

## 8 Zusammenfassung und Diskussion

Die CM-Methode hat sich in allen getesteten Kombinationen als robuste und leicht automatisierbare Probenvorbereitung erwiesen. Für die direkte Kopplung mit der GC und HPLC konnten im Rahmen dieser Arbeit leistungsfähige Fließsysteme entwickelt und charakterisiert werden. Für die Bestimmung des Summenparameters EOX konnte durch Einsatz der CM-Methode ein zusammenhängendes Fließsystem erstellt und eine Bestimmung von EOCl, EOBr und EOI mit Hilfe der IC erreicht werden. Auch der Einsatz der CM-Zelle zur photometrischen Naphthalinbestimmung konnte problemlos und stabil realisiert werden.

Es wurde ein System zum photometrischen Nachweis von Naphthalin aus wässriger Probe nach Extraktion in eine organische Flüssigphase erstellt, das wegen seines einfachen Aufbaus und seiner hohen Stabilität gut für die Untersuchungen zu Funktionsweise und Effektivität der CM-Zelle eingesetzt werden konnte. Flussbedingungen wie Materialeigenschaften konnten so charakterisiert werden.

Anhand dieses Beispiels konnte gezeigt werden, dass neben PTFE prinzipiell auch Füllkörper aus anderen unpolaren, chemisch inerten Materialien verwendet werden können. Entscheidend für die Einsetzbarkeit erwies sich das Benetzungsverhalten des Füllkörpers. Je schlechter die Benetzbarkeit durch eine polare Wasserphase war, desto günstiger erwiesen sich die Bedingungen für eine stabile Filmbildung der zweiten Fluidphase entlang der Porenwandungen. Eine raue Oberflächenstruktur unterstützt hierbei aufgrund des Lotus-Effekts die wasserabweisende Eigenschaft. Eine positive Wechselwirkung zwischen Polymeroberfläche und unpolarem Fluid verstärkt ebenfalls die Stabilität der Flüsse.

Für das Fließverhalten im Zellkörper konnte mit dem Modell der Strömung durch eine Schüttung unregelmäßiger Teilchen und der Vorstellung des Phasenflusses des unpolaren Fluids durch ein verzweigtes Kanalnetz entlang der Porenoberflächen eine Beschreibung gefunden werden, die auch die hohe Effektivität der Zellextraktion und die durch Versuche belegte hohe Kontaktfläche der Phasen im Zellraum erklärt. Das Modell erlaubt beiden Phasen eine unabhängige Flussbewegung bei kontinuierlichem Kontakt. Lassen die Druckverhältnisse im System es zu, ist ein möglichst enger Porendurchmesser aufgrund der kürzeren Diffusionswege für den Analyten zu bevorzugen. In der Praxis konnten mit dem einen einheitlichen Porendurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  aufweisenden Filtermaterial der Fa. Bohlender die besten Extraktionsergebnisse erzielt werden.

Die Kopplung der CM-Extraktion mit der Gaschromatographie wurde in zwei Varianten bewerkstelligt. In einem ersten für die Bestimmung mäßig flüchtiger Substanzen erstellten System wurde der aus der flüssig-flüssig-Extraktion erhaltene organische Extrakt in eine mit Sorbens gefüllte, temperierte Falle geleitet, wo der Lösungsmittelanteil im Stickstoffstrom reduziert wurde. Danach wurden die thermisch desorbierten Analyten mit dem Eluentenstrom auf die Säule gegeben und aufgetrennt. Das System erlaubt eine empfindliche Bestimmung von Substanzen mit Siedepunkten zwischen etwa 130 und 300 °C. Die Extraktionseinheit kann von der GC getrennt werden und somit

die Probenahme in räumlicher Trennung von der Analyse erfolgen. Gegenüber der für Substanzen in diesem Siedebereich noch üblichen Headspace- bzw. Purge-and-Trapp-Technik bietet die Extraktion mit organischem Lösungsmittel den Vorteil geringer Anreicherungszeiten und kleiner Probenmengen, da von einer vollständigen Entfernung der Analyten aus der Wasserphase ausgegangen werden kann. Eine Aufbereitung des Extraktes durch Waschen oder Trocknen entfällt.

Ein weiterer Aufbau ermöglichte die Analyse höher siedender Substanzen. Durch die Integration der Lösungsmitteliminierung in den Injektor des GC wurde ein kompakteres, auf höhere Temperaturen heizbares System erhalten, mit dem Substanzen mit Siedepunkten oberhalb etwa 200 °C zuverlässig und empfindlich bestimmt werden konnten. Aus nur 20 mL Wasserprobe konnten verschiedene PAK-Komponenten im unteren ppb-Bereich nachgewiesen werden. Für eine Dreifachbestimmung inklusive aller Spül- und Vorlaufschritte werden so nicht mehr als 100 mL Probe benötigt. Der Zeitbedarf einer solchen Analyse beläuft sich auf etwa eine Stunde. Bei Verwertung größerer Probenmengen lässt sich die Nachweisgrenze weiter verringern. Die Kapazität des mit Sorptionsmittel gefüllten Injektors war auch nach dem Durchlauf von etwa 1 mL Extrakt noch nicht erschöpft. Ein Durchbruch der Analyten trat nicht auf.

Auch die Kopplung von CM-Methode und HPLC ließ sich problemlos realisieren. Störungen durch mangelnde Mischbarkeit des unpolaren Extraktionsmittels mit dem relativ polaren Eluenten verringern allerdings den Messbereich. Ohne weitere Aufbereitung des Extraktes waren für die verwendeten PAK-Komponenten Nachweisgrenzen zwischen 1,3 und 0,07  $\mu\text{g L}^{-1}$  erreichbar, die sich durch Einsatz eines in der PAK-Analyse standardmäßig eingesetzten Fluoreszenzdetektors leicht auf ein für die Grenzwertkontrolle notwendiges Level reduzieren ließen.

Anhand der PAK-Extraktion aus wässriger Lösung konnten die Einflüsse verschiedener Matrixkomponenten auf die flüssig-flüssig-Extraktion in der CM-Zelle ermittelt werden. So erwies sich die Lage des pH-Werts ebenso unerheblich auf das Extraktionsergebnis wie der Zusatz von Huminsäuren bis zu einem für Oberflächenwässer mittleren Wert von 20  $\text{mg L}^{-1}$ . Weder kam es hier zu Störungen im Strömungsverhalten durch kolloidale Huminstoff-Aggregate noch zu Analytverlusten durch Anlagerungen der PAK an die im Wasser verbleibende Huminsäure.

Es konnte verdeutlicht werden, dass die Erhöhung der Elektrolytkonzentration auf die ohnehin schon vollständig verlaufende Extraktion unpolarer organischer Spurenkomponenten keinen Einfluss ausübt. Allerdings besteht die Gefahr vermehrter Verluste durch Adsorptionserscheinungen an den Wandungen der Apparatur, wenn die Konzentrationen der Analyten nahe ihrer Löslichkeitsgrenzen liegen.

Auch der Einfluss von Tensidzugaben auf das Extraktionsverhalten im Zellmodul konnte charakterisiert werden. Trotz Minderbefunden in Anwesenheit von Detergentien blieb eine Zellextraktion der wässrigen Probenphase mit Pentan bis zur maximal eingesetzten Menge möglich. Trotz erhöhter Löslichkeit des Pentans in der Wasserphase kam es zu keinem Zeitpunkt zum Zusammenbrechen der Phasenflüsse im Zellmodul. Die Konzentrationsabhängigkeit der extrahierten Analytmengen blieb in jedem Fall erhalten, so dass eine Analyse von PAK auch aus Tensid belasteten Wässern möglich ist. Aufgrund der Vielzahl und dem komplexen Zusammenspiel der unter-

schiedlichen Detergentien muss hierbei allerdings ein Standardadditionsverfahren empfohlen werden.

Für die halogendifferenzierende EOX-Bestimmung wurde ein Fließsystem erstellt, das mit der Extraktion der wässrigen Probelösung, der Verbrennung des Extrakts im Sauerstoffstrom, dem Auffangen der Halogenwasserstoffe aus den Verbrennungsgasen sowie der abschließenden ionenchromatographischen Bestimmung von Chlor-, Brom- und Iodanteil den gesamten Bestimmungsprozess in vollständig automatisierbarer Form enthält. Über die Auftrennung der Halogenanteile wird gegenüber der üblichen summarischen Angabe als Chloräquivalent die Aussagekraft des Parameters gesteigert. Die im Zusammenhang mit der Auftrennung beobachteten Schwierigkeiten bei der EOI-Erfassung konnten durch Verwendung einer reduzierenden Absorptionslösung weitgehend vermindert, jedoch nicht vollständig behoben werden. Unabhängig von der verwendeten Substanz traten Minderbefunde von etwa 10% der eingesetzten Menge auf.

Für beide während der EOX-Analyse benötigten Extraktionsprozesse konnte die CM-Methode erfolgreich eingesetzt werden. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Bedingungen beider Prozesse ließen sich jedoch durch unterschiedliche Abwandlungen weitere Verbesserungen erzielen, deren Verwendung die Einsatzmöglichkeiten für die CM-Methode verbreitert.

Die für die Extraktion polarerer Verbindungen notwendigen langen Kontaktzeiten konnten leicht durch Einsatz einer mit porösem PTFE-Material gefüllten Vorsäule erreicht werden. Für die verwendeten Beispielsubstanzen ließen sich hierdurch um etwa 30% höhere Anreicherungsraten erzielen. Während die zur EOX-Analyse verwendete Extraktportion über eine Probenschleife direkt zur Verbrennungseinheit weitergeleitet wird, kann der kontinuierlich gewonnene Extrakt auch aufgefangen und bei auffälligen EOX-Werten ohne weitere Vorbereitung zur chromatographischen Analyse verwendet werden.

Der Verbrennungsprozess im verwendeten EOX-Modul der Fa. Haberkorn & Braun erwies sich als sehr empfindlich gegenüber Druckschwankungen im Abflussbereich der Verbrennungsgase, so dass sich die eingesetzte CM-Zelle nur in kontinuierlicher Betriebsweise einsetzen ließ. Um zur effektiveren Anreicherung die Absorptionslösung im stopped-flow-Modus betreiben zu können, waren weitere Anpassungen notwendig. So ließ sich durch Einleiten der Gasphase durch den Flüssigkeitseinlass bei Verwendung beider membrangeschützter Öffnungen als Gasauslass der Gasfluss zügig genug gestalten, um Verbrennungsstörungen durch aufgestaute Abgase zu vermeiden. Ein für die Gasanalyse entwickeltes, mit nur drei Ein- und Auslassöffnungen versehenes Zellmodul erwies sich dagegen aufgrund der benötigten Druckbedingungen als unbrauchbar. Versuche mit kleinen, mit locker gepackter PTFE-Faser gefüllten Glassäulen als Absorbermodule zeigen den Weg zu einem weiteren, vielversprechenden Modultyp auf. Durch eine gerichtet eingefügte Polymerfolie ließe sich eine Gasphase gleichmäßig und kontinuierlich durch ein Flüssigkeitsreservoir leiten. Flüssigkeitsverluste durch Mitreißen von Tröpfchen oder Kontaktschwierigkeiten durch große Gasblasen würden vermieden.

Die Möglichkeit der vollständigen Automatisierung der EOX-Analyse vereinfacht ihren Einsatz in Routineanalytik und Monitoring von Umweltproben. Durch Sammeln der nicht benötigten Extraktfraktion eröffnen sich Möglichkeiten der Aussageerweiterung durch GC- oder HPLC-Analyse im

Fälle auffälliger EOX-Ergebnisse und damit die Möglichkeit, die Ergebnissicherheit des Parameters zu erhöhen und Erkenntnisse zu Vorkommen und Verbreitung der HOV zu gewinnen.

Der Einsatz eines größeren Zellmoduls erwies sich in allen Anwendungen als unbrauchbar. Das in Durchflussrichtung der polaren Phase verlängerte Modul neigte zu ungleichmäßiger Flussverteilung. Die gewonnenen Messwerte schwankten stark, ohne dass eine Effektivitätserhöhung zu verzeichnen war.

Für den weiteren Einsatz der CM-Methode zur Analyse organischer Wasserverunreinigungen erscheint vor allem die Integration eines Filtrationsschritts zur Abtrennung von Sedimentbestandteilen und Schwebstoffen in die Probenvorbereitung mittels Fließinjektion sinnvoll. Wie die Versuche mit den huminstoffhaltigen Lösungen zeigten, bereiten kolloidal gelöste Moleküle dieser Größenordnung bei der Zellpassage keine Schwierigkeiten. Das Modul erlaubt den Durchgang kleiner Aggregate. Ein Grenzwert für die abzutrennende Partikelgröße kann jedoch nicht gegeben werden.

Die erwiesene hohe Adsorptionsneigung vieler organischer Spurenstoffe in Wässern lässt allerdings noch eine weitere Entwicklung wünschenswert erscheinen. Die Möglichkeit des Einsatzes der CM-Zelle auch zur Trennung zweier bereits zuvor zusammengeführter, nicht mischbarer Phasen sollte auch die Extraktion einer Sediment führenden Wasserphase mit einem organischen Lösungsmittel erlauben. Um auf einen Filtrationsschritt möglicherweise komplett verzichten zu können, müsste ein neues Extraktionsmodul mit definiert großen Durchgängen für die polare Phase entwickelt werden. Dabei sollten Verengungen oder Sackgassen, wie in den vorliegenden unregelmäßig aufgebauten Austauschmaterialien unumgänglich, möglichst vermieden werden.

Auch bei den höchsten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Detergens-Gehalten erwies sich die Phasentrennung am Auslass des CM-Moduls als stabil. Diese guten Ergebnisse bei der Analyse Tensid führender Proben lassen auch den Einsatz der CM-Methode bei der Analyse stabiler Emulsionen wie etwa von Milch oder kosmetischen Erzeugnissen für interessant erscheinen. Auch emulgierte Systeme könnten so einer kontinuierlichen, automatisierbaren Analytik zugänglich gemacht werden, ohne durch sehr hohen Verdünnungsraten große Einbußen an Nachweisempfindlichkeit hinnehmen zu müssen.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen die Flexibilität der CM-Methode und zeigen weitere Entwicklungsmöglichkeiten auf. Die Erkenntnisse zum Flussverhalten ermöglichen eine gezielte Veränderung der Extraktionsbedingungen über das eingesetzte Füllmaterial und vergrößern so nochmals das ohnehin schon weite Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten. Die konkreten Beispiele für leistungsfähige Fließsysteme mit hoher Stabilität erreichen bei guter Automatisierbarkeit und geringem Probenbedarf ohne Schwierigkeiten die benötigten Empfindlichkeiten und bieten so eine gute Alternative zu gängigen Verfahren.