

## 7 Bestimmung extrahierbarer organischer Halogenverbindungen mit Hilfe der CM-Methode

Die aus Summenparametern zu erhaltenden Informationen sind situationsbedingt nur unter einigen Einschränkungen verwendbar. So ist die gemeinsame Erfassung nur dann sinnvoll, wenn von einer vergleichbaren Relevanz der bestimmten Substanzen ausgegangen werden kann. Im Falle der organisch gebundenen Halogene ging man lange Zeit davon aus, dass Vertreter dieser Stoffgruppe fast ausschließlich anthropogenen Ursprungs seien und eine hohe Persistenz besäßen. Auch ging man von einem nur geringen Anteil Brom- und Iodverbindungen aus, so dass eine gemeinsame Erfassung als Chlor-Äquivalent sinnvoll erschien. Neuere Untersuchungen belegen nun nicht nur das Vorhandensein natürlicher Chlor-, Brom- und Iodverbindungen sondern auch mikrobielle Abbau-mechanismen [69].

Es scheint also notwendig, der Einschätzung der Aussagekraft der adsorbierbaren und Extrahierbaren Organischen Halogenverbindungen (EOX) etwas Beachtung zu schenken.

Zur Bestimmung des EOX-Parameters nach DIN 38 409 [21] wird die Probe zunächst mit einem definierten Volumen eines n-Alkans, in der Regel Pentan, Hexan oder Heptan, extrahiert. Der Extrakt wird verbrannt und die Verbrennungsgase durch eine Absorptionslösung geleitet, wo die EOX-Halogene, Chlor, Brom und Iod, als Halogenide aufgefangen werden. Durch anschließende Leitwertmessung der Absorberlösung wird der Halogengehalt bestimmt und als Chloräquivalent ausgegeben.

Als erster Schritt einer differenzierteren Betrachtung organischer Halogenverbindungen könnte eine getrennte Erfassung der Chlor-, Brom- und Iod-Anteile hilfreich sein, wie sie im Fall der Adsorbierbaren Organischen Halogenverbindungen (AOX) bereits Eingang in normative Bestimmungsmethoden gefunden hat [70]. Anders als bei der Bestimmung als Chlor-Äquivalent werden hierfür die in der Absorberlösung aufgefangenen Halogenid-Ionen vor der coulometrischen Messung über ein ionenchromatographisches System getrennt. Wie bei der EOX-Bestimmung werden auch hier Summenwerte erhalten. Trotz Differenzierung in Chlor-, Brom- und Iodanteil bleibt eine Aussage über die Anzahl und Art der extrahierten Verbindungen unmöglich.

Aus der Verwendung der Ionenchromatographie (IC) ergeben sich gegenüber der herkömmlichen coulometrischen Bestimmung nicht nur Vorteile. Nicht nur die durch die vorherige Auftrennung notwendigerweise geringeren Substanzmengen, auch der für die Chromatographie benötigte Eluent führt zu Empfindlichkeitseinbußen gegenüber der Leitwertmessung in einer bis auf die Analyten nahezu ionenfreien Lösung.

Um diese Einbußen auszugleichen, muss die der Verbrennung zugeführte Extraktmenge erhöht werden. Die Störungen durch mitgeführte Kontaminationen nehmen zu. Obwohl sich auch im Chromatogramm diese Störungen als höhere Grundlinienschwankung bemerkbar machen, erhält man gegenüber der summarischen Coulometrie eine erhöhte Sicherheit der Aussage.

Fehlmessungen aufgrund miterfasster Sulfit/Sulfat- oder Nitrit/Nitrat-Anteile in der Absorberlösung können ausgeschlossen werden.

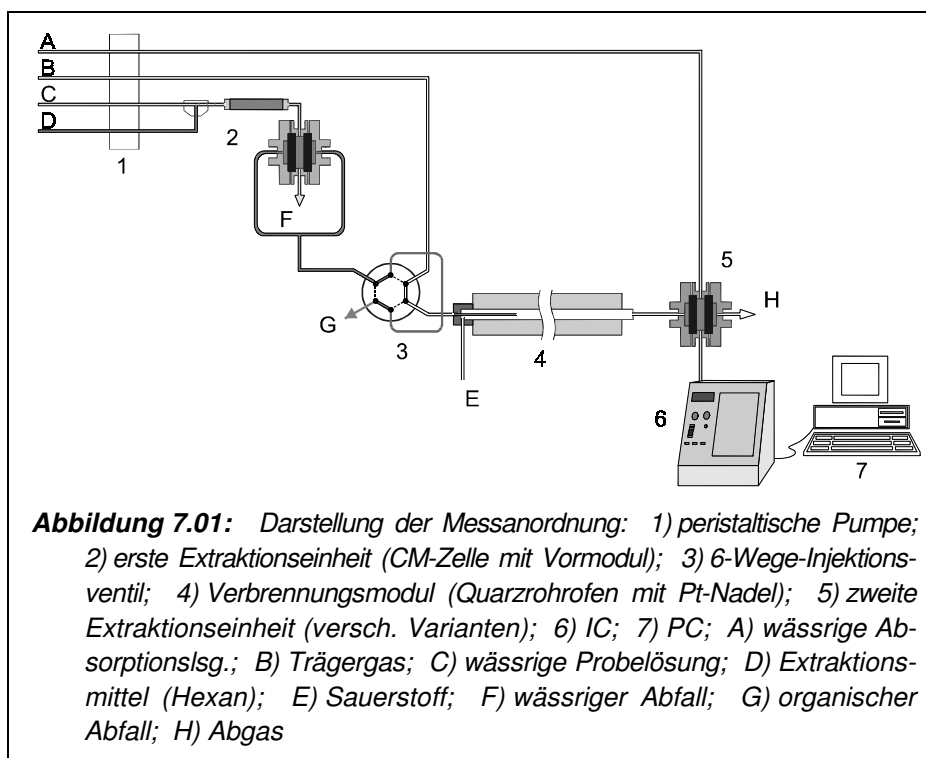
## 7.1 Aufbau und Prozessablauf im Fließsystem

Der Analyseprozess lässt sich in vier Teilschritte untergliedern. Nach dem anfänglichen ersten Extraktionsschritt zur Anreicherung der organischen Halogenverbindungen aus der wässrigen Probe in ein organisches Lösungsmittel folgt die Verbrennung des Extraktes im Sauerstoffstrom. Mit dem Auffangen der Halogenanteile in der wässrigen Absorberlösung bildet der zweite Extraktionsprozess den dritten Analyseschritt. Die ionenchromatographische Bestimmung der Halogenid-Gehalte bildet den abschließenden vierten Schritt der Analyse.

Zur Integration dieser Schritte in ein zusammenhängendes Fließsystem wurden für Verbrennung und chromatographische Trennung handelsübliche Komponenten gewählt und über Extraktionsmodule nach dem CM-Prinzip verbunden.

### 7.1.1 Der Aufbau des Messsystems

Abbildung 7.01 zeigt den kompletten Aufbau des zur EOX-Differenzierung erstellten Systems. Die wässrige Probelösung strömte kontinuierlich durch die erste Extraktionseinheit. Die ebenfalls kontinuierlich fließende Hexanphase wurde nach Passage des Extraktionsmoduls in die Probenschleife eines Sechs-Wege-Ventils geleitet und konnte jederzeit in den Trägergasstrom



injiziert werden. Die Extraktion der organischen Halogenverbindungen verlief so völlig unabhängig vom Folgesystem und konnte einzeln optimiert werden. Der injizierte Extrakt wurde mit dem Trägergas in die durch die Platinkanüle in das erhitzte Quarzrohr transportiert, wo er im umgebenden Sauerstoffstrom verbrannte (s. Abb. 7.01). Die Verbrennungsgase durchströmten direkt nach dem

Verlassen des Ofens ein Reservoir mit konzentrierter Schwefelsäure und wurden im Anschluss in die Absorptionseinheit geleitet. Hieraus ergaben sich entscheidende Einschränkungen in der Prozessführung. Absorptionseinheit und Flussparameter der Verbrennung mussten exakt aufeinander ausgerichtet werden und limitierten sich gegenseitig. Obwohl die rückstandsfreie Verbrennung im Vorversuch nur bei relativ geringen Strömen stabil verlief, stellen die ermittelten Gasflussraten von etwa  $200 \text{ mL min}^{-1}$  für eine „normal“ dimensionierte CM-Zelle eine hohe Belastung für die mikroporöse Trennmembran dar. Druckstöße während und besonders zu Beginn der Verbrennung waren nicht völlig zu vermeiden. Bei jeder Änderung der Absorptionseinheit musste auch der Sauerstoffstrom neu eingestellt werden.

Die Kopplung mit der Ionenchromatographie erfolgte über deren Probenschleife und war somit unabhängig.

## 7.2 Optimierung der einzelnen Prozessschritte

Die einzelnen Komponenten wurden zunächst auf ihre Limitierungen untersucht.

### 7.2.1 Die ionenchromatographische Trennung

Der eingesetzte Ionenchromatograph 690.0030 der Fa. Metrohm war mit einer Anionensäule des Typs PRP – X 100 ausgestattet. Der Hersteller gibt zu dieser Säule mehrere Trennbeispiele unter Verwendung verschiedener, auf organischen Säuren basierender Eluenten an. Zwei von ihnen, ein Salicylsäure- und ein Phthalsäure-Eluent, erschienen geeignet.

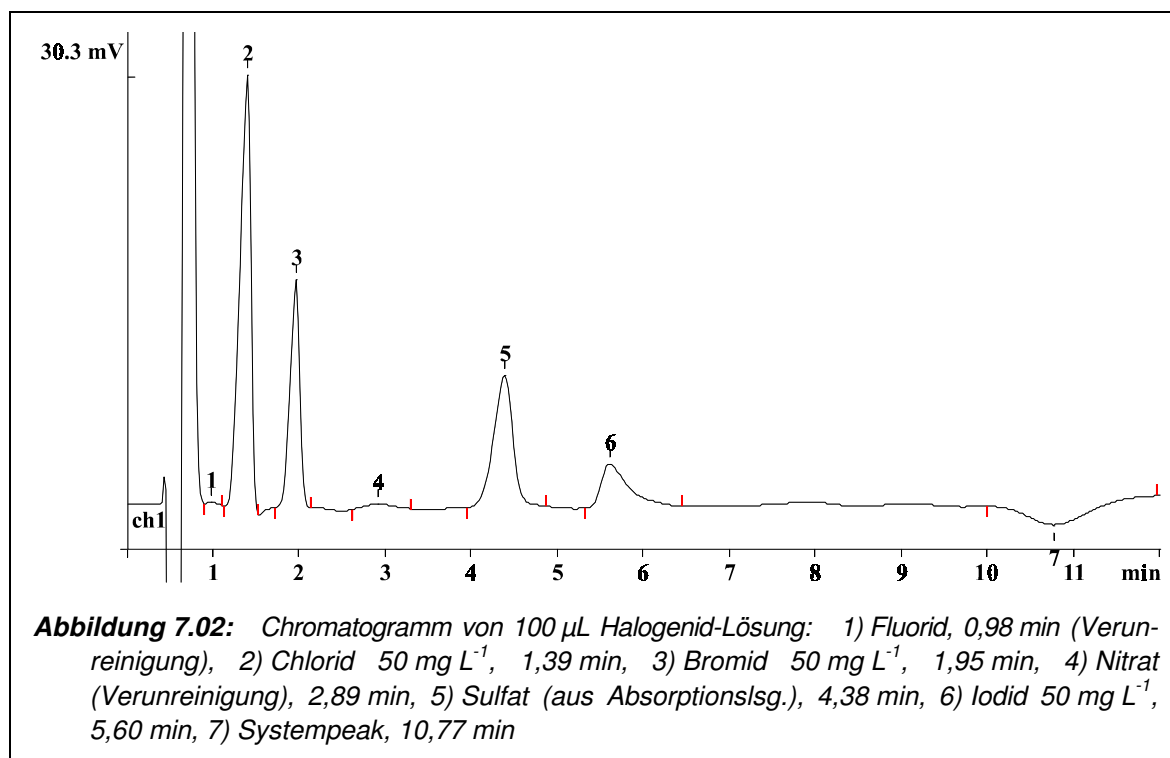
Der Salicylsäure-Eluent ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ , 10% Methanol,  $\text{pH} = 5,0$ ) erreicht die Trennung der zu bestimmenden EOX-Halogenide, Chlorid, Bromid und Iodid, bei einer Fließrate von  $2 \text{ mL min}^{-1}$  innerhalb von ca. 4 min, Thiocyanat und Sulfat werden bis zur 9. Minute erfasst. Allerdings führen Nitrat und Nitrit zu Störungen und die Sauerstoffempfindlichkeit des Eluenten verkompliziert seine Handhabung.

Für die Verwendung eines stabileren Phthalsäure-basierten Eluenten musste dagegen die Erfassbarkeit von Iodid überprüft werden, die übrigen Halogenide sowie Nitrat, Nitrit und Sulfat werden laut Beispielchromatogramm innerhalb 14 min aufgetrennt und detektiert.

Versuche mit dem aus  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  Phthalsäure in wässriger Lösung mit 10%igem Acetonzusatz bestehenden und mit Natronlauge auf  $\text{pH} 5,0$  eingestellten Eluenten ergaben für Iodid eine Retentionszeit von 12,8 min. Dies bedeutet eine Überschneidung mit dem Systempeak bei 13 min, so dass eine Anpassung des Eluenten erforderlich wurde.

Mit Verringerung des Acetongehalts nahm die Elutionskraft des Eluenten zu, die Retentionszeiten der Analyten verkürzten sich. Auch der Systempeak, ein breiter Negativpeak verschob sich geringfügig zu kürzeren Zeiten. Die Elution von Iodid und Sulfat wurde deutlich verkürzt.

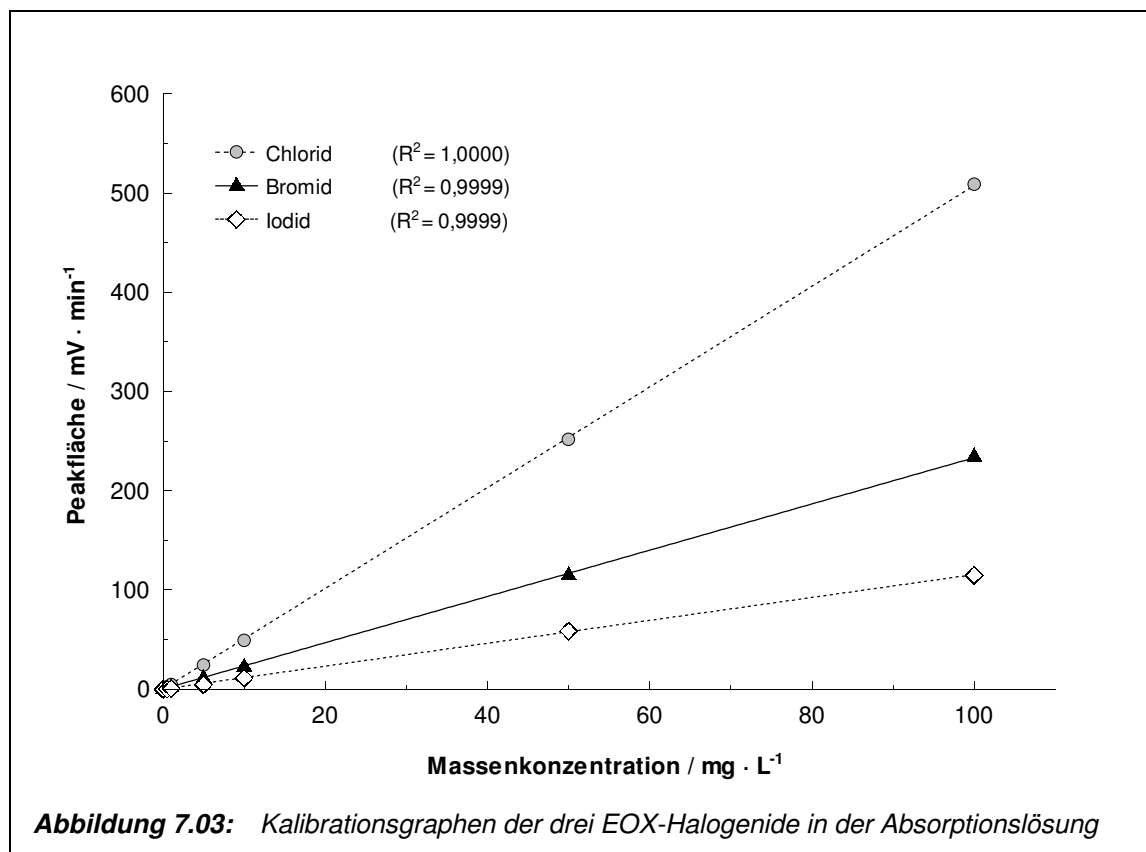
Die Retentionszeit aller Analyten verkürzte sich mit steigender Konzentration der Phthalsäure. Auch eine Zunahme des pH-Werts wirkte sich in gleicher Weise aus. In beiden Fällen erhöhte sich das Angebot an Phthalat- bzw. Hydrogenphthalationen, eine schnellere Ablösung der Analyten von der stationären Phase war die Folge, die sich prozentual schwächer auf die Elution der zweifach geladenen Sulfat-Ionen auswirkt.



Eine Konzentrationserhöhung der Phthalsäure auf  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  bei einem Acetongehalt von 13 Vol% und einem pH-Wert von 5,0 lieferte bei einer Dauer von 12 min inklusive Systempeak das beste Ergebnis. Für die folgenden Messungen wurde diese Eluentenzusammensetzung beibehalten. Die separate Bestimmung von Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfit, Sulfat und Iodid war hiermit möglich. In *Abbildung 7.02* ist ein unter den beschriebenen Bedingungen aufgezeichnetes Chromatogramm der drei interessierenden Halogenide in der für den Großteil der Messungen verwendeten Hydrazinsulfat-Lösung wiedergegeben. Trotz des merklichen Tailings des Iodid-Peaks ergibt die Flächenauswertung zuverlässig eine lineare Korrelation zur eingesetzten Konzentration.

Das Injektionsvolumen betrug  $100 \mu\text{L}$ . Die Eluentenflussrate wurde durchgehend bei  $2 \text{ mL min}^{-1}$  gehalten, das chromatographische System war auf  $20^\circ\text{C}$  temperiert. Der Grundleitwert des Eluenten lag bei ca.  $180 \mu\text{S}$ . Zur Auswertung wurde das vom Hersteller vertriebene PC-Programm IC-Metrodata, Version 1.44 eingesetzt.

Die Kalibrationsgraphen der ionenchromatographischen Bestimmung von Chlorid, Bromid und Iodid sind in *Abbildung 7.03* dargestellt.

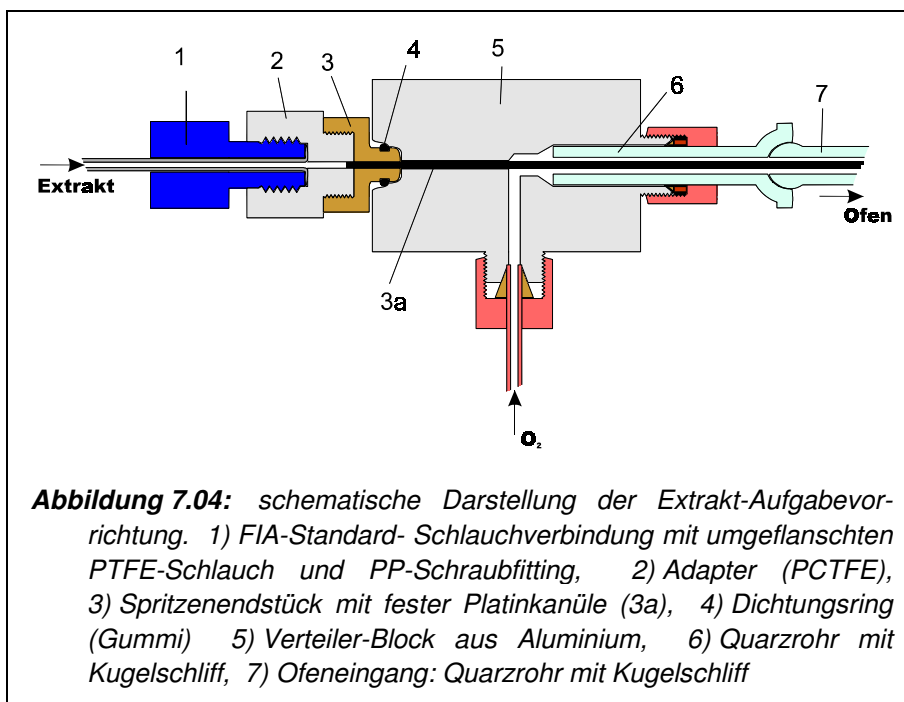


## 7.2.2 Der Verbrennungsprozess

### 7.2.2.1 Aufbau und Flussführung im EOX-Modul

Das EOX-Modul der Fa. Haberkorn & Braun bestand aus einem mit einem mehrfach gewundenen Quarzrohr versehenen, elektrisch beheizten Ofen (Heraeus Instruments), einer Gasflussregelungseinheit zur Sauerstoffdosierung (Ströhlein) und der Spritzenhalterung zur Extraktzugabe mit integrierter Sauerstoffeinleitung. Ein elektronisch gesteuerter Schraubenmotor sorgte für die gleichmäßige Entleerung der vorgesehenen Mikroliterspritze mit Platinkanüle. Für die Einleitung 200  $\mu\text{L}$  organischen Extrakts benötigte diese Aufgabeeinheit 265 s, das entspricht einer Fließgeschwindigkeit des Extrakts von 45  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Für den Fließbetrieb wurde anstatt der Spritze ein PTFE-Schlauch mit 0,5 mm Innendurchmesser an die Aufgabeeinheit gekoppelt. Hierzu wurde ein handelsübliches Schraubfitting für PTFE-Schlauchverbindungen aus Polypropylen (PP) über einen speziell angefertigten Adapter aus PCTFE mit einem metallenen Spritzenendstück mit Gummidichtung gekoppelt, das in üblicher Weise an die Einlassöffnung des Verbrennungsofens angefügt werden konnte. Der Probenextrakt wurde mit Hilfe eines 6-Wege-Aufgabeeventils in einen kontinuierlich fließenden Trägergasstrom injiziert und so zum Ofen gefördert. Eine peristaltische Pumpe sorgte für einen, der Zuspitzung vergleichbaren Fluss des Extraktes. Eine gewisse Pulsationsdämpfung wurde durch Verwendung einer extrem langen Zuleitung erreicht. In Abbildung 7.04 ist die Aufgabeeinheit zur kontinuierlichen Extraktzuführung schematisch dargestellt.

Die Platinkanüle von 13 cm Länge reichte 5 cm tief in den auf 1000 °C erhitzten Ofen, um so die vollständige Verbrennung zu ermöglichen. Das äußere Ende war mit dem metallenen Spritzenkopf verbunden, der Adapter aus hitzebeständigem Fluor-Chlor-Polymer bildete die Verbindung zum PTFE-Schlauch. Trotz der relativ niedrigen Erweichungstemperatur des PTFE konnte so die dauerhafte Stabilität der Verbindung gewährleistet werden.



In einem ersten Aufbau wurde eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure direkt hinter die Auslassöffnung des Quarzrohres geschaltet, um die Verbrennungsgase zu trocknen. Das die Flasche verlassende Gas wurde durch einen PTFE-Schlauch (ID 0,8 mm) zur Absorptionseinheit geleitet.

Zur Einstellung der Verbrennungsparameter wurde reines Hexan der Verbrennung im EOX-Modul zugeführt. Für Extraktzuleitungsgeschwindigkeiten zwischen 25 und 152  $\mu\text{L min}^{-1}$  wurde der Sauerstoffzufluss bis zum Erreichen einer rückstandsfreien Verbrennung variiert. Die Flusseinstellung über das Nadelventil am EOX-Modul wurde am heißen System vorgenommen, der Fluss des erkalteten Gasstroms wurde am Ausgang des Absorbermoduls gemessen.

Es zeigte sich, dass nur für Extraktflussgeschwindigkeiten unterhalb ca. 40  $\mu\text{L min}^{-1}$  eine rußfreie Verbrennung zu erhalten ist. Für Sauerstoffflüsse von etwa 150 bis 230  $\text{mg L}^{-1}$  konnte bei 25 und 38  $\mu\text{g L}^{-1}$  Extraktfluss eine stabile, rückstandsfreie Verbrennung erreicht werden. Bei niedrigeren, aber auch bei höheren Sauerstoffströmen traten ruß- oder teerartige Ablagerungen im System auf.

Für die folgenden Versuche wurde ein Fluss von 38  $\mu\text{L min}^{-1}$  für die Extraktzufuhr und eine Sauerstoffflußrate von 200  $\text{mL min}^{-1}$  gewählt. Die Volumenzunahme bei Einsetzen der Verbrennung bewirkte unter diesen Flussbedingungen eine Beschleunigung des Abgasstroms um etwa 40%. Trotz dieses verhältnismäßig geringen Volumenzuwachses führte ein Flusswiderstand in der Abgasführung leicht zu einem Rückstau der Gase im Verbrennungsraum, was zum Austritt von Gas an den Verbindungselementen, vor allem aber zu einer Minderung der druckabhängigen Sauerstoffzufuhr führte. Die Folge war eine unvollständige Verbrennung des Extraktes und die Verschmutzung des Systems durch Ablagerung von ruß- und teerartigen Rückständen. Die mit der Trocknung des Gasstroms verbundene Volumenreduzierung erreichte lediglich eine Abmilderung, keine Aufhebung

dieses Effektes. Um einen solchen Rückstau zu vermeiden, musste die Ableitung der Gasphase ohne merkliche Engpässe in der Gasführung erfolgen, was bei der Ausführung der Absorptionsmodule zu berücksichtigen war.

### 7.2.2.2 Verbrennung und Wiederfindung

Nach Einstellung der Flussparameter anhand der Verbrennung von reinem Lösungsmittel wurden mit verschiedenen HOV dotierte Hexan-Lösungen im Sauerstoffstrom verbrannt. Eine Auflistung der eingesetzten Beispielsubstanzen ist in Tabelle 7.01 wiedergegeben.

**Tabelle 7.01:** Übersicht über die während der halogendifferenzierenden EOX-Bestimmung eingesetzten Beispielsubstanzen

Verbindung Name	Summenformel	Massenanteil Halogen in %	Löslichkeit in Wasser in mg l <sup>-1</sup>	Wiederfindung in %
<b>Chlorverbindungen</b>				
o-Chlorphenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	27,6	29000 <sup>2</sup>	100
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	31,5	460 <sup>2</sup>	100
Pentachlorphenol <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> OH	66,6	19 <sup>2</sup>	100
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	83,6	19910 <sup>3</sup>	100
Trichlormethan	CHCl <sub>3</sub>	89,2	14353 <sup>3</sup>	100
<b>Bromverbindungen</b>				
m-Bromphenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrOH	46,2	schwer löslich <sup>4</sup>	100
Brombenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50,9	443 <sup>5</sup>	100
Tribrommethan	CHBr <sub>3</sub>	94,8	3182 <sup>3</sup>	100
<b>Iodverbindungen</b>				
Iodosobenzoesäure	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>3</sub>	51,2	schwer löslich <sup>4</sup>	90
Iodbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	62,2	346 <sup>3</sup>	85
Triiodmethan	CHI <sub>3</sub>	96,7	100 <sup>3</sup>	95

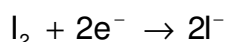
1) Kalibriersubstanz nach DIN 38 409 [21]; <sup>2</sup>) [71]; <sup>3</sup>) [72]; <sup>4</sup>) [73]; <sup>5</sup>) [74]

Die Zufuhr der Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an HOV ergaben keinerlei erkennbare Störungen oder sichtbare Rückstände bei der Verbrennung verschiedener Volumina zwischen 75 und 525 µL. Ein mit drei Milliliter tridestilliertem Wasser gefüllter 5 ml-Messzylinder als improvisierte Mikrowaschflasche bildete die Absorptionseinheit. Der an den Auslass des Säure-

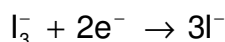
reservoirs angeschlossene PTFE-Schlauch wurde tief in den gefüllten Zylinder eingetaucht, so dass der Gasstrom durch die Flüssigkeit perlte.

Die geringe Kontaktzeit des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit reichte auch im Falle hoher Konzentrationen aus, Chlor- und Bromanteile sicher und vollständig in die Lösung zu überführen. Das Messsignal ergab sowohl bei Konzentrations-, als auch bei Volumenänderung eine lineare Korrelation. Lediglich der Gesamtgehalt an eingesetztem Halogen spielte eine Rolle. Auch das Iodid-Signal, das beim Vermessen der Flüssigkeit im IC erhalten wurde, zeigte eine lineare Abhängigkeit zur eingesetzten Menge an iodorganischer Verbindung. Die Wiederfindung lag hier jedoch unter derjenigen der anderen Halogene. Bei Einsatz aromatischer Ausgangsverbindungen nahm das Iodid-Signal stärker ab, auch die Schwankungsbreite der Werte stieg stark an.

Während also bei der Verbrennung von Chlor- und Bromverbindungen zuverlässig und ohne Unterschied der Ausgangsverbindung die Halogenwasserstoffverbindung gebildet wurde, ließen sich bei den untersuchten Iodverbindungen nur die aliphatischen Verbindungen zuverlässig nachweisen. Bei dem ebenfalls als Modellsubstanz eingesetzten Iodbenzol blieb das erhaltene Messsignal unter dem erwarteten Wert und wies zudem eine hohe Schwankungsbreite auf. Da das Redoxverhalten von Iod den Verdacht einer unvollständigen Iodwasserstoffbildung nahe legte [75;76], wurde ein geeignetes Reduktionsmittel als Zusatz für die Absorptionslösung gesucht. Aufgrund des benötigten Reduktionspotentials für die Reduktion von Iod zu Iodid



von 0,5355 V bzw. 0,536 V für die Reduktion des Triiodidions



sollten u.a. Sulfit/Sulfat, eine alkalische Wasserstoffperoxid-Lösung oder eine wässrige Hydrazin-Lösung geeignet sein.

In der Praxis erwies sich der Einsatz einer frisch angesetzten Sulfit-Lösung als wirkungslos. Eine Verbesserung des Iod-Nachweises konnte weder bezüglich der Wiederfindung noch der Reproduzierbarkeit erzielt werden. Der Zusatz von Wasserstoffperoxid führte dagegen bereits in geringen Mengen zu empfindlichen Störungen der Basislinie des Ionenchromatographen, die eine Messung vollständig unmöglich machten.

Der Einsatz der Hydrazinhydroxid-Lösung als Absorptionslösung führte zwar zum Anstieg des Iodid-Signals, der hohe pH-Wert der Absorptionslösung erzeugte jedoch auch ein sehr starkes, breites Signal nach etwa 20 min. Um ein Abklingen dieses Signals zu gewährleisten, konnte die Folgemessung erst mindestens 40 Minuten später gestartet werden. Die Störungen in der Basislinie stiegen stark an. Eine Verringerung des störenden Hydroxidionen-Einflusses ließ sich durch die Verwendung von Hydrazinsulfat erreichen. Der positive Einfluss auf die Iodid-Detektion blieb erhalten, Störungen durch das Sulfat-Signal traten nicht auf.



Für den weiteren Verlauf wurde eine täglich frisch angesetzte Hydrazinsulfat-Lösung der Konzentration 2 mmol/l als Absorptionslösung eingesetzt.

Die Ermittlung der Verbrennungsparameter erwies sich als relativ aufwendig, da die mit dem Wechsel der Absorptionseinheit verbundenen Änderungen des Durchgangwiderstandes unterschiedliche Druck- und somit auch Zuführungsanforderungen zur Folge hatten. Das Auftreten einer Rußablagerung in einer als Absorber verwendeten CM-Zelle war nur schwer zu kontrollieren.

### 7.2.3 Die Extraktionen

Die an die Extraktionen im Rahmen der EOX-Bestimmung gestellten Bedingungen unterscheiden sich stark. Während der erste Extraktionsschritt zur Anreicherung der Halogenorganischen Verbindungen (HOV) aus der Wasserphase eine große Anzahl unterschiedlicher, im einzelnen nicht näher bekannter Substanzen möglichst vollständig in ein kleines Volumen organischer Phase überführen soll, dient der zweite Extraktionsschritt dem Auffangen der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Halogenwasserstoffe. Eine vollständige Extraktion ist nicht notwendig, vielmehr ist eine möglichst hohe Anreicherung in der wässrigen Absorberlösung zu erreichen.

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt behandelten PAK umfasst die Stoffgruppe der HOV Substanzen höchst unterschiedlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften. Auch höher polare Verbindungen sollten nach Möglichkeit restlos in die organische Phase überführt werden, um einen Eindruck von der Belastung der Probe mit Halogenorganischen Verbindungen zu vermitteln. Für eine vollständige Entfernung aus der Wasserphase ist eine höhere Kontaktzeit vorzusehen, da eine deutlich höhere Anzahl von Gleichgewichtseinstellungen benötigt wird.

Im zweiten Extraktionsschritt war lediglich eine begrenzte Anzahl klar definierter Substanzen mit relativ ähnlichen Eigenschaften in die Absorberlösung zu überführen. Auf Vollständigkeit der Extraktion musste nicht geachtet werden. Dagegen waren die Fließbedingungen der gasförmigen Rohphase in einem engen Rahmen vorgegeben. Die bei Einbringen der flüssigen Extraktphase in den Verbrennungsofen und einsetzender Verbrennung auftretende Druckerhöhung durfte im Extraktionsmodul nicht zu einem Rückstau des Gasstroms führen, um die druckgesteuerte Sauerstoffzuführung nicht zu behindern und die Vollständigkeit der Verbrennung zu gefährden. Um eine hohe Anreicherung zu erreichen, sollte das Volumen an Absorberlösung gering gehalten werden, wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption gewährleistet bleiben muss und Sättigungseffekte auszuschließen sind.

#### 7.2.3.1 Der erste Extraktionsschritt

Die mit einigen halogenorganischen Verbindungen dotierte Wasserprobe wurde in der CM-Zelle extrahiert. Als Extraktionsmittel wurde Hexan eingesetzt. Neben dem St. Petersburger PTFE-Blockmaterial (Poren bis 250 µm) wurden auch das Block-Material der Fa. Bohlender sowie die PTFE-Späne der Fa. Semadeni (Füllmenge: 630 mg) als Austauschkörper verwendet. Auch eine Variante mit vorgeschaltetem zusätzlichem Austauschkörper wurde getestet.

Der Extrakt wurde direkt nach Verlassen des Zell-Moduls durch die Injektionsschleife des 6-Wege-Ventils geleitet. Der Extrakt wurde in den auf eine Geschwindigkeit von  $38 \mu\text{L min}^{-1}$  eingestellten Argonstrom injiziert und verbrannt.

Bei gleichbleibend niedriger Hexanflussrate von  $25 \mu\text{L min}^{-1}$  wurde die Probenflussrate variiert und die Effektivität der Extraktion ermittelt. Die Ergebnisse der Flussratenvariation sind in Abbildung 7.05 zusammengestellt.

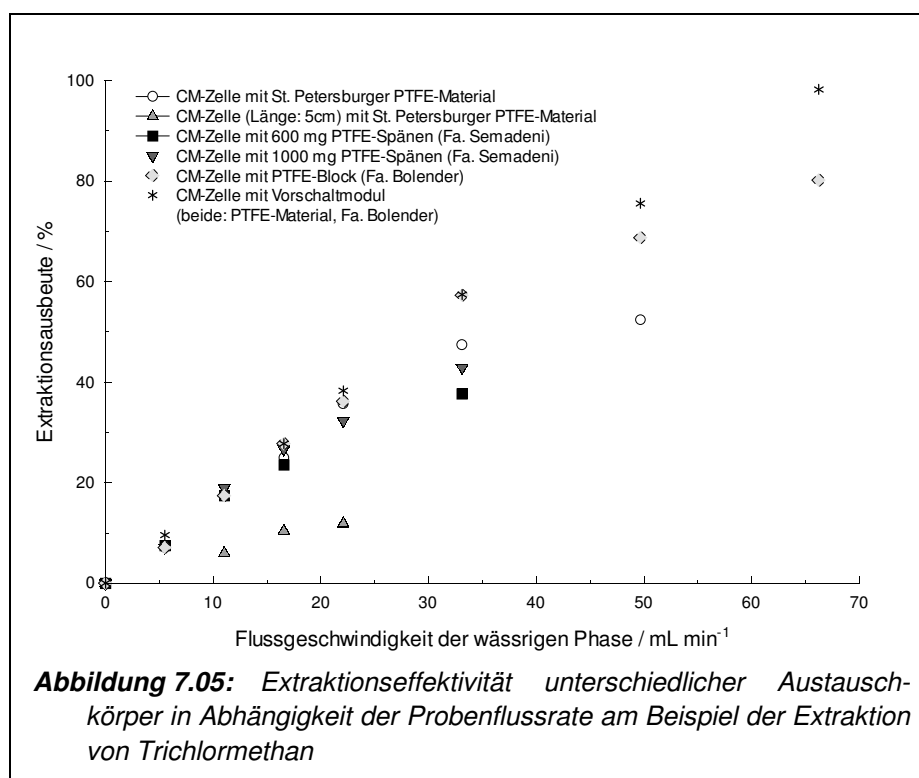
Mit allen Austauschmaterialien konnten die als Beispielsubstanzen eingesetzten Trihalogenmethane bei ausreichend langsamen Fließgeschwindigkeiten vollständig aus der Probelösung entfernt werden. Bei Übergang zu höheren Flussgeschwindigkeiten ließ die Extraktionseffizienz nach.

Bereits bei einer Probenflussrate von  $30 \text{ mL min}^{-1}$  traten

bei dem mit PTFE-Spanmaterial gefüllten Modul Effektivitätsverluste auf. Die Kontaktzeit der Phasen war offenbar zu gering, um noch eine vollständige Extraktion zu gewährleisten. Auch das mit dem St. Petersburger Material ( $250 \mu\text{m}$ ) gefüllte Zellmodul ließ bei Flussraten ab  $50 \text{ mL min}^{-1}$  abnehmende Extraktionseffektivitäten erkennen. Die höchsten Flussraten ohne Effektivitätseinbuße waren mit der mit dem PTFE-Blockmaterial der Fa. Bohlender gefüllten Zelle zu erreichen.

Wie bereits in Kap. 5 beschrieben, ließ sich auch für die HOV eine Abhängigkeit der Effektivität von der Größe der Makroporen feststellen. Das engporige Blockmaterial der Fa. Bohlender gewährleistete mit seinen schmalen Flusswegen kurze Diffusionstrecken und damit schnellen und intensiven Austausch zwischen den Phasen. Mit bis zu  $250 \mu\text{m}$  großen Poren des St. Petersburger PTFE-Körpers bot das Material zwar ein größeres Phasenvolumen und damit eine längere Verweilzeit im Austauschraum, die durch die längeren Diffusionswege bedingte geringere Austauschgeschwindigkeit begrenzte aber den maximalen Probenfluss. Noch ungünstiger stellte sich das Verhältnis im spangefüllten Extraktionsmodul dar.

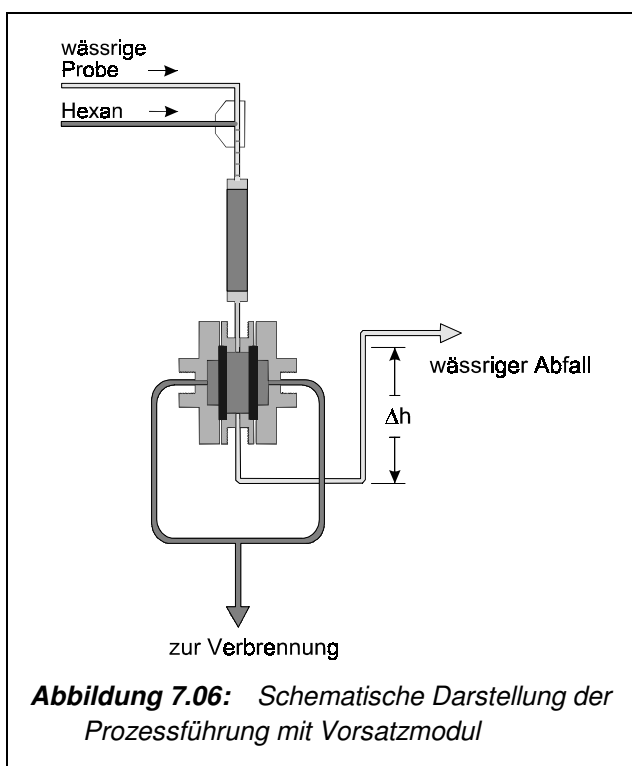
Die Vorlaufzeiten zum Erreichen des Fließgleichgewichts betragen in allen Fällen etwa 40 min.



Um bei weiter gesteigertem Probenfluss noch eine für eine vollständige Extraktion ausreichende Kontaktzeit zu erreichen, wurde ein größer dimensioniertes Zellmodul eingesetzt. In Richtung des Wasserflusses war das PTFE-Gehäuse mit einem 50 mm langen Austauschraum ausgestattet. In Flussrichtung der unpolaren Phase betrug die Dicke des Austauschkörpers 4 mm. Die Breite blieb mit 10 mm unverändert.

Trotz längerer Verweilzeit der Probe im Modul zeigte sich die große Zelle nur wenig effektiver als das bisher verwendete Modul. Zudem zeichnete sich das große Modul durch eine größere Schwankungsbreite der Ergebnisse bei langen Einstellungszeiten aus, so dass auf einen weiteren Einsatz dieses Modells verzichtet wurde.

Ein anderer Weg zum Erhöhen der Kontaktzeit und damit zur Steigerung der Extraktionseffizienz wurde durch Vorsatz eines mit Austauschkörper gefüllten Zusatzelements vor das Zellmoduls bestritten [77]. Wie in Abbildung 7.06 dargestellt, wurden die Phasen über ein T-Verbindungsstück zusammengeführt und in das Vorsatzmodul geleitet. Beide Phasen passierten den Austauschkörper in gleicher Richtung, wobei ein großflächiger, intensiver Kontakt gewährleistet wurde. Nach Verlassen des Moduls durch eine gemeinsame Auslassöffnung wurde das Phasengemisch durch den Einlass der wässrigen Phase in die CM-Zelle eingeleitet, die hier der Phasentrennung diente. Durch Anheben des Ausgangsdrucks der wässrigen Phase ließ sich der organische Extrakt durch die mikroporöse Trennmembran in die Auslassöffnungen der organischen Phase drängen. Der vereinigte Extraktstrom wurde über die Injektionschleife der Verbrennung zugeführt.



Es zeigte sich, dass durch den Einsatz eines derartigen Vorsatzmoduls die Probenflussrate um etwa 25% zu steigern war, ohne dass sich Effektivitätseinbußen erkennen ließen. Der Einfluss des verwendeten PTFE-Austauschmaterials war gering. Die benötigte Vorlaufzeit erhöhte sich auf etwa 60 min. Die Steigerung der Einstellungszeit entsprach damit etwa dem zur dreimaligen Füllung des Phasenraums im Zusatzmodul mit der langsameren, organischen Phase benötigten Zeit.

### 7.2.3.2 Der zweite Extraktionsschritt

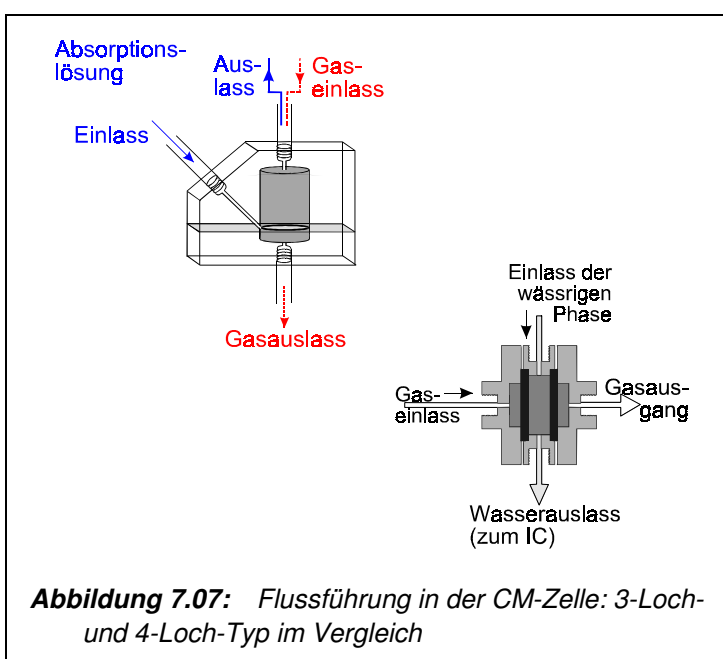
Für die Absorption der Halogenwasserstoffe aus dem Abgasstrom des Verbrennungsmoduls kamen Extraktionsmodule unterschiedlicher Bauform und Füllkörper zum Einsatz.

Nach Füllen des Extraktionsmoduls mit der Absorberlösung wurde die Verbrennung gestartet. Die den Ofen verlassenden Gase wurden nach Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure in das Zellmodul geleitet. Nach Abschluss des Verbrennungsvorgangs wurde die Absorberlösung in die Injektionsschleife des Ionenchromatographen gefördert und vermessen.

Die Verwendung des als Mikrowaschflasche dienenden Messzylinders bildete das Bezugssystem. Bei Durchleiten der Verbrennungsgase durch 3 mL Absorberlösung konnte die gesamte Halogenmenge zurückgehalten und anschließend im IC vermessen werden. Eine weitere Reduzierung des Volumens der Absorptionslösung im Messzylinder war ohne Einbuße bei der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht zu erreichen. Hierzu sollten andere Absorbenttypen eingesetzt werden.

### a) Die „3-Loch-Extraktionszelle“

Mit einer bereits erfolgreich zur Absorption von Gasbestandteilen verwendeten Abwandlung des CM-Moduls mit nur drei Ein- bzw. Auslassöffnungen [45] konnten in Verbindung mit dem EOX-Modul keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden. Wie in Abbildung 7.07 verdeutlicht, dient bei dieser Bauform eine Öffnung sowohl als Einlass für die polare, als auch als Auslass für die unpolare Phase. In die zunächst mit der polaren Absorptionslösung gefüllte Zelle wird durch den Auslass der polaren Phase das Gas geleitet. Die Auslassöffnung des Gases ist der



**Abbildung 7.07:** Flussführung in der CM-Zelle: 3-Loch- und 4-Loch-Typ im Vergleich

polaren Phase durch eine mikroporöse Membran versperrt, die mit polarer Phase gefüllte Zuleitung wiederum ist durch den Flüssigkeitsdruck für das Gas unpassierbar. Im Anschluss an einen Anreicherungszeitraum wird die Gaszuleitung der stopped-flow-Modus betriebenen Zelle gestoppt und die Flüssigphase in Gang gesetzt. Der angereicherte Zellinhalt wird mit dem Flüssigkeitsstrom in die Probenschleife des Ionenchromatographen befördert. Diese Arbeitsweise erfordert, dass die Lösung aus dem von beiden Phasen genutzten Zuleitungsstück von dem zuströmenden Gas verdrängt wird. Im Falle der Verwendung des EOX-Moduls jedoch, kann das Gas den hierzu nötigen Druck nicht aufbringen. Die auftretende Druckerhöhung führte vielmehr zu einem Rückstau im Ofenbereich, die Sauerstoffzuleitung wurde behindert und die Verbrennung kam zum Stillstand. Rußbildung und irreversible Verschmutzung der Schläuche sowie des Zellmaterials waren die Folge. Mit dem verwendeten Ofenmodul war keine stabile Flusseinstellung zu erreichen.

### **b) Kontinuierlicher Fließbetrieb**

Im Gegensatz zur „3-Loch-Variante“ ist bei der Verwendung der „normalen“ CM-Zelle mit vier Öffnungen (vgl. Kap. 3.1) keine Verdrängung von Flüssigphase nötig. Beiden Phasen stehen eigene Ein- und Ausgänge zur Verfügung. Die an der Kontaktfläche im Zellinnenraum ausgetauschten Analyten wurden mit der Flüssigphase aus der Zelle und in die Probenschleife des IC gefördert. Der Einsatz war sowohl im stopped-flow- als auch im continuous-flow-Modus möglich. Obwohl die kontinuierliche Arbeitsweise prinzipiell eine geringere Empfindlichkeit aufweist, ließ sich gegenüber dem Waschflascheneinsatz eine Absenkung der Nachweisgrenze um etwa 40% erreichen. Die CM-Zelle der „Standardausführung“ mit 17 mm Länge wurde in Flussrichtung der wässrigen Phase auf Seiten der Gaszuführung mit einer PTFE-Siebplatte mit Bohrungen von 0,1 mm Durchmesser ausgestattet, um eine Verstopfung der Membran durch Aerosolpartikel zu verhindern. Lediglich die Auslassseite der Gasphase wurde mit der mikroporösen Trennmembran versehen. Der Füllkörper im Austauschraum bestand aus St. Petersburg PTFE-Blockmaterial mit Poren bis 500 µm Durchmesser. Nach Etablierung des Gasstroms wurde die Absorberlösung in Bewegung gesetzt und der Verbrennungsprozess gestartet. Bei einem Volumenfluss der Absorptionslösung von  $0,21 \text{ mL min}^{-1}$  konnten 0,6 mg Chlorid, bzw. 1,0 mg Bromid und 2,0 mg Iodid aus HOV bestimmt werden. Das zur Verbrennung gebrachte Extraktvolumen betrug 200 µL. Die bei kontinuierlichem Fluss gewonnenen Werte zeichneten sich durch gute Stabilität und Reproduzierbarkeit aus. Ein Absenken der Nachweisgrenze durch eine Vergrößerung des verbrannten Extraktvolumens war jedoch genauso wenig möglich wie die Analyse geringerer Probenvolumina.

### **c) Extraktion bei angehaltener Absorptionslösung**

Obwohl der gleiche Aufbau prinzipiell auch im stopped-flow-Modus zu betreiben ist, ergaben sich bei angehaltener Wasserphase einige Schwierigkeiten. Anders als bei Anhalten der unpolaren Phase (s. Kap. 6.2.2) ist bei angehaltenem Wasserfluss in viel geringerem Maße mit Dispersionseffekten zu rechnen. Bei einem Volumenverhältnis von etwa 300 µl Probenzone zu einem Injektionsvolumen von 100 µl war eine Empfindlichkeitseinbuße aufgrund dispersionsbedingter Rückvermischung nicht zu umgehen. Schwerwiegender jedoch beeinträchtigte die geringe Langzeitstabilität die Praktikabilität der Messanordnung. Im Laufe eines Messtages nahm der Durchgangsdruck für die Gasphase im Zellmodul zu, so dass eine ausreichende Sauerstoffzufuhr gefährdet wurde. Es zeigte sich, dass durch das Sieb dringendes Wasser die Gaszuleitung in den Austauschbereich behinderte. Eine eingangsseitig eingefügte PTFE-Membran, quasi die „Standardausführung“ der CM-Zelle, brachte keine Verbesserung. Der zur Zellpassage benötigte Gasdruck konnte nicht zuverlässig gewährleistet werden.

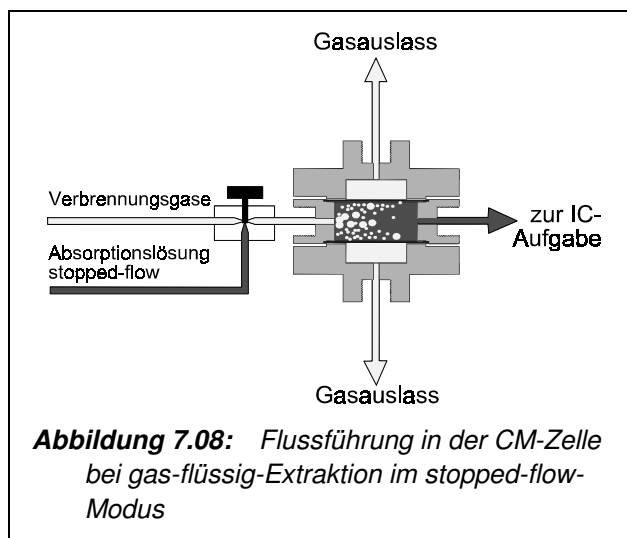
### **d) Extraktion im langgestreckten CM-Modul**

Auch die Verwendung des oben beschriebenen in Flussrichtung der polaren Phase verlängerten Zellmoduls brachte keine befriedigenden Ergebnisse. Zwar konnte durch die größere Durchtrittsfläche wie durch die Verringerung des Flussweges im Modul der Durchtrittswiderstand so weit vermindert werden, dass der Verbrennungsprozess ohne Behinderung ablaufen konnte, doch schwankten die so erhaltenen Ergebnisse um mehr als 20%, so dass eine ungleichmäßige Flussführung zu vermuten ist. In dem gegenüber dem zuvor verwendeten Modul etwa doppelt so großen Austauschkörper mit seiner veränderten Geometrie kam es zu variabler Kanalbildung. Eine

gleichmäßige, reproduzierbare Verteilung der Phasenflusswege über den gesamten porösen Austauschkörper konnte nicht erreicht werden.

### e) Extraktion im CM-Modul mit veränderter Flussführung

Bessere Ergebnisse ließen sich unter Verwendung des „normalen“, 17 mm langen Zellmoduls mit der in Abbildung 7.08 illustrierten Phasenführung erzielen. Durch einen vor den Einlass der wässrigen Phase gesetzten 4-Wege-Hahn wurde die Gasphase nach Füllen des Moduls mit der Absorptionslösung durch den gleichen Eingang in die Zelle geleitet. Im Gegensatz zum 3-Loch-Modul muss das Gas lediglich ein sehr kleines Volumen der Flüssigphase aus dem Verbindungsschlauch zwischen Schalthahn und Zelle verdrängen. Im Austauschkörper des Zellmoduls stehen ihm die mikroporösen Zwischenräume zur Verfügung. Beide mit mikroporöser Membran versehenen Öffnungen konnten vom Gas als Ausgang genutzt werden. Der Auslauf der polaren Phase blieb dem Gas aufgrund der Druckverhältnisse verschlossen. Nach Abschluss der Verbrennung wurde die Absorptionslösung durch Schalten des 4-Wege-Hahns in Bewegung gesetzt und das Probensegment in die Injektionsschleife des IC gefördert.



**Abbildung 7.08:** Flussführung in der CM-Zelle bei gas-flüssig-Extraktion im stopped-flow-Modus

Bei Verbrennung unterschiedlicher Extraktmengen konnten so Signale in guter Übereinstimmung mit der eingesetzten Absolutmenge an Halogen erhalten werden. Bei Verbrennung von 525 µl Extrakt ergaben sich Nachweisgrenzen von 0,04 mg L<sup>-1</sup> für Chlor, 0,07 mg L<sup>-1</sup> für Brom und 0,15 mg L<sup>-1</sup> für Iod aus HOV.

Bei Verbrennung unterschiedlicher Extraktmengen konnten so Signale in guter Übereinstimmung mit der eingesetzten Absolutmenge an Halogen erhalten werden. Bei Verbrennung von 525 µl Extrakt ergaben sich Nachweisgrenzen von 0,04 mg L<sup>-1</sup> für Chlor, 0,07 mg L<sup>-1</sup> für Brom und 0,15 mg L<sup>-1</sup> für Iod aus HOV.

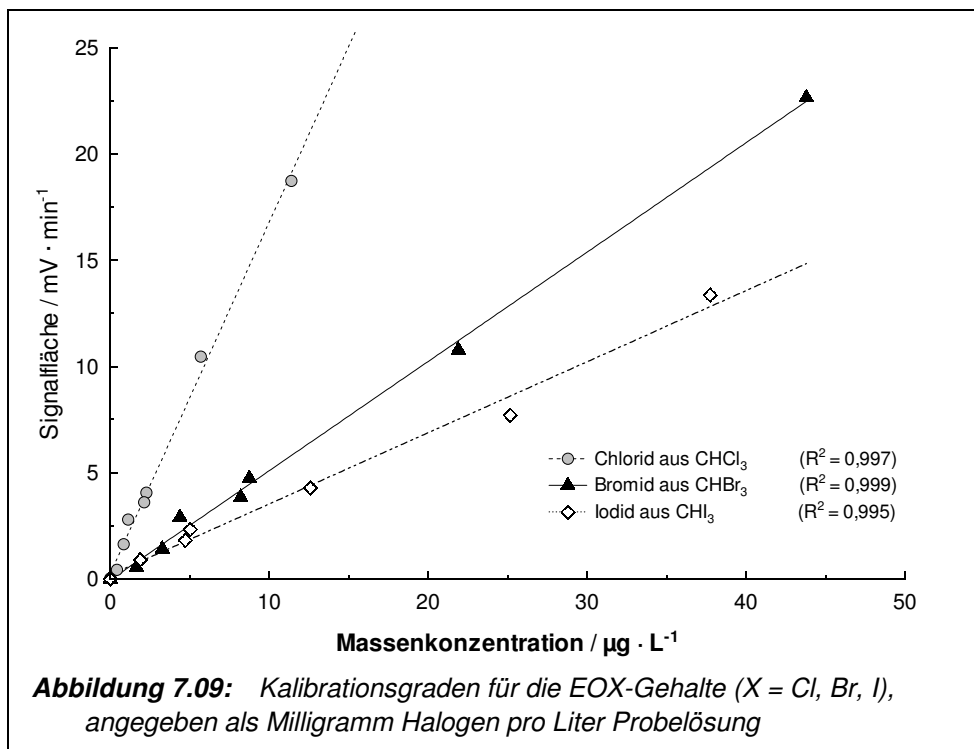
Obwohl in beschriebener Weise eine hohe Anreicherung der Halogenide in der Absorberlösung erreicht werden konnte, war auch hier die Zellpassage mit einem merklichen Rückstau der Verbrennungsgase verbunden. Vor allem die mikroporöse Trennmembran wurde einer hohen Belastung ausgesetzt, die ihre in anderen Anwendungen lange Einsatzzeit im Modul verkürzte.

### f) Extraktion im PTFE-gefüllten Absorber-Röhrchen

Das Prinzip der von Kapillardruck und Oberflächenenergie geleiteten Fließphasen wurde auch bei dem im Folgenden eingesetzten Absorptionsmodul angewendet. Ein Glaszylinder mit Ein- und Auslassöffnungen an den Frontseiten wurde locker mit einigen Fasern des PTFE-Spanmaterials gefüllt. Die vielfach gewundenen Späne wurden grob an der Zylinderlängsachse ausgerichtet. Der Durchmesser des 3,5 cm langen Zylindermoduls betrug 5,5 mm. Das Modul wurde in die Injektionsschleife eines 6-Wege-Ventils integriert, so dass durch einfaches Umschalten zwischen Durchleiten von Verbrennungsgasen und Absorptionslösung gewählt werden konnte. Beim Durchleiten des Gasstroms durch die zuvor mit der Lösung gefüllte Probenschleife wurde ein Teil der etwa 0,82 ml Absorptionslösung mit dem Abgasstrom entfernt, anders als bei einem leeren Zylinder wurde ein vollständiges Austreiben der Flüssigphase durch die Gasphase jedoch verhindert. Die Spanfasern

bewirkten ein gleichmäßiges Durchperlen des Gases. Die verbleibende Flüssigkeit nahm die Halogenid-Anteile auf und konnte nach Umschalten des Ventils mit nachfolgender Absorptionslösung zum IC befördert werden. Trotz der Unkenntnis des genauen verbliebenen Flüssigkeitsvolumens ließ sich der Beginn der Probenzone zuverlässig an dem ihr voran fließenden Gassegment ablesen.

Die größten Signale wurden bei Injektion zu Beginn der Probenzone erhalten. Auch die Reproduzierbarkeit der Werte erwies sich bei möglichst rasch erfolgender Injektion am besten. Für die den Kalibrationsgeraden (Abb. 7.09) zugrunde liegenden Messungen wurden nach einem Vorlauf von 10  $\mu\text{L}$  die



folgenden 100  $\mu\text{L}$  Lösung über den Ionenchromatographen aufgetrennt und die Halogenidanteile ermittelt. Die Standardabweichung der Werte lag mit 8% nur geringfügig über der unter Verwendung der Mikrowaschflasche erreichten.

Dieser letztgenannte Absorbentyp zeichnete sich durch die größte Einsatzflexibilität aus. Der einfache, an die Waschflasche erinnernde Aufbau erlaubte eine problemlose Gasführung ohne die Gefahr eines Rückstaus. Durch das Durchleiten der Gasphase durch die Absorptionslösung konnte ein ausreichender Kontakt mit der Flüssigkeit sichergestellt werden, ohne dass es zu Substanzverlusten durch von der Gasphase mitgerissene Tröpfchen kam. Eine vorangehende Trocknung der Verbrennungsgase mittels konzentrierter Schwefelsäure war möglich, jedoch im Gegensatz zu den Aufbauten mit CM-Modul nicht erforderlich.

## 7.2.4 Messungen unter Verzicht auf die Trocknung der Gase

Um mögliche Störungen durch die konzentrierte Schwefelsäure wie die Oxidation von Iodwasserstoff auszuschließen, wurde im Folgenden auf eine Trocknung der Verbrennungsgase verzichtet. Zudem sollten mögliche Kontaminationsquellen und Verschleppung minimiert sowie eine Option für eine spätere Ausweitung der Einsatzmöglichkeit des Systems zur Bestimmung des organisch

gebundenen Schwefelanteils in Anlehnung an den derzeit diskutierten Summenparameter AOS (adsorbierbarer, organisch gebundener Schwefel) [78] erprobt werden. Eine Schwefelsäure-Passage des SO<sub>2</sub>-haltigen Abgasgemischs könnte hierbei leicht zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen.

Die bei der Verbrennung des organischen Extraktes gebildete Wassermenge vergrößert das Volumen der Absorptionsflüssigkeit und beeinträchtigt so das Ergebnis der Messung. Bei der Verbrennung von 200 µL Hexan werden etwa 0,2 mL Wasser gebildet. Bezogen auf ein Volumen von 2 mL Absorptionslösung bedeutet dies einen Volumenzuwachs von 7% und damit ein um ebenfalls etwa 7% zu geringes Messergebnis. Da diese Volumenänderung im Wesentlichen auf die Verbrennung des Lösungsmittels zurückzuführen ist, war eine Kalibrierung ohne Trocknung ebenfalls möglich. Die geringfügig verminderte Empfindlichkeit war unbedeutend.

Es zeigt sich generell, dass bei Verzicht auf den Trocknungsschritt auf eine möglichst kurze Streckenführung geachtet werden muss. Kondensierendes Wasser bewirkt Verschleppungen und Druckänderungen im gesamten System und muss daher unbedingt vermieden werden. Besonders die CM-Zelle im kontinuierlichen Flussbetrieb reagierte empfindlich auf Wassertröpfchen und neigte trotz Verzicht auf die eingangsseitige Trennmembran zur Verstopfung der Gasdurchgänge. Lediglich bei veränderter Flussführung (Kap. 7.2.3.2 (e)), ergaben sich aus der Wasserfracht keine Probleme, solange diese sehr klein blieb. Bereits bei Verbrennung von 200 µL Extrakt blockierte das zusätzlich in das Modul geführte Wasser die Gaseinleitung in den Zellkörper. Der nachfolgende Druckstau verhinderte eine reibungslose Weiterführung der Verbrennung.

Unproblematisch ließ sich der Verzicht auf Trocknung in Verbindung mit dem Säulenmodul realisieren. Das Modul erlaubte eine besonders kurze Schlauchverbindung zum EOX-Ofen, so dass Störungen durch bereits vor dem Absorber-Modul kondensierendes Wasser kaum auftraten. Die im Vergleich zum CM-Modul größer dimensionierten Fließwege ließen auch Wassertröpfchen passieren. Der aufgrund des geringeren Absorptionsvolumens größere Verdünnungseffekt kam bei der gewählten Prozessführung (s. Kap. 7.2.3.2 (f)) kaum zum Tragen.

### 7.3 Ergebnisse und Möglichkeiten

Mit dem erstellten Fließsystem konnte die Bestimmung des Summenparameters EOX bei gleichzeitiger differenzierter Erfassung der einzelnen Halogenanteile in vollständig automatisierbarer Weise gewährleistet werden. Mit dem laut DIN 38 409 als Kalibriersubstanz für die EOX-Verbrennung einzusetzenden Pentachlorphenol verlief die Analyse bei vollständiger Wiederfindung des Halogenanteils zuverlässig. Auch für die weiteren als Beispielsubstanzen eingesetzten Chlor- und Bromverbindungen wurden bei vollständiger Wiederfindung durchgehend gute Ergebnisse erzielt. Auch im Falle der eingesetzten iodhaltigen Verbindungen konnten konzentrationsabhängige Signale erhalten werden, die Wiederfindung lag hier jedoch niedriger. Die bei Verbrennung gezielt dotierter Hexanlösungen erhaltenen Iodid-Messwerte waren den nach Extraktion aus wässriger Probe erhaltenen vergleichbar. Der Minderbefund ist also nicht auf die unvollständige Extraktion aus der Wasserphase zurückzuführen. Auch führte die Verlangsamung des Probenflusses durch die



CM-Zelle nicht zu einer Steigerung der Wiederfindungsrate des eingesetzten Iods. Obwohl durch Verwendung einer reduzierenden Absorberlösung die Ergebnisse deutlich verbessert werden konnten, kam es bei allen eingesetzten Absorbermodulen zu Verlusten, so dass hier auf eine unvollständige Iodwasserstoff- bzw. Iodidbildung während des Verbrennungs- und des anschließenden Absorptionsprozesses zu schließen ist. Die Verbrennung im Sauerstoffüberschuss legt die Bildung von Sauerstoffverbindungen nahe. Eine Detektion von Iodat gelang mit dem für diese Ionen sehr unempfindlichen Ionenchromatographen allerdings nicht. Auch die Bildung von Triiodid-Ionen in der Absorberlösung ist nicht ausgeschlossen, um den Minderbefund zu erklären. Die Lokalisierung der Schwierigkeiten bei der Iod-Erfassung auf den Verbrennungs- und den anschließenden Absorptionsprozess lassen die Überprüfung der Vollständigkeit der Erfassung des Iod-Anteils auch bei der herkömmlichen Bestimmung des EOX-Parameters sinnvoll erscheinen.

Der Einsatz der CM-Methode für die Extraktion organischer Halogenverbindungen aus einer wässrigen Probenphase erwies sich als einfach und zuverlässig. Anders als bei den sehr unpolaren PAK war allerdings eine längere Kontaktzeit der Phasen im Zellmodul nötig, um eine ausreichende Anzahl von Gleichgewichtseinstellungen zu erzielen. Die Verwendung eines PTFE-gefüllten Voratzsäulchens zeigte sich unter diesen Bedingungen als vorteilhaft und erlaubte die Steigerung der Anreicherungsraten um etwa 25%. Wie bei den vorigen Anwendungen erwies sich der wasserseitige Stofftransport zur Phasengrenze als geschwindigkeitsbestimmend, so dass sich das dichtere PTFE-Material der Fa. Bohlender mit seinen engen Flusskanälen für die wässrige Probe besonders effektiv zeigte. Die langen Einstellungszeiten des Fließgleichgewichts sind der langsamen Hexanflussrate geschuldet und zum Erreichen hoher Anreicherungsraten notwendig. Die Vorlaufzeit entspricht auch in diesem Fall etwa dem Dreifachen der zum Füllen des Phasenvolumens der langsameren Phase benötigten Zeit und belegt damit einen relativ geradlinigen, von Totvolumina freien Fluss.

Auch die Absorption der Halogenwasserstoffe aus den Verbrennungsgasen ließ sich prinzipiell in der CM-Zelle durchführen. Obwohl das gefüllte Zellmodul die verwendeten Gasflussraten generell bewältigen konnte, war allerdings die sensible Reaktion des Verbrennungsmoduls auf eine Verzögerung des Abgasflusses zu berücksichtigen, so dass sich der Einsatz des abgewandelten Extraktionsmoduls als sinnvoller erwies. Das Modul mit säulenförmigem Aufbau ist lediglich im stopped-flow-Modus zu betreiben. Wie im klassischen CM-Modul wurde die Gasphase entlang fester, durch ausgerichtete PTFE-Späne vorgegebene Flusswege durch die Flüssigkeit geführt. Anders als im Fall der Extraktion aus der Wasserphase stellte der Stofftransport der Analyten aus der Gasphase an die Phasengrenze kein Problem dar. Die wesentlich höheren Diffusionsgeschwindigkeiten in der Gasphase erlaubten einen vollständigen Stoffübergang auch bei extrem kurzen Kontaktzeiten. Die Gasführung entlang der PTFE-Faser erlaubte gegenüber dem freien Durchperlen des Gases wie in einer Waschflasche eine Reduzierung des Volumens an Absorptionslösung. Bei einem wesentlich gleichmäßigeren Gasfluss kam es weder zum Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen noch zu Analytverlusten durch mangelnden Phasenkontakt. Die Analyten aus 200  $\mu\text{L}$  Extrakt konnten so in einem Volumen von etwa 500  $\mu\text{L}$  Absorptionslösung aufgefangen und zum Ionenchromatographen weitergeleitet werden. Da es im hinteren Bereich der Probenzone offenbar zu Mischungseffekten mit der nachdrückenden reinen Absorptionslösung kam, wurden für die Injektion in den Eluentenstrom des Ionenchromatographen 100  $\mu\text{L}$  aus dem Anfangsbereich des analytführenden Lösungssegments entnommen. Es zeigte sich, dass hier die Verdünnung der Analyten gering war, so dass

sich hohe Empfindlichkeit bei guter Reproduzierbarkeit erreichen ließ. Während für die Absorption im CM-Modul eine vorherige Trocknung der Verbrennungsgase unerlässlich ist, konnte bei Verwendung des säulenförmigen Moduls auf den Trockenschritt verzichtet werden.

Obwohl bei exakter Einhaltung des Injektionszeitpunktes die Schwankungsbreite der Ergebnisse unterhalb  $\pm 5\%$  gehalten werden konnte, wäre eine Weiterentwicklung des Moduls zur besseren Konfektionierbarkeit wünschenswert. So unterschieden sich die mit unterschiedlichen, mit gerichteten PTFE-Spänen gefüllten Glassäulchen erhaltenen Messwerte deutlich stärker. Auch die Langzeitstabilität der Module erwies sich aufgrund der nur lockeren Füllung als gering. Der Austausch der Späne gegen einen mit Längsrillen versehenen PTFE-Folienstreifen sollte eine leicht in reproduzierbarer Weise herzustellende Möglichkeit der geführten Durchleitung des Gasstroms ergeben. Bei einer Dicke von 300 bis 400  $\mu\text{m}$  und 2 bis 3 mm Breite wäre die Stabilität des Streifens ausreichend, in Richtung der Längsachse des Säulenmoduls befestigt zu werden, so dass ein Verschieben während des Betriebs oder der Reinigung auszuschließen ist. Durch flache, schmale Rillen im Mikrometermaßstab könnte die Gasführung entlang der PTFE-Oberfläche begünstigt und die Benetzung des Polymers durch die Wasserphase erschwert werden. Die Verwendung von Glas als Wandungsmaterial sollte beibehalten werden. Die polare Oberfläche wird von der Wasserphase benetzt und verhindert so ein vollständiges Verdrängen der Absorptionslösung aus dem Modul.

Die Halogen-differenzierte Detektion über die Ionenchromatographie ermöglichte gegenüber der herkömmlichen EOX-Bestimmung eine Steigerung des Aussagegehalts des Parameters, wenngleich die absolute Detektionsempfindlichkeit verringert wird. Die Problematik der Iod-Wiederfindung zeigt die Notwendigkeit differenzierterer Analysen gegenüber der Ergebnisermittlung als Chlor-Äquivalent deutlich auf. Durch die Verwendung eines optischen Detektors als zweiten Detektor könnte die Empfindlichkeit bezüglich Bromid und Iodid verbessert werden.

Mit dem erstellten System konnten Halogen-Gehalte bis zu einer Nachweisgrenze von 0,2  $\text{mg L}^{-1}$  für Chlor, 0,4  $\text{mg L}^{-1}$  für Brom und 0,1  $\text{mg L}^{-1}$  für Iod aus etwa 300 mL Wasserprobe bestimmt werden. Der Zeitbedarf für die Analyse einer Einzelprobe betrug etwa 80 min. Diese Zeit wurde zum überwiegenden Teil von der für die Einstellung des Fließgleichgewichts bei dem ersten Extraktionsschritt benötigt, so dass sich bei einer Dreifachbestimmung die Zeit pro Analyse auf etwa die Hälfte verkürzte. Der Aufbau des Systems mit drei unabhängigen Flussabschnitten erlaubte auch die Verwendung jeweils mehrerer Extraktionsmodule im Wechsel, so dass sich die Probenfrequenz leicht auf vier Analysen pro Stunde steigern ließe. Bei ausreichender Probenmenge erlaubt der stopped-flow-Betrieb eine weitere Absenkung der Nachweisgrenzen. Eine Steigerung des Zeitaufwands pro Analyse ist hierbei allerdings in Kauf zu nehmen.

Unter Verwendung des säulenförmigen Absorbermoduls ist ein Verzicht auf die Trocknung ohne Probleme möglich und die Tauglichkeit des Systems für die Bestimmung organischer Schwefelverbindungen als EOS nach dem Vorbild des AOS-Parameters [78] gegeben. Auch wenn die Verwendung von Hydrazinsulfat in der Absorberlösung die Sulfatbestimmung behindert, ist die Bestimmung des EOS aus gleicher Probe bei Einsatz mehrerer Absorbermodule im Wechsel unproblematisch möglich. Die Abgase zweier Portionen des Extrakts werden nacheinander in mit unterschiedlicher Absorptionslösung gefüllten Modulen aufgefangen und im IC vermessen.