein Einfluss des Salzgehaltes auf die PAK-Extraktion konnte nicht festgestellt werden. Allerdings kam es bei zunehmendem Salzgehalt zu Adsorptionseffekten von PAK an den Wandungen von Apparatur und Probengefäß, die einen negativen Einfluss auf die Extraktion vortäuschten. Die Ausprägung dieses Effektes nahm mit steigender Wasserlöslichkeit der verwendeten PAK-Komponenten ab.

Bei der Bestimmung realer Proben sollte zumindest bei Erwartung hoher PAK-Frachten auf Aussalzen der Analyten verzichtet werden, da sonst u. U. deren Löslichkeit so weit herabgesetzt wird, dass es schon vor Kontakt der Phasen zu Verlusten durch Ablagerungen an den Wandungen kommt. Bei Beibehaltung der ursprünglichen Elektrolytkonzentration der Probe konnte derartiges nicht beobachtet werden, selbst in Urinproben konnten die PAK-Gehalte zuverlässig ermittelt werden.

6.3.3 Einfluss der Belastung mit organischen Kohlenstoffverbindungen in Form von Huminsäure

Huminstoffe aus Abbauprozessen organischen Materials sind aufgrund ihrer Struktur geeignet, polyzyklische Aromaten anzulagern und so je nach eigener Wasserlöslichkeit zur Veränderung der Mobilität von PAK in der Umwelt beizutragen. Der Zusatz löslicher Huminstoffkomponenten, der Huminsäuren, zu PAK-dotierten Wasserproben zeigte bis zu einem im Ablaufwasser von kommunalen Kläranlagen üblichen Wert keinerlei Einfluss auf die Bestimmung. Dotierte Proben realen Oberflächenwassers lieferten vergleichbare Ergebnisse.

6.3.4 Extraktionsverlauf bei unterschiedlichen Tensidgehalten der Probelösung

Anders wirkte sich die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen auf die Extraktion aus. Mit Natrium-Dodecylsulfonat (SDS, aufgrund seiner weiten Verbreitung als Beispiel-Tensid gewählt) dotierte Wasserproben unterschieden sich im Extraktionsverhalten von tensidfreien Proben. Das bei gleichbleibender Pumprate in vier Minuten Extraktionsdauer erhaltene Extraktvolumen nimmt mit steigender Tensidfracht ab. Der mit Hilfe der Szyszkowski-Gleichung [47] aus den SDS-Konzentrationen der wässrigen Lösung berechnete Verlauf der Grenzflächenspannung korreliert zunächst linear mit der Volumenabnahme. Bei Zugaben oberhalb $0,06 \text{ g L}^{-1}$ ergibt sich ein ebenfalls linearer Zusammenhang deutlich geringerer Steigung.

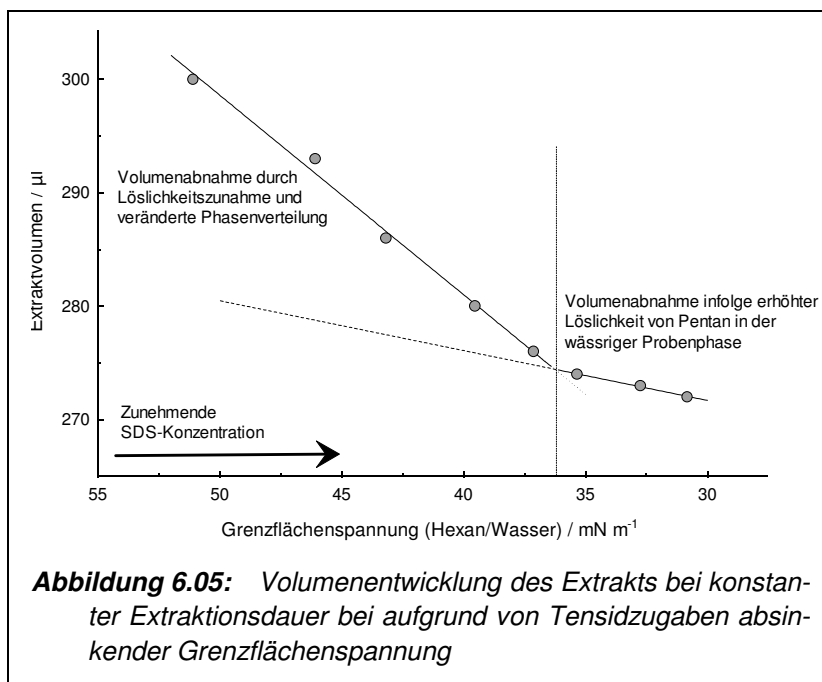
Diese Abnahme des das Zellmodul verlassenden Extraktvolumens lässt sich neben dem vermehrten Übergang von Pentan in die detergenezhaltige Wasserphase auch mit einer Erhöhung des Durchgangsdrucks des unpolaren Fluids in Folge des Eindringens der Wasserphase in zuvor der Pentanphase vorbehaltene Zellbereiche erklären. Die Herabsetzung der Grenzflächenspannung bewirkt eine Verringerung des Kapillardrucks. Bei gleichbleibendem Eingangsdruck der

wässrigen Phase bewirkt die Verringerung des Kapillardrucks ein Vordringen des polaren Mediums in schmalere Durchgänge, bis die Summe aus Kapillardruck und Ausgangsdruck der unpolaren Phase wieder dem Eingangdruck der wässrigen Probenphase entspricht (vgl. Kap. 4.1.1, Gl. 4.01). Dem unpolaren Medium bleibt ein verminderter Durchgangsquerschnitt, so dass bei gleichbleibenden Druckverhältnissen der Volumenfluss abnehmen muss (vgl. Kap. 4.1.3).

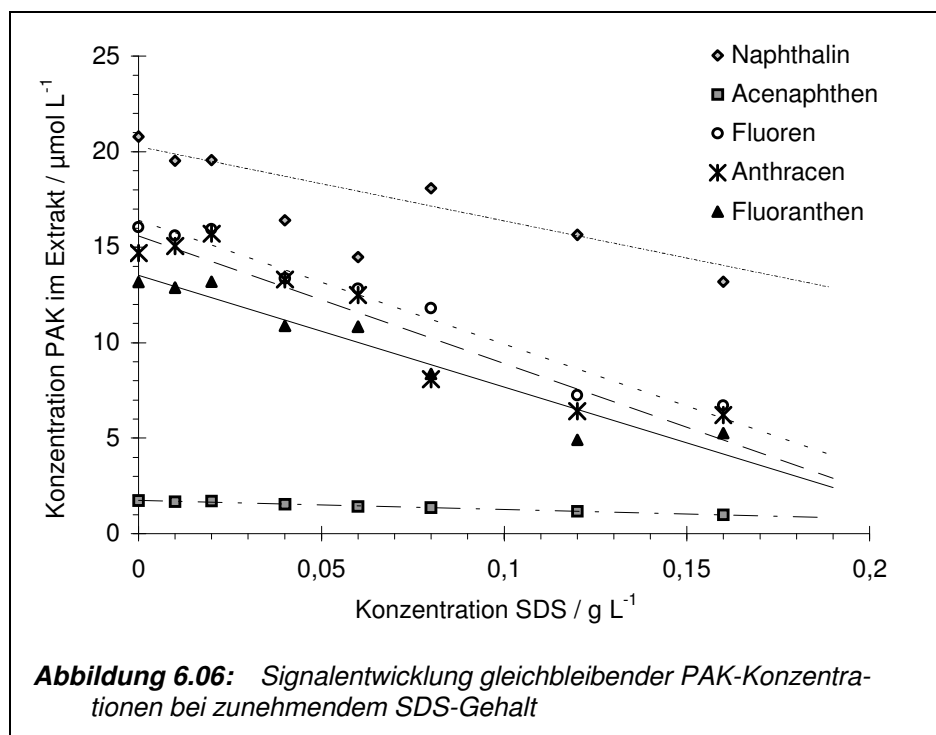
Während die Löslichkeit des Pentans in der Wasserphase mit steigendem SDS-Gehalt kontinuierlich zunimmt, macht sich der Grenzflächeneinfluss vor allem im Bereich geringer Konzentrationen bemerkbar. Mit zunehmender Oberflächenbelegung durch das Tensid sinkt die Spannungsänderung bei weiterer Konzentrationserhöhung.

Der steilere Abfall des Extraktvolumens bei SDS-Konzentrationen unter $0,06 \text{ g L}^{-1}$ zeigt den Bereich beider Einflüsse auf. Bei weiterer Tensidzugabe tritt keine weitere Phasenverschiebung mehr auf, die Spannung der weitestgehend tensidbedeckten Grenzfläche ändert sich kaum noch. Die beobachtete geringe Volumenminderung ist nunmehr vollständig auf den Abfluss von Pentan in die Wasserphase zurückzuführen.

Während die Entwicklung des Extraktvolumens im Fall der Tensidzugabe im Wesentlichen vom Grenzflächenverhalten der Lösung bestimmt wurde, fielen die PAK-Signale linear mit zunehmender SDS-Konzentration ab. Offenbar ist hier die Erhöhung der Löslichkeit in der wässrigen Phase aufgrund zunehmender Detergensgaben entscheidend. Eine Behinderung des Stofftransports durch die tensidbedeckte Grenzfläche tritt nicht auf. Die bei geringen SDS-Konzentrationen zu beobachtende positive Abweichung der Signalentwicklung, in Abbildung 6.06 aufgezeigt, weist jedoch auf einen weiteren Grenzflächeneinfluss hin. Der Eintritt der Probenphase in das Extraktionsmodul ist mit einer enormen Vergrößerung ihrer Grenzfläche verbunden, die einer erheblich höheren Anzahl Tensidmolekülen Platz bietet. Die damit verbundene Minderung der Grenzflächenspannung ist bei diesem geringen Belegungsgrad so groß, dass die Lösung im inneren



an SDS verarmt und so weniger Moleküle zur Lösungsvermittlung zur Verfügung stehen. Die extrahierte PAK-Menge ist nahezu gleich der aus tensidfreier Probe erhaltenen. Bei SDS-Konzentrationen oberhalb $0,02 \text{ g L}^{-1}$ ($0,07 \text{ mmol L}^{-1}$) sinken die PAK-Signale linear mit steigendem Tensidgehalt. Trotz Grenzflächenanreicherung verbleibt eine ausreichende Anzahl von



SDS-Molekülen in der Bulk-Phase, um eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit der PAK zu bewirken.

Laut Literaturwerten [66;67] liegt bei einem binären System von SDS und Wasser die Kritische Micell-Bildungskonzentration (KMK) bei einer Detergengkonzentration von $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (20°C), weit oberhalb der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zugaben von maximal $0,55 \text{ mmol L}^{-1}$. Dennoch lassen sich bereits in diesem Konzentrationsbereich einige Einflüsse auf den Extraktionsprozess erkennen, deren Auswirkungen sich beim Auftreten von Tensidgemischen in der Probe in nicht vorhersagbarer Weise vernetzen [66]. Synergien verschiedener Detergentien können die KMK zum Teil erheblich absenken, der Abfall der Grenzflächenspannung und ihr Minimalwert bei Erreichen des KMK verändert sich. Dennoch bleibt die Konzentrationsabhängigkeit des Messsignals der PAK erhalten, so dass eine Analyse mit GC nach CM-Extraktion auch aus tensidhaltigen Lösungen möglich ist. Die große Variationsbreite möglicher „Tensid-Cocktails“ legt hier allerdings eine Bestimmung durch Standardaddition nahe, um eine aufwendige und nur schwer überprüfbare Matrixanpassung zu vermeiden.

Trotz aller Einschränkungen kam es durch die Tensidzugabe nicht zum Zusammenbrechen der Zellextraktion. Auch bei verminderter Grenzflächenspannung erwiesen sich die Strömungsverhältnisse im Zellmodul als relativ stabil. Durch Zugabe von Detergentien lässt sich die Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung bis auf etwa 30 mN m^{-1} absenken [66]. Die Auswahl an verwendbaren unpolaren Fließphasen ist unter diesen Bedingungen stark eingeschränkt. Beispielsweise ist eine CM-Extraktion in eine Gasphase nicht mehr möglich. Die Wasserphase benetzt die PTFE-Oberfläche, dringt in die mikroporösen Zellräume vor und durchdringt die Trennmembran. Bei Pentan dagegen bleiben die energetischen Verhältnisse auch in diesem Fall noch erhalten, so dass die generelle Phasenaufteilung im Modul nicht verändert wird. Ein Betrieb des CM-Moduls bleibt möglich, solange durch Reduzierung der Flussraten auf die Minderung des

Kapillardrucks reagiert wird und der Volumenfluss der organischen Phase nicht durch die gesteigerte Löslichkeit in der wässrigen zum Erliegen kommt.

6.3.5 Säulenversuche zum Elutionsverhalten von PAK in Verbindung mit der Arbeitsgruppe Hydrogeologie der FU Berlin

Im Rahmen von Elutionsversuchen im FG Hydrogeologie der FU Berlin wurden sedimentgefüllte Glassäulen in der Deckschicht mit methanolischer Fluoren-Lösung dotiert. Zur Elution des Fluorens aus dem Sediment wurde Wasser des Auslaufs des Berliner Klärwerks „Schönerlinde“ verwendet. Das mit Huminstoffen und anderen organischen Abbauprodukten noch mäßig belastete Wasser (DOC: $14,3 \text{ mg L}^{-1}$; SAK_{254} : $26,7 \text{ m}^{-1}$) sollte anhand der Beispielsubstanz Fluoren auf sein Elutionsvermögen gegenüber PAK und weiterer organischer Umweltschadstoffe mit Adsorptionsneigung getestet werden.

Durch die Verwendung von ^{14}C -markiertem Fluoren konnte der zur Elution benötigte Zeitrahmen ermittelt werden, die durch Aktivitätsmessung gewonnenen Durchbruchdaten gaben jedoch keinen Aufschluss über mögliche Umsetzungsprozesse der Substanz während der Säulenpassage. Durch Analyse des Eluats einer mit unmarkiertem Fluoren dotierten Säule sollte der Anteil unverändert eluierten Fluorens ermittelt werden. Hierzu wurde das Eluat über 24 h gesammelt und nach Extraktion im CM-Modul gaschromatographisch untersucht.

Um die Fließbedingungen den im Boden herrschenden Verhältnissen möglichst ähnlich zu gestalten, konnten täglich nicht mehr als 90 ml Säuleneluat gewonnen werden. Für die Bestimmung des Fluoren-Gehalts resultiert hieraus die Notwendigkeit, für Mehrfachbestimmung inklusive Spül- und Einlaufphase mit maximal 90 mL Probelösung auskommen zu müssen. Ein zusätzlicher Filtrationsschritt zur Abtrennung mitgeführter Sedimentteilchen war ebenfalls zu berücksichtigen.

Die gesamte Probe wurde zunächst durch eine Nylon-Membran der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ filtriert. Probengefäß, Filter und Apparatur wurden in mehreren Schritten mit insgesamt 2 mL Aceton und 10 mL Wasser gespült, die Spüllösungen mit der Probe vereinigt und anschließend der CM-Extraktion zugeführt. Der Extrakt von jeweils 20 mL Probe wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Injektor gaschromatographisch bestimmt.

Blindwertmessungen mit Klarlauf-Wasser der gleichen Entnahme-Charge direkt und nach Durchgang durch die Sedimentsäule (Eluat der ersten Tage) ergaben keine Unterschiede. Für Fluoren sowie das als interner Standard zugesetzte Fluoranthen wurde eine Nachweisgrenze von etwa $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ermittelt. Die Bestimmungsgrenze lag bei $3 \mu\text{g}$.

Obwohl nach 11 Tagen erste Substanzspuren mittels Aktivitätsmessung nachgewiesen werden konnten, waren nach 50 Tagen erst etwa 5% der aufgebrauchten $50 \mu\text{g}$ Fluoren eluiert. Eine unveränderte Elution vorausgesetzt, entsprach die täglich eluierte Substanzmenge hierbei einem langsamen Anstieg von etwa 5 ng am 13. Tag bis 40 ng am 44. Tag. Die resultierenden Maximalkonzentrationen in der Elutionslösung von etwa 430 ng l^{-1} während der Tage der siebenten Woche lagen hiermit noch immer unter der Nachweisgrenze.

Um dennoch eine Fluorenbestimmung durchführen zu können, wurden die Eluatreste der achten Woche vereinigt und der Extrakt von 100 mL Probe aufgefangen. Die so gewonnenen etwa 400 μL Pentanfraktion wurden im Stickstoffstrom auf 100 μL eingengt und im Organischen Geochemielabor des Fachbereichs Geowissenschaften der FU Berlin mittels eines empfindlicheren Gaschromatographen mit massenspektrometrischer Detektion vermessen.

Das für die Messung verwendete Gerät (HP 6850 der Fa. Agilent) war mit einer Kapillarsäule des Typs DBXLB mit einer Länge von 60 m ausgestattet. Die Injektortemperatur betrug 280 °C, die des Detektors 310 °C. Der Säulendefluss wurde von anfangs 120 °C mit 44 °Cmin⁻¹ auf zunächst 300 °C und nach 1 min Haltezeit mit 0,8 °Cmin⁻¹ weiter auf 310 °C aufgeheizt. Weitere 15 min Haltezeit komplettierten das Messprogramm. Das Injektionsvolumen betrug 1 μL .

Die Fluorenkonzentration im Eluat der sechsten Woche konnte so auf einen mittleren Wert von 11,9 ng L⁻¹ bestimmt werden. Im Vergleich mit der aus der Analyse des Eluats der mit ¹⁴C-markierter Substanz dotierten Säule nach klassischer Extraktion erhaltenen Konzentration von 10,2 ng L⁻¹ zeigte sich eine gute Übereinstimmung. Nach dreimaliger Extraktion von 254 mL Eluat mit je 30 mL Dichlormethan waren hier die vereinigten Extraktfraktionen im Stickstoffstrom auf 100 μL eingengt und anschließend ebenfalls mittels GC-MS im Scan- sowie im SIM-Modus vermessen worden. Beide Extrakte wiesen Phthalate und Alkane auf, verschiedene Ester und Weichmacher waren ebenso wie einige mögliche Metaboliten vor allem im CM-Extrakt zu finden. Die direkten Fluorenmetabolite, Flourenol und Fluorenol konnten jedoch in keiner der Proben nachgewiesen werden [68].

Die Fluorenkonzentration im Eluat beider Säulen lag deutlich unter der nach der Aktivitätsmessung erwarteten. Die Abwesenheit direkter Metaboliten lässt vermuten, dass erst nach weitergehender Umsetzung eine merkliche Mobilitätserhöhung der markierten Substanz zu verzeichnen ist. Beides, Elution und Abbau, war nur in geringem Umfang zu verzeichnen. Bei Abbruch des Säulenlaufs nach 97 Tagen waren erst 25% der markierten Substanz eluiert worden. Die Aktivitätsmessung des segmentierten Säulenmaterials bestätigte die hohe Affinität des Fluorens zum verwendeten Sediment, der Großteil des Materials wurde noch immer im ersten Drittel der Säulenfüllung ausgemacht [68].

6.4 Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass die CM-Methode mit geringem Aufwand für die Probenvorbereitung für GC und HPLC einsetzbar ist. Besonders die GC-Anwendung bietet ein hohes Potential für Bestimmung von VOC aus wässrigen Proben. Die bei anderen flüssig-Extraktionsverfahren notwendigen Lösungsmittel-Reduzierungs- und Trocknungsschritte entfallen. Die von der CM-Extraktion gelieferten Injektionsvolumina sind mit Hilfe der Lösungsmittelerlemierung im Injektor auf ein der GC verträgliches Maß reduzierbar und bei Verwendung eines modernen, zur Large-Volume-Injektion fähigen GC in einem vollständig automatisierten Betrieb realisierbar. Die im Rahmen der CM-Extraktion erzielten Extrakt-Flussraten erlauben die direkte Überführung in den Injektor.

Zeitaufwand und Probenvolumen limitieren die Nachweisgrenze. Wie bei der SPME wird die gesamte extrahierte Analytmenge eingesetzt. Anders als bei der SPME ist der benötigte Zeitraum der Extraktion von den Analyten unabhängig. Merkliche Diffusionswege entfallen. Das zu extrahierende Volumen bestimmt die Dauer. Eine vollständige Extraktion der Analyten ist nicht erforderlich, solange die Fließrate der Probelösung konstant gehalten wird. Für die untersuchten PAK war allerdings bis zum schnellsten technisch erreichbaren Probenfluss von 15 mL min^{-1} keine Einbuße der Extraktionseffektivität festzustellen. Die Extraktion derart unpolarer Substanzen erfolgte bis auf die tensidhaltigen Proben zu nahezu 100%.

Im Falle der Verbindung mit der HPLC zeigten sich vergleichbare Begrenzungen wie bei anderen Extraktionsverfahren. Der Einsatz unpolarer Probenlösungsmittel limitiert das Injektionsvolumen. Mangelnde Mischbarkeit von Eluent und Probenextrakt führt zu Störpeaks und Unregelmäßigkeiten. Wenngleich mit der CM-Methode bei einfacher Extraktion relativ hohe Anreicherungsraten (hier bis 1 : 350) erreichbar sind, ist auf eine weitere Einengung des Lösungsmittels wie bei anderen flüssig-flüssig-Extraktionsmethoden zu verzichten.

Bessere Ergebnisse ließen sich vielleicht mit einem für den Einsatz im stopped-flow-Betrieb optimierten Zellmodul erreichen. Wie bei der SPE ließen sich die Analyten großer Probenvolumina auf geringem Raum anreichern, anstatt nachfolgender Elution mit einem geeigneten Lösungsmittel wird die unpolare Phase in Bewegung gesetzt und die Probe in die Injektionsschleife befördert. Der großen Auswahl unterschiedlicher Sorbentien bei der SPE stehen die einfachere Automatisierung und der Wegfall von Reinigungsschritten bei der CM-Extraktion gegenüber.

Die relativ weitgehende Unempfindlichkeit der CM-Extraktion gegenüber Matrixeinflüssen erlaubt in weiten Bereichen die Bestimmung anhand externer Kalibrationsgerade, lediglich in Anwesenheit von Detergentien ist ein Standardadditionsverfahren notwendig. Eine Matrixanpassung oder rechnerische Korrektur der erhaltenen Ergebnisse ist aufgrund der Vielzahl möglicher Tensidvariationen nicht sinnvoll.