

2. Theoretischer Teil

2.1 Methoden der Probenvorbereitung in der Wasseranalytik

Wegen ihrer Toxizität und Akkumulationsfähigkeit müssen eine Reihe von organischen Verbindungen dem Brauchwasser ferngehalten werden, oder es muss zumindest eine effektive Kontrolle für die Einhaltung von Grenzwerten geben. Die dafür notwendige organische Spurenanalyse ist wegen ihrer substanz- und matrixabhängigen Verfahren zur Anreicherung, Abtrennung und Identifizierung überaus komplex.

Die Ermittlung von Summenparametern wie die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs ist noch direkt mit spektroskopischen Methoden möglich [8]. Doch für Aussagen über Einzelverbindungen ist eine Auftrennung der gelösten Bestandteile nötig.

Für die Auftrennung bedient man sich zumeist chromatographischer Trennmethode. Dabei werden die zu trennenden Substanzen zwischen zwei Phasen verteilt, durch verschiedene physikalische Prinzipien voneinander getrennt und detektiert. Die daraus gewonnenen Daten lassen auf die Konzentration der gesuchten Verbindungen schließen und ermöglichen mit Hilfe von Vergleichssubstanzen auch einen Hinweis auf deren Spezies [9].

Die wichtigste chromatographische Methode für die Analyse von thermisch stabilen Verbindungen ist die Gaschromatographie. Da jedoch eine direkte Injektion einer wässrigen Probe in ein gaschromatographisches System häufig nicht möglich ist, sind der chromatographischen Trennung gewöhnlich Extraktions- und Anreicherungsverfahren vorgeschaltet.

2.1.1 Extraktions- und Anreicherungsverfahren

Mit den Extraktions- und Anreicherungsverfahren werden vor allem zwei Ziele verfolgt: zum einen eine Abtrennung der gesuchten Stoffe von einer ungünstigen Matrix, zum anderen eine Aufkonzentration der zu bestimmenden Substanzen.

Die meisten Methoden, die der Gaschromatographie (GC) für die Probenvorbereitung zur Verfügung stehen, bewirken eine Abtrennung und eine

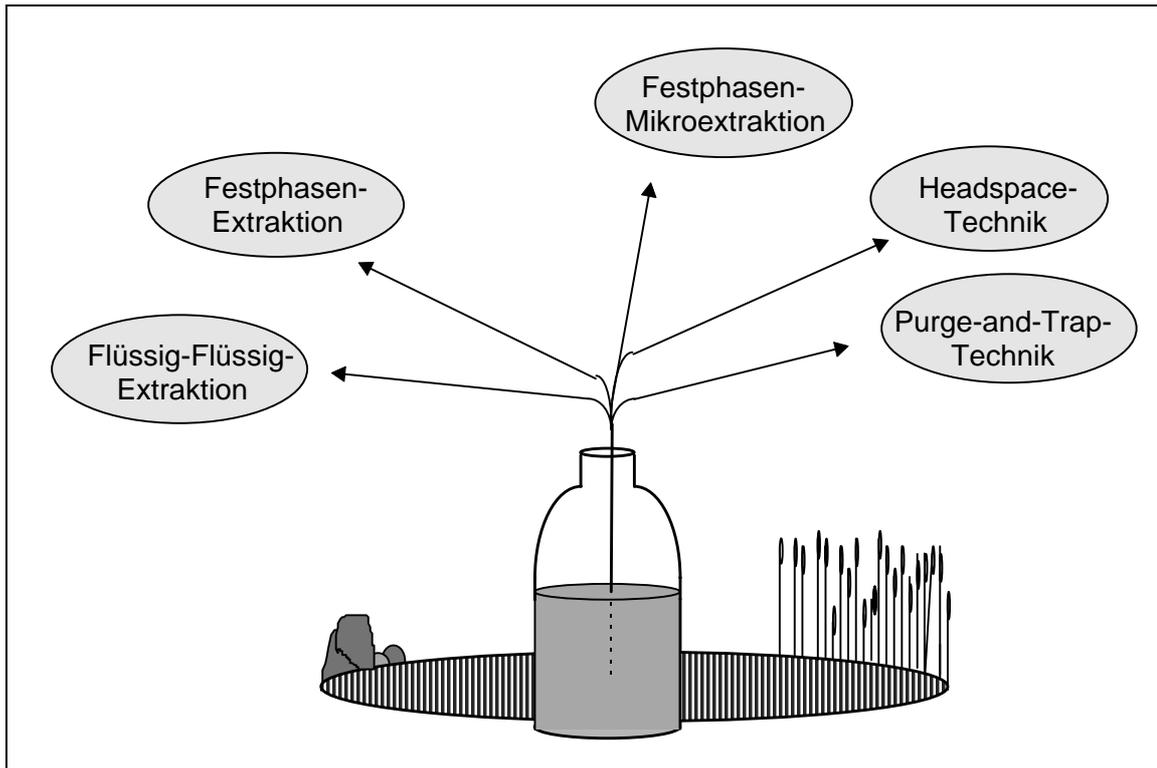


Bild 1: Überblick über die Methoden zur Probenvorbereitung von wässrigen Proben für die Gaschromatographie.

Anreicherung in einem einzigen Schritt. Sofern es möglich ist, verläuft die Kopplung mit der GC dabei on-line. Dadurch wird die Gefahr einer Kontamination oder eines Substanzverlustes gering gehalten. Außerdem lässt sich das System dann leichter automatisieren bzw. die Probenvorbereitung leichter in ein automatisiertes System integrieren.

Verschiedene Techniken haben sich als Aufbereitungsmethoden durchgesetzt (Bild 1):

- 1) Die zu bestimmenden Substanzen können durch Ausschütteln mit einer organischen Phase in diese überführt werden. Solche **Flüssig-Flüssig-Extraktionen** sind in ihrer klassischen Form sehr arbeitsintensiv und nur off-line mit der GC verbunden. Doch angesichts der Bedeutung dieses Verfahrens sind inzwischen einige Varianten entwickelt worden, die eine On-line-Kopplung mit der GC zulassen.
- 2) Bei der **Festphasenextraktion** werden die gesuchten Stoffe an einer festen Oberfläche adsorbiert und in einem nächsten Arbeitsschritt von einem organischen Lösungsmittel wieder heruntergewaschen. Auch hier werden die

gesuchten Stoffe also letztendlich von der wässrigen Phase in eine organische Phase überführt.

- 3) Die **Festphasenmikroextraktion** eliminiert die wässrige Matrix dadurch, dass die gesuchten Substanzen von einer immobilisierten flüssigen Phase absorbiert werden, und anschließend thermisch eine Desorption vorgenommen wird. Diese Methode kommt somit ganz ohne organisches Lösungsmittel aus.
- 4) Leichtflüchtige Verbindungen können in eine Gasphase extrahiert werden, anschließend wird die angereicherte Gasphase extrahiert. Der Vorteil dabei ist, dass die Matrix der wässrigen Probe vollständig eliminiert wird. Diese Variante ist in Techniken wie der **Headspace-Analyse** oder der **Purge-and-Trap-Technik** verwirklicht.

Im Folgenden sollen die Methoden im Einzelnen näher betrachtet werden.

2.1.1.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion besteht das System aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten und einer Substanz, die sich in beiden Flüssigkeiten mehr oder weniger löst. Der Extraktionsvorgang beruht auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der Substanz in den beiden Flüssigkeiten. Die Grundlage dafür bietet der Nernst'sche Verteilungssatz:

$$\frac{c_1}{c_2} = k_D \quad (1)$$

mit $c_1, c_2 =$ Konzentration in der Phase 1 bzw. 2
 $k_D =$ Verteilungskoeffizient

Die Effizienz θ der Extraktion lässt sich nach

$$\theta = 1 - \frac{1}{1 + k \cdot \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}} \right)} \quad (2)$$

mit $V_{org} =$ Volumen der organischen Phase
 $V_{aq} =$ Volumen der wässrigen Phase

ermitteln [6], ist also lediglich vom Verteilungskoeffizienten und vom Verhältnis der Volumina der beiden Phasen abhängig.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion entspricht der klassischen Version einer Extraktion, wie sie auch schon vor 100 Jahren durchgeführt wurde [10]. Die wässrige Probe wird mit einem organischen Lösungsmittel mehrmals ausgeschüttelt und mit einem Scheidetrichter getrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend getrocknet, eingeeignet und injiziert. Der Nachteil dieser Aufbereitung für die Laborpraxis ist ein hoher Zeit- und Personalbedarf. Ein aus diesem Grunde entwickelter Ansatz zur Automatisierung der Methode bietet beispielsweise der Rotationsperforator nach Ludwig [11]. Dort befindet sich das organische Lösungsmittel in einer Vorlage und wird zum Sieden gebracht (Bild 2). Nach der Kondensation im Rückflusskühler gelangt es in den rotierenden Verteiler am Boden des Gefäßes. Das Lösungsmittel wird in Form feinsten Tröpfchen im Wasser verteilt und entzieht diesem kontinuierlich die organischen Inhaltsstoffe. Die aufsteigenden Tröpfchen vereinigen sich mit der überstehenden organischen Phase, die sich dadurch mit der zu extrahierenden Substanz anreichert. Das Arbeitsprinzip beruht dabei auf der kontinuierlichen Erneuerung des zur Extraktion verwendeten Lösungsmittels.

Doch auch diese Form der Probenvorbereitung ist noch sehr aufwendig. Günstiger sind Verfahren, die die Flüssig-Flüssig-Extraktion gleich on-line mit der GC koppeln. Im einfachsten Fall kann die wässrige Probe in einen Strom

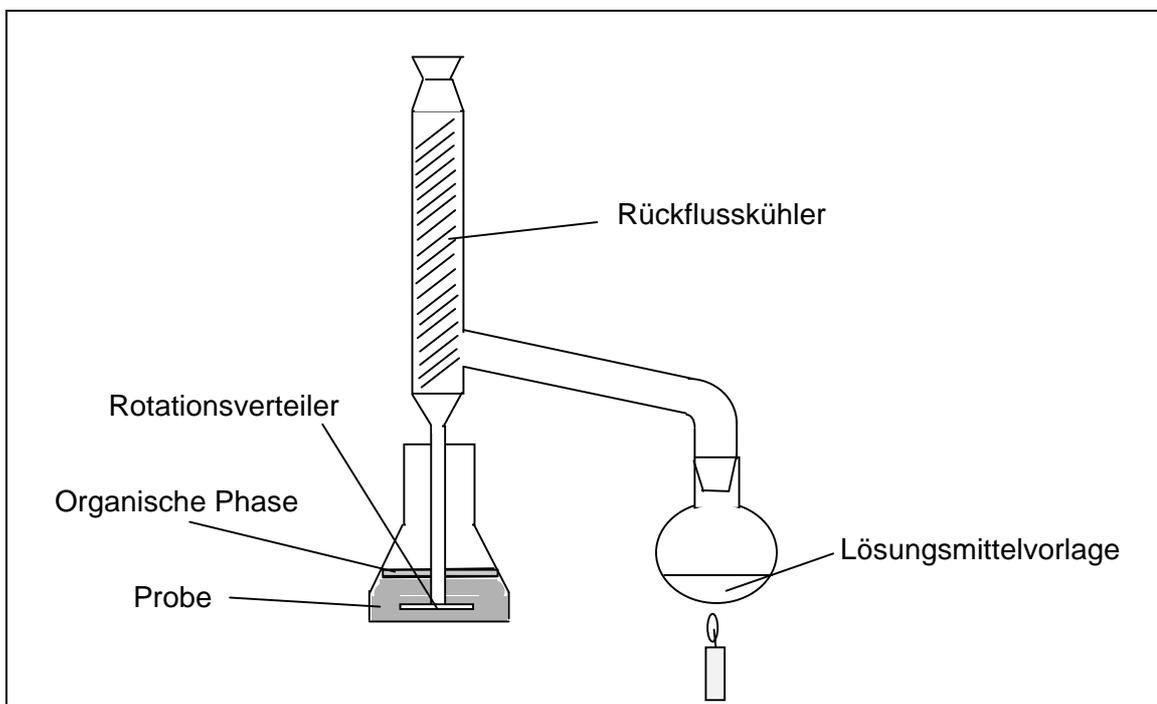


Bild 2: Rotationsperforator nach Ludwig zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln (nach [11]).

des organischen Lösungsmittels injiziert werden. Da die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen einige Zeit benötigt, durchfließt die Emulsion anschließend für einige Zeit ein Schlauchsystem, ehe die Phasen wieder getrennt werden. Die Trennung kann mit einer Membran [12] (siehe auch *Kapitel 2.1.2*) vorgenommen werden. Als Alternative für die Membran bietet sich auch ein Phasenseparator vom Sandwich-Typ [13] an. Dieser von U. A. Th. Brinkman et al. entwickelte Phasenseparator trennt dabei die Phasen mit Hilfe der Schwerkraft. Die hineinfließende Emulsion wird gespalten, und die spezifisch schwerere Phase verlässt die Apparatur unterhalb, die spezifisch leichtere Phase oberhalb des Separators.

Der zeitintensivste Schritt bei der Extraktion ist die Diffusion durch die Membran bzw. das Zusammenfließen der möglichst klein zerteilten Tröpfchen nach dem erfolgten Stoffaustausch zu einer klaren Phase. Für die Untersuchung des Zeitbedarfs der Abscheidung stehen spezielle Apparaturen zur Verfügung [14].

Eine etwas andere Variante der Flüssig-Flüssig-Extraktion bietet die Mizellen-Extraktion [15]. Hier wird durch die Zugabe eines geeigneten Emulgators die organische Phase in der wässrigen Probe emulgiert. In den winzigen Tropfen dieser Mikroemulsion können sich hydrophobe Substanzen anreichern. Die Trennung der Phasen erfolgt anschließend durch Zugabe von Reagenzien, die die oberflächenaktive Wirkung des Emulgators zerstören [16].

Der Vorteil dieser Variante ist, dass man mit relativ wenig Lösungsmittel eine sehr große Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen erzeugen kann. Als Emulgatoren bieten sich für dieses Verfahren Alkylsulfate wie Natrium-dodecylsulfat oder quartäre Ammoniumsalze wie Hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromid an [17].

Bei der Mizellen-Extraktion kann unter Umständen aber auch ganz auf eine organische Phase verzichtet werden. In diesem Fall wird die oberflächenaktive Substanz selbst als zweite Phase verwendet [18]. Steigt die Konzentration nicht-ionischer Emulgatoren in Wasser über einen kritischen Wert, bilden sich auch ohne eine zweite Phase Mizellen, in denen sich lipophile Substanzen anreichern können. Diese Mizellen verlieren jedoch ihre Wasserlöslichkeit, sobald die Temperatur über einen kritischen Wert steigt. Daher kann man die Emulsion durch Temperaturerhöhung in zwei Phasen auftrennen, eine emulgatorreiche Phase, in der sich die angereicherten hydrophoben Stoffe, und eine emulgatorarme Phase, in der kaum noch hydrophobe Verbindungen zu finden sind (Bild 3).

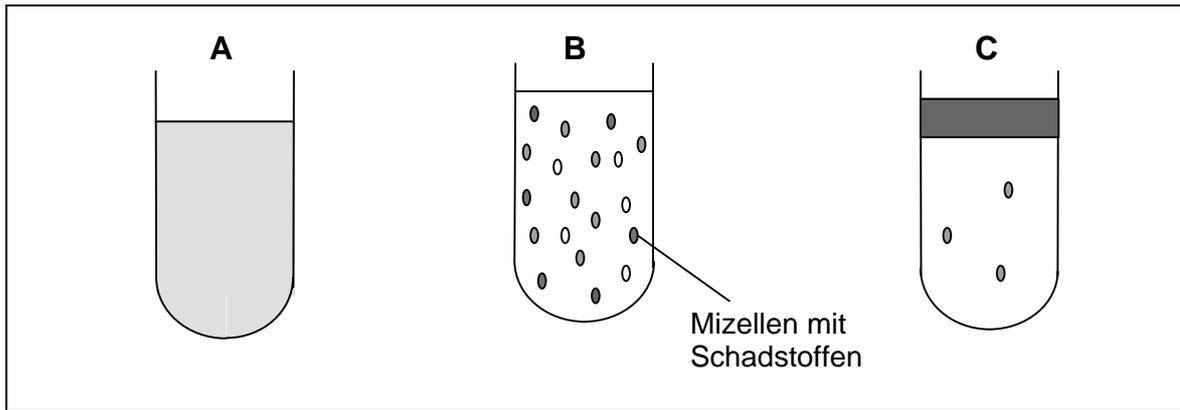


Bild 3: Schematischer Aufbau der Mizellen-Extraktion. A: Schadstoffe in wässriger Lösung; B: Zugegebener Emulgator bildet Mizellen, in denen sich die Schadstoffe anreichern; C: Auftrennung der Phasen durch Temperaturerhöhung, die Schadstoffe bleiben in der Emulgatorphase.

Mit einer solchen Technik lassen sich zahlreiche Verbindungen nachweisen. A. Böckelen und R. Niessner konnten beispielsweise auf diese Weise PAKs in wässrigen Proben nach einer Mizellen-Extraktion fluoreszenz-analytisch im ng/l-Bereich bestimmen [19].

2.1.1.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion polarer Substanzen

Bei polaren Substanzen nützen diese Möglichkeiten wenig, wenn diese in der wässrigen Probe eine bessere Löslichkeit besitzen als in einer unpolaren Extraktionsphase. Teilweise können sie noch mit relativ polaren organischen Lösungsmitteln durch Aussalzen ausgeschüttelt werden [20]. Diese Verbindungen können gaschromatographisch nur mit speziell konditionierten Säulen (z.B. Carboapak) bestimmt werden [21].

Günstiger ist es, die polaren Verbindungen zunächst zu derivatisieren. So konnte E. C. Goosens organische Säuren in wässrigen Proben bestimmen, indem er sie erst in einer Zwei-Phasen-Reaktion alkylierte und sie dann als derivatisierte Säuren in die organische Phase extrahierte [15]. Dabei musste er allerdings in Kauf nehmen, dass das überschüssige Alkylierungsmittel einen eigenen breiten Peak im Gaschromatogramm ergab. Bei realen Wasserproben kann außerdem die Zahl der eluierten Substanzen dadurch so groß werden, dass eine Substanzzuordnung der Peaks nicht mehr ohne Weiteres möglich ist.

Die Vielzahl der Varianten der Flüssig-Flüssig-Extraktion zeigt die Bedeutung dieser Methode. Dennoch bleibt häufig das Problem, dass die Verfahren nicht so einfach zu automatisieren sind. Deshalb wurde eine Technik entwickelt, die zwar einen Umweg eingeht, um Substanzen aus einer wässrigen Phase in eine organische Phase zu transportieren, die sich aber leicht automatisieren lässt: die Festphasenextraktion.

2.1.1.3 Festphasenextraktion

Bei der Festphasenextraktion („Solid phase extraction“ = SPE) wird die wässrige Probe durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein poröses, gepacktes Bett gesaugt, das aus einem Adsorptionsmittel wie beispielsweise dem organischen Polymer Tenax besteht. Die zu analysierenden Komponenten reichern sich auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels an. Nach dem Entfernen des Wassers wird ein organisches Lösungsmittel in das Bett gegeben. Bei käuflichen Fertigsäulen (Bild 4) kann es wie bei einer Spritze aufgezogen werden [22]. Die adsorbierten Substanzen lösen sich entsprechend ihres Verteilungs-koeffizienten in der organischen Phase. Nach dem Einengen des Lösungsmittels werden die Verbindungen injiziert.

Diese Methode wurde erstmals 1987 von E. Noroozian et al. zur Analytik von polychlorierten Biphenylen (PCBs) und chlorierten Pestiziden in Oberflächengewässern angewandt [23]. Inzwischen ist eine breite Palette an

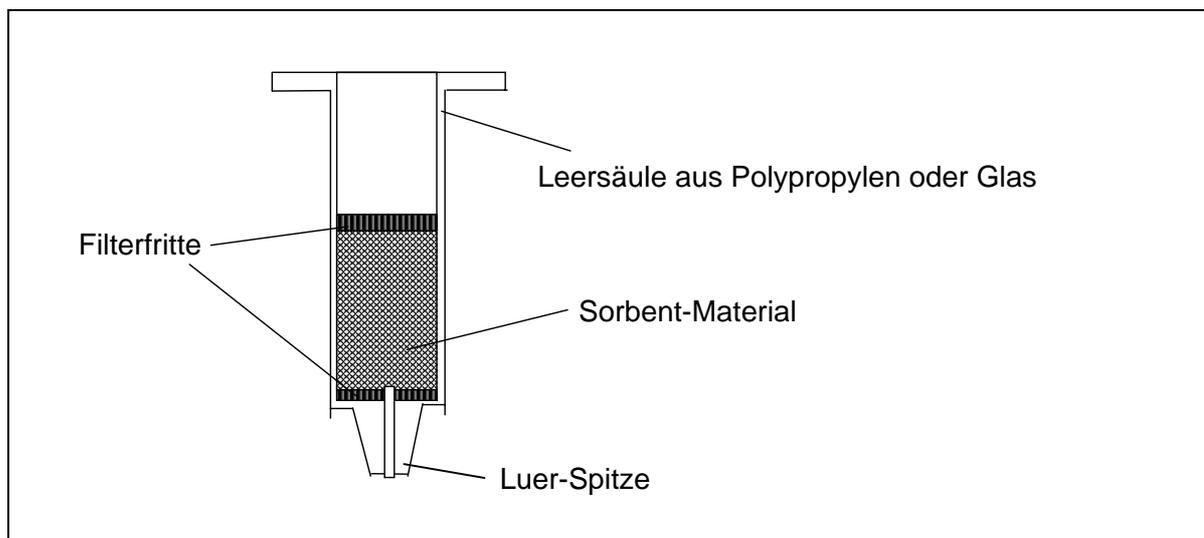


Bild 4: Schematischer Aufbau einer Fertigsäule für die Festphasenextraktion.

Festphasenmaterialien im Handel erhältlich. Durch geschicktes Mischen von hydrophilen und hydrophoben Adsorbentien kann das für das jeweilige Analysenproblem ideale Festphasenmaterial hergestellt werden [24].

Bei der On-line-Kopplung der SPE mit der GC befindet sich das Adsorptionsmittel in einer Probenschleife. Die einzelnen Arbeitsschritte der Methode sehen wie folgt aus [25]:

- Die wässrige Probe fließt durch die Probenschleife. Bei günstigen Verteilungskoeffizienten werden die organischen Komponenten vollständig vom Adsorptionsmittel zurückgehalten, und das die Probenschleife verlassende Wasser ist frei von diesen Komponenten.
- Anschließend wird Stickstoff durch die Probenschleife geblasen, damit die Reste des Wassers aus der Schleife getrieben werden. Größere Mengen an Wasser können die GC-Säule beschädigen und müssen daher vor der Injektion beseitigt sein.
- Die adsorbierten Stoffe werden mit einem organischen Lösungsmittel heruntergewaschen. Das am häufigsten verwendete Lösungsmittel dabei ist Kohlenstoffdisulfid. Gegebenenfalls wird die organische Phase durch einfaches Aufblasen von Stickstoff noch eingengt. Bei größeren Mengen an organischer Phase kann auch ein Teil der für die Injektion nicht benötigten Phase für eine spätere Injektion verwendet werden. Auf diese Weise lassen sich mit einer Extraktion mehrere Messungen durchführen.
- Die angereicherte organische Phase wird injiziert.

Problematisch ist es, wenn leichtflüchtige organische Verbindungen bestimmt werden sollen. Beim Verblasen des Wassers werden diese Substanzen teilweise auch aus der Probenschleife geblasen [6]. Um solche Substanzverluste zu vermeiden, müssen Rahmenbedingungen wie die Ausblaszeit etc. zunächst optimiert werden.

Die Desorption der Verbindungen vom Sorptionsmittel ist jedoch nicht nur mit organischen Lösungsmitteln möglich. Bei thermisch stabilen Substanzen ist dies prinzipiell auch durch eine Temperaturerhöhung möglich [26]. Dadurch lässt sich die Verwendung von organischen Lösungsmitteln vermeiden.

Doch thermische Desorptionen können nicht nur an Oberflächen vorgenommen werden. Sie sind auch an flüssigen Phasen denkbar. Eine solche flüssige Phase hätte den Vorteil, dass die Adsorption in Flüssigkeiten effektiver gestaltet werden kann als die Adsorption an einer Oberfläche.

Genau dieses Prinzip ist der Ansatzpunkt für die Festphasenmikroextraktion.

2.1.1.4 Festphasenmikroextraktion

Von J. Pawliszyn u.a. wurde seit 1990 eine der SPE ähnliche Methode entwickelt, die sogenannte Festphasenmikroextraktion (SPME) [27,28]. Ihre Wirkung beruht darauf, dass eine stationären Phase, die sich auf der Oberfläche einer Quarzfaser befindet, in die zu analysierende Probe getaucht wird und sich dabei Gleichgewichte der Analyten zwischen den beiden Phasen einstellen. Als stationäre Phasen dienen dabei immobilisierte flüssige Phasen wie z.B. Polydimethylsiloxan, die auch in der Kapillar-GC als Säulenmaterial eingesetzt werden.

Die SPME-Einheit ähnelt in ihrem Aufbau einer Mikroliterspritze. Die präparierte Quarzfaser ist so angebracht, dass sie in einer Injektionsnadel bewegt werden kann [29]. Die Wasserprobe befindet sich in einem mit einem Septum verschlossenem Probengefäß. Dann durchsticht die Injektionsnadel das Septum, und die Faser wird der Probe ausgesetzt (Bild 5). Die benötigte Anreicherungszeit muss zuvor experimentell ermittelt worden sein. Durch Rühren oder Vibrieren der Nadel kann die Gleichgewichtseinstellung zwischen immobilisierter Phase und wässriger Phase beschleunigt werden. Nach erfolgter Anreicherung wird die Faser in die Nadel zurückgezogen. Unmittelbar darauf wird die Nadel in den Injektor des GC eingeführt, wo die Substanzen innerhalb kurzer Zeit thermisch desorbiert werden.

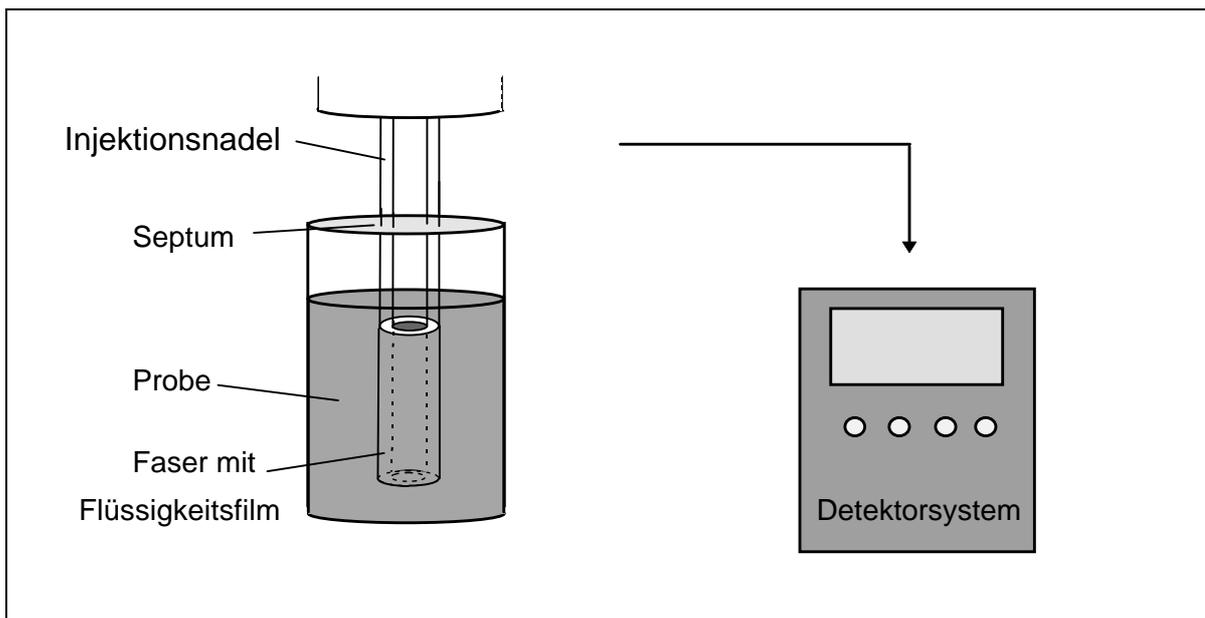


Bild 5: Schematischer Aufbau der Festphasenmikroextraktion.

Für eine mathematische Beschreibung des Extraktionsprozesses ging D. Louch zunächst von einer ideal durchmischten Probe und einem Überschuss an Substrat in der wässrigen Probe aus [30]. Das bedeutet: Die Konzentration des Substrats in der wässrigen Phase ist überall gleich und zeitlich konstant. In diesem System bestimmt lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit in der immobilisierten flüssigen Phase den Substratfluss. Er lässt sich mit dem ersten Fick'schen Gesetz beschreiben:

$$F = -D_i \cdot \frac{dc}{dr} \quad (3)$$

mit F = Substratflussdichte
 D_i = Diffusionskoeffizient in der immobilisierten flüssigen Phase
 c = Konzentration
 r = Abstand von der Phasengrenzfläche

Der Fluss ist beendet, sobald sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen eingestellt hat. Die Zeit, die eine solche Gleichgewichtseinstellung benötigt, ist abhängig von dem Diffusionskoeffizienten und der Schichtdicke der immobilisierten Phase. So errechnete Louch beispielsweise für die Bestimmung von Benzol in Wasser mit einer 100 μm dicken Polydimethylsiloxan-Phase (der Diffusionskoeffizient von Benzol liegt in dieser Phase bei $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), dass nach 20 s ein Gleichgewicht erreicht sein müsste. Diese Zeit ist von der Lage des Gleichgewichtes unabhängig, da sich bei einer Veränderung der Gleichgewichtslage auch die Substratflussdichten entsprechend verändern.

Ein solches Modell beschreibt allerdings nur ein idealisiertes System und ist in der Realität nicht anzutreffen. An realen Phasengrenzflächen bildet sich stets eine Grenzschicht aus, die auch durch Rühren nicht beseitigt werden kann. Da die Substanzen durch diese Grenzschicht hindurchdiffundieren müssen, findet sich bei der SPME an der Oberfläche der Faser eine Analytkonzentration, die wesentlich kleiner ist als im Falle eines perfekten Rührens (Bild 6). Tatsächlich begrenzt also die Diffusion in der wässrigen Phase die Menge des absorbierten Substrats und nicht die in der immobilisierten Phase.

Dies bedeutet für das Beispiel der Anreicherung von Benzol in einer Polydimethylsiloxan-Phase: Nicht nach 20 s ist ein Gleichgewicht erreicht, vielmehr dauert es 400 s, bis das Gleichgewicht auch nur zur Hälfte erreicht ist [30]. Durch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten der immobilisierten Flüssigkeit steigt auch die Zeit, die für eine Gleichgewichtseinstellung nötig ist. Dies liegt daran, dass mehr Substanz zur Faser diffundieren

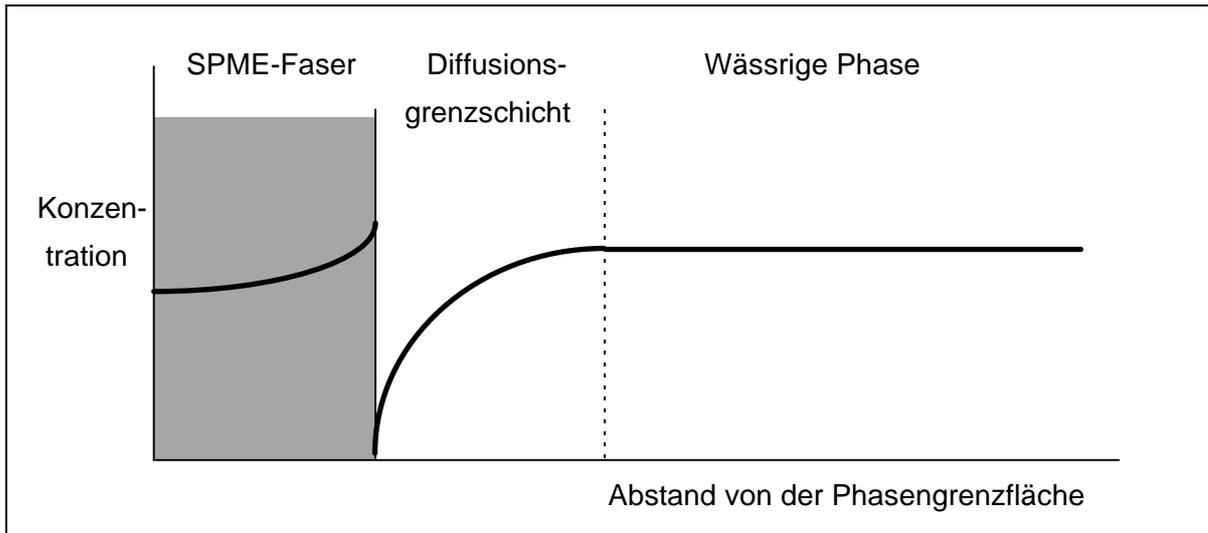


Bild 6: Konzentrationsprofil zwischen einer wässrigen Phase und einer immobilisierten flüssigen Phase bei der Anreicherung in der Festphasenmikroextraktion.

muss, ohne dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht.

Die durchschnittliche Zeit, die ein Molekül benötigt, um bis zur Faser zu diffundieren, ist nach Louch umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten im Wasser:

$$t = \frac{x^2}{2D_w} \quad (4)$$

mit t = Diffusionszeit
 x = Abstand zur Faser
 D_w = Diffusionskoeffizient in Wasser

In der Praxis wird wegen der langen Einstellungszeiten der Gleichgewichtszustand selten abgewartet. Eine annehmbare Expositionszeit muss daher in einer den Messungen vorangehenden Optimierung experimentell ermittelt werden.

Die Stoffmenge, die von einer Faser maximal absorbiert werden kann, ist vom Verteilungskoeffizienten und vom Volumen der beiden Phasen abhängig:

$$n = \frac{kV_1V_2 \cdot c}{kV_1 + V_2} \quad (5)$$

mit n = Stoffmenge der absorbierten Substanz
 k = Verteilungskoeffizient
 V_1 = Volumen der immobilisierten flüssigen Phase
 V_2 = Volumen der wässrigen Phase
 c = Ausgangskonzentration in der wässrigen Phase

In der Regel arbeitet man mit Systemen, in denen der Verteilungskoeffizient sehr klein ist, so dass sich im Gleichgewichtszustand das Substrat überwiegend in der immobilisierten Phase befindet. Da unter diesen Bedingungen $kV_1 \ll V_2$ ist, lässt sich der Term zu

$$n = k \cdot V_1 \cdot c \quad (6)$$

vereinfachen. Die absorbierte Menge ist somit direkt proportional zur Ausgangskonzentration der Komponenten im Wasser. Dadurch ist die lineare Beziehung zwischen Konzentration und Detektorsignal gewährleistet [31].

2.1.1.5 Headspace-Analyse

Ein Problem, das bei der SPE und der SPME auftreten kann, ist eine mögliche Verunreinigung der Sorptionsmittel mit instabilen Verbindungen aus der wässrigen Matrix. Diese können sich anschließend an dem Sorptionsmittel zersetzen und dadurch die Faser beschädigen. Daher geht man bei flüchtigen organischen Substanzen („Volatile organic compounds“ = VOCs) einen anderen Weg. Man nutzt die Tatsache, dass diese Verbindungen über der wässrigen Lösung einen eigenen Dampfdruck entwickeln. Zwischen der wässrigen Probe und dem darüber befindlichen Dampfraum besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht, so dass die Verbindungen einfach in der Gasphase bestimmt werden können. Die Konzentrationen der Komponenten in dem Dampfraum sind nach dem Henryschen Gesetz den jeweiligen Konzentrationen in der wässrigen Phase proportional.

Die Konzentration in der Gasphase lässt sich mathematisch mit

$$c_g = \frac{kV_l c_l}{kV_g + V_l} \quad (7)$$

mit c_g, c_l = Konzentrationen in der Gasphase bzw in der wässrigen Phase
 V_g, V_l = Volumen der Gasphase bzw. wässrigen Phase
 k = Verteilungskoeffizient

beschreiben [32]. Der Verteilungskoeffizient k kann dabei um einige Größenordnungen variieren (Tabelle 1). Die Definition von k in der Literatur ist nicht einheitlich. In dieser Arbeit soll k stets das Verhältnis von der Konzentration in der Gasphase zur Konzentration in der wässrigen Phase im Gleichgewicht sein.

Tabelle 1: Verteilungskoeffizienten von verschiedenen Komponenten bei Raumtemperatur [33].

Substanz	Aceton	Ethylacetat	Dichlormethan	Diethylether	Chloroform	Benzol	Toluol	Hexan
Verteilungskoeffizient	0,0013	0,0048	0,086	0,025	0,14	0,20	0,23	20

Der Vorteil einer solchen Dampfraum-Analyse („Headspace-Analyse“) besteht neben dem Ausschalten von ungünstigen Matrixeffekten auch in den schnelleren Diffusionsgeschwindigkeiten in der Gasphase. Sie liegen bei Raumtemperatur etwa um den Faktor 10 000 höher als in einer flüssigen Phase, so dass sich das Gleichgewicht zwischen einem Sorptionsmittel und dem Dampfraum wesentlich schneller einstellt [34].

Bei der Headspace-Analyse wird die Gasphase über der Probe, in der sich die VOCs angereichert haben, mit einem Gasstrom (meist Stickstoff) in eine Probenschleife transportiert. Der Inhalt der Probenschleife kann anschließend injiziert werden. Die Probenschleife kann aber auch mit einem Adsorptionsmittel gefüllt sein. Ein kontinuierlicher Stickstoff-Strom befördert hierbei die VOCs aus der Probe in diese Falle (Bild 7), von wo sie nach erfolgter Anreicherung thermisch desorbiert werden [35].

Der entscheidende Faktor für den Zeitbedarf einer Messung ist die Frage, wie lange es dauert, bis sich zwischen der wässrigen Probe und dem Dampfraum ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die Zeit hierfür liegt meist im Bereich von

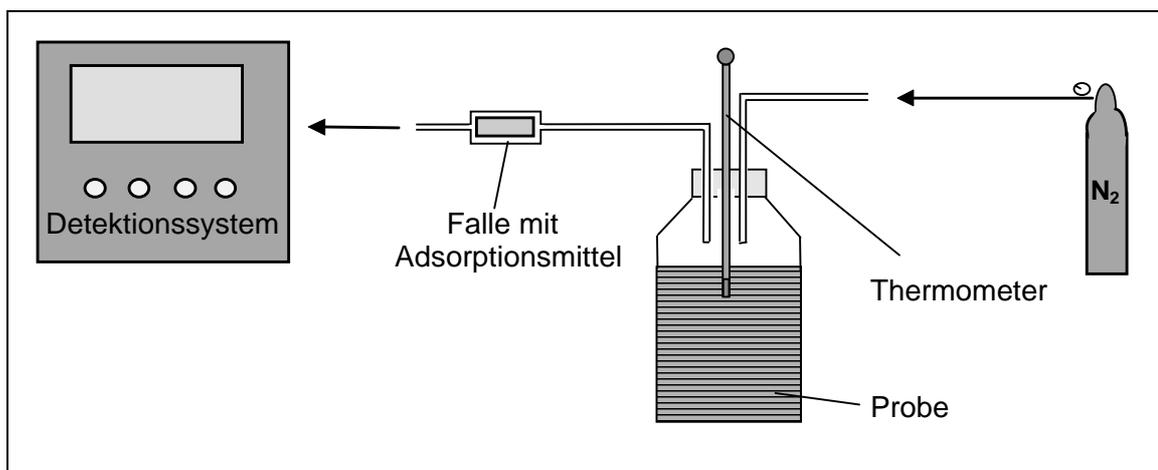


Bild 7: Schematischer Aufbau einer Headspace-Apparatur mit Anreicherung in einer Falle.

mehreren Minuten [36]. Wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, liegt der Zeitbedarf für die Gleichgewichtseinstellung in ähnlichen Größenordnungen.

Der Grund für das Arbeiten bei höheren Temperaturen liegt in der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Verbindungen in Lösung. Es gilt:

$$p = A_1 \cdot e^{-\frac{A_2}{k_B T}} \quad (8)$$

mit p = Gleichgewichtsdampfdruck bei der Temperatur T
 A_1, A_2 = Stoffspezifische Konstanten
 k_B = Boltzmann-Konstante

Das bedeutet, dass die Konzentration der Komponenten in der Gasphase durch eine Temperaturerhöhung erheblich gesteigert werden kann und somit die Nachweisgrenzen verbessert werden [37]. In der Praxis wird mit der Headspace-Analyse daher meist bei Temperaturen knapp unter dem Siedepunkt des Wassers gearbeitet. Teilweise werden die Temperaturen sogar bis 180°C gesteigert, wobei ein Sieden des Wassers durch eine entsprechende Druckerhöhung verhindert wird [38].

Mit dieser Methode können nicht nur wässrige Proben, sondern auch Feststoffe untersucht werden. Das wird z.B. in der Lebensmittelanalytik genutzt, um VOCs in dem Dampfraum über einer Nahrungsmittelprobe zu bestimmen [39].

In der Headspace-Analyse können auch die Vorteile der SPME-Technik genutzt werden. In diesem Fall taucht die präparierte SPME-Faser nicht in die wässrige Probe, sondern wird in den Dampfraum über der Probe eingebracht [40].

Der Vergleich der beiden Headspace-Varianten zeigt bei aller Problematik, die eine solche Gegenüberstellung beinhaltet, dass für die Analyse weniger flüchtiger Substanzen (wie z.B. Bromoform) die SPME-Variante Vorteile bringt [41], während bei flüchtigeren Verbindungen (wie z.B. Chloroform) die Headspace-Technik günstigere Nachweisgrenzen erzielt (Tabelle 2). Die Headspace-SPME-Technik und die direkte SPME-Technik führen zu sehr ähnlichen Nachweisgrenzen.

Eine dynamische Abwandlung der Headspace-Analyse verwendet entweder eine oder beide Phasen gleichzeitig als mobile Phase. Da die Konzentration der Verbindungen in der Gasphase vom Volumen-Verhältnis der am Gleichgewicht beteiligten Phasen und somit also vom Verhältnis der Flussraten zueinander abhängt, kann durch eine geeignete Wahl der Flussraten die Kon-

Tabelle 2: Vergleich der Nachweisgrenzen für einige leichtflüchtige organische Verbindungen in $\mu\text{g/l}$ unter Verwendung der Headspace-SPME-Technik, der direkten SPME-Technik und der üblichen Headspace-Technik [36].

Substanz	Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/l}$		
	SPME-Verfahren (Headspace-Extraktion)	SPME-Verfahren (Direkte Extraktion)	Headspace- Verfahren
CH_2Cl_2	1,8	1,7	-
CHCl_3	0,09	0,08	0,005
CCl_4	0,02	0,008	0,0005
C_2HCl_3	0,002	0,0009	0,03
CHClBr_2	0,009	0,009	0,02
C_2Cl_4	0,003	0,003	0,001
CHBr_3	0,02	0,02	0,5

zentration in der Gasphase in gewünschter Weise beeinflusst werden. Dabei muss das Gleichgewicht zwischen den Phasen nicht unbedingt erreicht werden, solange die Bedingungen konstant und damit die Ergebnisse reproduzierbar gehalten werden [41].

Diese Variante ist bei der Thin-Layer-Headspace-Technik [42] verwirklicht: Ein dünner Film der flüssigen Probe fließt spiralförmig an einem temperierten Glasrohr entlang. In die entgegengesetzte Richtung fließt ein Gasstrom, in den die VOCs extrahiert werden. Anschließend werden die Verbindungen in einer Falle fokussiert.

K. Grob beschrieb 1973 erstmals eine Version der Headspace-Technik, die er Closed-Loop-Stripping-Analyse (CLSA) nannte [43]. Hier werden die flüchtigen Komponenten aus der kondensierten Phase auf einem festen Sorptionsmittel angereichert, indem das Extraktionsgas in einem geschlossenen System durch die flüssige Phase und durch die Falle gepumpt wird. Wenn das Extraktionsgas die Falle passiert und dort die extrahierten VOCs zurückgelassen hat, wird es erneut zur Probe transportiert, um weitere VOCs aufzunehmen. Nach der Anreicherung werden die adsorbierten Komponenten mit einer kleinen Menge einer geeigneten Extraktionsflüssigkeit desorbiert und injiziert.

Diese Idee wurde bereits ein Jahr später in den USA weiterentwickelt. Kein geschlossener Gasfluss sollte mehr verwendet werden, stattdessen strömte das Gas in einem offenen System nicht über die Probe hinweg, sondern durch die Probe hindurch [44]. Diese Methode ist unter dem Namen Purge-and-Trap-Technik bekannt geworden.

2.1.1.6 Purge-and-Trap-Methode

Bei der Purge-and-Trap-Technik (PT-Technik) perlt der Gasstrom mit Hilfe einer Fritte durch die wässrige Probe hindurch (Bild 8). In den Gasblasen reichern sich die VOCs an. In einer Falle werden sie aufkonzentriert und nach der anschließenden Desorption injiziert. Der Gasstrom selbst entweicht in die Atmosphäre.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen der PT-Technik und der CLSA liegt im Mechanismus der Desorption: Bei der PT-Technik findet die Desorption thermisch statt, bei der CLSA wird sie durch eine Extraktion mit einem Lösungsmittel vorgenommen.

Die Konzentration, die sich in der Gasphase einstellt, lässt sich mit

$$c_g = \frac{c}{1/k + W_g/W_l} \quad (9)$$

mit c_g, c = Konzentration in der Gasphase bzw. eingesetzte Konzentration in der wässrigen Phase
 W_g, W_l = Flussrate der Gasphase bzw. der wässrigen Phase
 k = Verteilungskoeffizient

beschreiben [45]. Diese Gleichung entspricht der für die Headspace-Analyse geltenden Gl. (7). Die Flussraten von Gasphase und wässriger Phase müssen

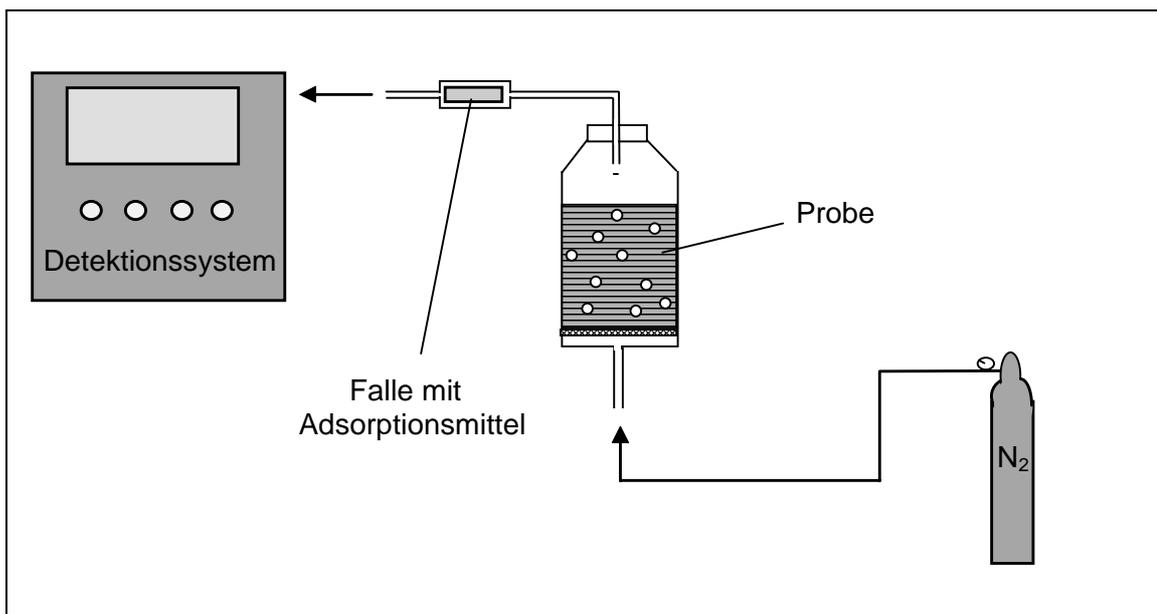


Bild 8: Schematischer Aufbau einer Purge-and-Trap-Apparatur.

Tabelle 3: Vergleich von CLSA-Methode und PT-Methode (nach [36]).

	CLSA-Methode	PT-Methode
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Methode ist auch für thermisch instabile Verbindungen brauchbar • Einfacher Geräteaufbau 	<ul style="list-style-type: none"> • Kurze und leicht automatisierbare Analyse • Gesamte freigesetzte Verbindung wird bei nur geringer Verdünnung gemessen
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Verschlechterung der Nachweisgrenze durch Verdünnung mit Extraktionsmittel • Gefahr der Kontamination durch verunreinigtes Lösungsmittel • Giftigkeit des Lösungsmittels 	<ul style="list-style-type: none"> • Gefahr der Kontamination der Falle bei thermisch instabilen Verbindungen • Kompliziertere Geräteaufbauten • Gefahr des Verlustes an leichtflüchtigen Verbindungen

durch die entsprechenden Volumina der Phasen ersetzt werden, wenn sich diese nicht in einem fließenden sondern in einem statischen System befinden. Die Gleichung ergibt sich aus der Definition des Verteilungskoeffizienten k als

$$k = \frac{c_g}{c_l} \quad (10)$$

und der Erhaltung der Massen in einem System:

$$c \cdot W_l = c_l \cdot W_l + c_g \cdot W_g \quad (11)$$

mit c = Eingesetzte Konzentration in der wässrigen Phase
 c_l, c_g = Konzentration in der wässrigen bzw. in der Gasphase im Gleichgewicht
 W_l, W_g = Flussrate der wässrigen bzw. der Gasphase

Durch Einsetzen von Gl. (10) in G. (11) erhält man

$$c = \frac{c_g}{k} + c_g \cdot \frac{W_g}{W_l} \quad (12)$$

Durch Umformung dieser Gleichung gelangt man zu Gl. (9).

Der Vergleich von PT-Technik und der CLSA zeigt für beide Methoden Vor- und Nachteile (Tabelle 3). Vorteile der PT-Technik sind, dass sie ohne Lösungsmittel auskommt und dadurch auch keine Verdünnungseffekte beim Desorbieren der Verbindungen auftreten. Auf der anderen Seite können mit

dieser Methode keine thermisch instabilen Verbindungen bestimmt werden. Außerdem ist bei sehr flüchtigen Verbindungen die Gefahr von Substanzverlusten gegeben.

Eine der PT-Technik ähnliche Methode ist die Spray-and-Trap-Methode [46]. Bei dieser Technik haben die beiden Phasen lediglich ihre Rollen vertauscht: Die wässrige Probe fließt durch einen Zerstäuber und wird dort mit Hilfe eines Gasstromes in winzige Tropfen zersprüht. Auch hier findet an der Phasengrenzfläche der Extraktionsvorgang statt, in diesem Fall eine *Abreicherung* in den Tröpfchen. Der weitere Verlauf der Methode unterscheidet sich nicht von der PT-Technik.

Die Spray-and-Trap-Methode bietet den Vorteil, dass bei ihr die wässrige Phase als mobile Phase dient. So erhält man auch bei sehr flüchtigen Verbindungen eine zeitlich konstante Konzentration in der Probe. Auf der anderen Seite ist bei der PT-Technik wegen der größeren Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasphase das Gleichgewicht zwischen den Phasen schneller erreicht als bei der Spray-and-Trap-Methode.

Headspace-Technik und Purge-and-Trap-Technik haben sich inzwischen als die wichtigsten Methoden für die Analyse leichtflüchtiger organischer Komponenten etabliert. Das spiegelt sich in den zahlreichen Standard-Methoden wider, die auf diese Techniken zurückgreifen. Da sie auf den gleichen Prinzipien beruhen, lassen sich kaum Vorteile der einen Methode gegenüber der anderen ausmachen. So haben sie sich jeweils dort durchgesetzt, wo sie entwickelt wurden: in Europa wird weitgehend die Headspace-Analyse als Analysen-Methode angewandt (z.B. in der ISO-Norm 11423-1-1993), während sich vor allem in den USA die Purge-and-Trap-Technik durchgesetzt hat (z.B. in den ESA-Methoden 502.1, 502.2 und 524.2) [47].

2.1.2 Membranen

Es war bereits von Membranen die Rede, die bei der On-line-Trennung von zwei Phasen verwendet werden. Membranen sind nach einer Definition der *Europäischen Gesellschaft für Membranwissenschaften und -technologie* Trennmedien, die einen selektiven Transport zwischen zwei Phasen vermitteln [48]. Das bedeutet: Bei einem Gemisch zweier Komponenten in einer Lösung

oder einem Gas wird eine Komponente bevorzugt durch die Membran transportiert.

Für den Transport werden zwei verschiedene Mechanismen angenommen (Bild 9): Die Trennung kann nach geometrischer Größe der Komponenten entsprechend dem Porendurchmesser einer Membran erfolgen (Siebmechanismus). Bei der Gastrennung wird dies oft durch unterschiedliche Permeabilitäten der Komponenten erreicht, die durch unterschiedliche Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten in einer dichten Membran hervorgerufen werden (Lösungs-Diffusions-Mechanismus) [49].

Die jeweiligen Anforderungen an die Membran (thermische Beständigkeit, hohe Trennleistung, lange Lebensdauer) bestimmen die Auswahl der Materialien zur Membranherstellung. Anorganische Produkte wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Silikate, dünne Metallschichten oder Kohlenstoff zeichnen sich beispielsweise durch eine hohe thermische Beständigkeit bis zu einigen 100 °C aus [50], sind aber derzeit noch sehr teuer. Preiswerter sind Membranen aus polymeren Materialien. Genutzt werden neben natürlichen Polymeren wie Cellulose vor allem synthetische wie Polytetrafluorethylen (PTFE), Polysulfone, Silikone oder Polyamide. Die Eigenschaften der Polymermembranen lassen sich durch das Einführen von funktionellen Gruppen verändern. So sind perfluorierte Polymere mit endständigen Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen für Kationen und Wasser

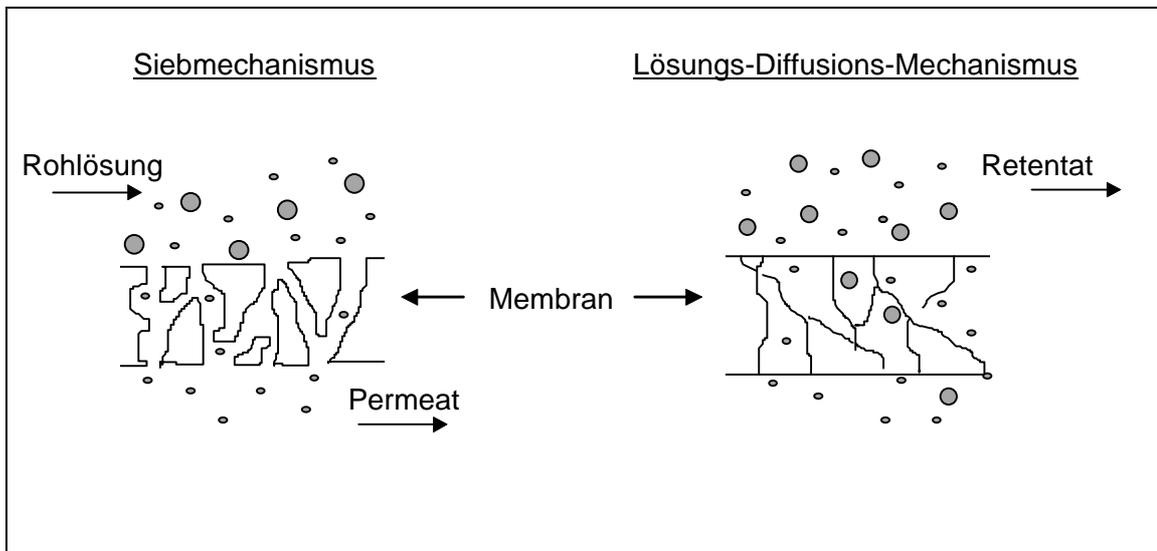


Bild 9: Mechanismen der Stofftrennung mit Membranen. Beim Siebmechanismus ist der Stoff-Fluss durch die Membran vom Druck und dem Porendurchmesser abhängig, beim Lösungs-Diffusions-Mechanismus wird die Permeabilität durch Löslichkeit und Diffusion der zu trennenden Komponenten bestimmt.

durchlässig, während Anionen von ihnen zurückgehalten werden [51].

Für die Trennung von Stoffen mit Membranen ist eine Triebkraft erforderlich [52]. Diese kann durch Differenzen von Konzentrationen, von elektrischem Potential, Druck oder Temperatur beidseitig der Membran hervorgerufen werden.

Die Substanz-Flüsse durch die Membran sind diesen Triebkräften direkt proportional. Daneben spielen hierfür auch noch systemspezifische Parameter wie Porösität, Viskosität, Löslichkeiten oder Diffusionsgeschwindigkeiten eine Rolle.

Als Maß für die Effizienz einer Membran werden allgemein zwei Faktoren angeführt [53]:

- 1) die Selektivität, die das Verhältnis der Stoff-Flüsse zweier Komponenten durch die Membran beschreibt
- 2) die Rückhaltung, die die Konzentration einer Komponente im Retentat und im Permeat vergleicht

Die Diffusion der Komponenten durch die Membran lässt sich weitgehend mit dem Fick'schen Gesetz beschreiben [54]. Mit wachsendem Radius der Kanäle steigt die Diffusionsgeschwindigkeit, mit steigender Dicke der Membran sinkt sie. Da jedoch auch bei Membranen mit geringer Dicke die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran begrenzt ist, wird bei Extraktionen durch eine Membran selten eine Einstellung des Gleichgewichtszustandes erreicht [55].

In der chemischen Analytik konzentriert sich die Nutzung der Membrantechnik vor allem auf Anreicherungs- und Reinigungsschritte. Insbesondere flüchtige organische Substanzen können aus einer wässrigen Probe durch eine Membran in eine Gasphase extrahiert und dort nach einem Anreicherungs-schritt bestimmt werden [56]. Auch die direkte Verbindung einer membranunterstützten Extraktion mit der Massenspektrometrie ist möglich. Wird eine Membran in den Einlass eines Massenspektrometers gebaut, können aus einer vorüberfließenden wässrigen Probe VOCs im ppb-Bereich bestimmt werden. S. Bauer konnte auf diese Weise 59 VOCs in wässrigen Proben bestimmen [57].

Bei weniger flüchtigen Komponenten ist es möglich, diese durch eine Membran in eine organische Phase zu extrahieren. Auch hier kann eine direkte Injektion in ein Massenspektrometer vorgenommen werden [58]. Häufiger wird jedoch die angereicherte organische Phase in ein GC-System injiziert, das heißt, die

Verbindungen werden auf der GC-Säule getrennt, und die Einzelsubstanzen werden massenspektrometrisch bestimmt [59,60].

Die Extraktion durch eine Membran bietet einen großen Vorteil: Aufgrund einer selektiven Durchlässigkeit tritt keine Vermischung der Phasen auf, so dass sich der Extraktionsschritt on-line mit der Detektion koppeln lässt. Auf der anderen Seite geht meist eine Verbesserung der Selektivität mit der Verminderung der Stoff-Flüsse einher. Bedingt durch die Diffusion ist die Membrantrennung außerdem ein relativ langsamer Prozess [49].

Die Diffusion verläuft desto schneller, je geringer die Dicke der Membran ist. So gesehen wäre eine unendlich dünne Membran das optimale Trennmedium. Und einen solchen Weg versucht die Chromatomembran-Methode einzuschlagen.

2.2. Die Chromatomembran-Methode

Die Chromatomembran-Methode (CM-Methode) hat ihren Ursprung in Überlegungen zum Mechanismus bei einer Chromatographie mit einer stationären Gasphase und einer mobilen flüssigen Phase. L. N. Moskvina ging von einem hydrophoben mikroporösen Träger aus und ließ daran eine vollständig entgaste, wässrige Phase vorbeifließen [61, 62]. Er stellte fest, dass die Gasphase, die in den Mikroporen zurückgehalten wurde, bis zu 50% des freien Volumens ausmachen konnte. Als Grund dafür nahm er an, dass der in den wasserabweisenden Poren des Trägers entstehende Kapillardruck ein Eindringen des Wassers verhinderte. Dies gilt, solange der Druck der Flüssigkeit kleiner ist als die Summe von Kapillardruck und dem Druck der Gasphase in den Porenzwischenräumen. Sind die Porenradien genügend klein, kann der Kapillardruck allein bereits den Wasserdruck übersteigen. Dann kann selbst bei Abwesenheit eines Gases in den Poren nur der Dampf der Flüssigkeit in die Poren eindringen.

Die weitergehende Überlegung war, ob man nicht auch gleichzeitig die Gasphase als mobile Phase verwenden könnte, indem man sie von einer Mikropore zur nächsten weiterfließen lässt. Diese Idee führte zu der Entwicklung der Chromatomembran-Zelle, dem Kernstück der Chromatomembran-Methode.

2.2.1 Aufbau der Chromatomembran-Zelle

Die Chromatomembran-Zelle besteht aus einem kompakten Block eines geschäumten hydrophoben Materials (PTFE). In diesem befinden sich Poren in zwei unterschiedlichen Größen, Mikroporen und Makroporen (Bild 10 und 11). An zwei gegenüberliegenden Seiten ist der PTFE-Block jeweils mit einer mikroporösen, ebenfalls aus PTFE bestehenden Trennmembran beschichtet. Zusammen ergeben der hydrophobe Block und die Trennmembranen den eigentlichen Austauschkörper.

Der Austauschkörper ist in ein Gehäuse aus einem resistenten und inerten Material eingebettet. Dieses kann z.B. aus PTFE oder aus Aluminium bestehen. In dem Gehäuse befindet sich für jede Phase jeweils ein Eingang und ein Ausgang an gegenüberliegenden Seiten [63].

Die CM-Zelle kann je nach Bedarf in unterschiedlichen Größen hergestellt werden. Die Höhe des PTFE-Blocks (Richtung des Flusses der wässrigen Phase) liegt zwischen 1,5 und 3 cm, die Länge (Richtung des Gasflusses) zwischen 0,4 und 0,8 cm und die Breite zwischen 0,5 und 1 cm. Der Durchmesser der Mikroporen beträgt $0,2\ \mu\text{m}$, die Größe der Makroporen lag bei den hier verwendeten CM-Zellen bei einem Durchmesser von 250 bis $500\ \mu\text{m}$. Im Idealfall besitzen auch die Makroporen einen einheitlichen Durchmesser, doch bei den derzeit noch in Handarbeit hergestellten CM-Zellen trifft dies nur bedingt zu, wie Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gezeigt haben [64].



Bild 10: Blick auf (links) und in (rechts) eine CM-Zelle (Fotos: U. Eckertz-Popp).

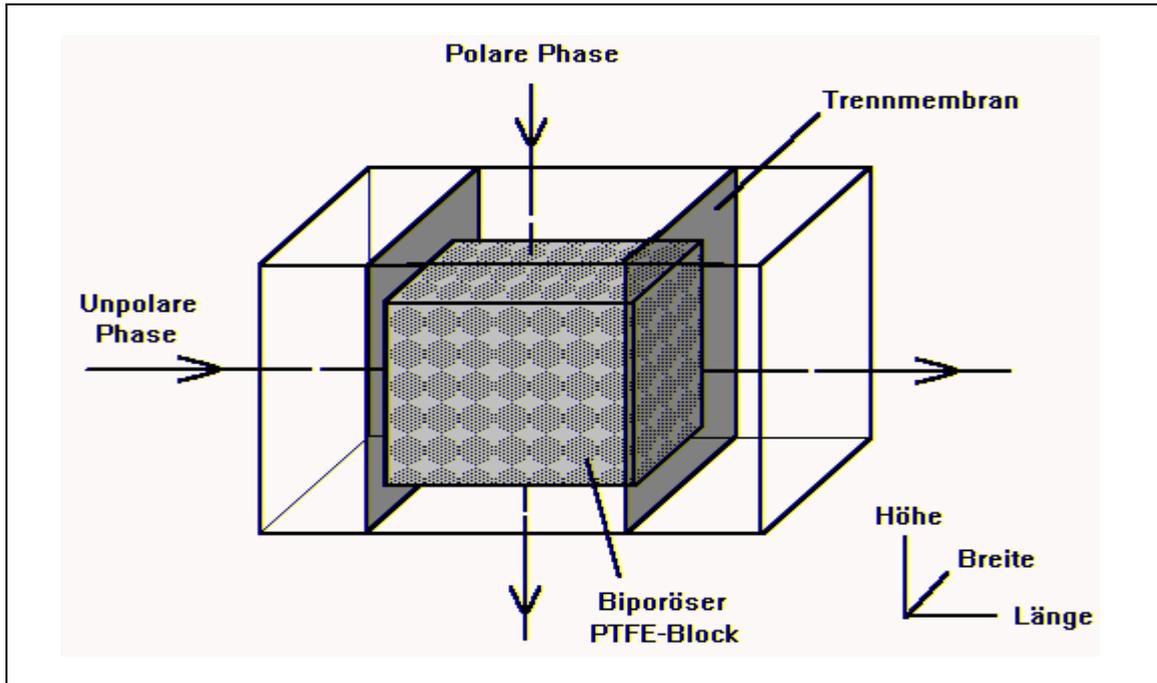


Bild 11: Schematischer Aufbau der CM-Zelle.

2.2.2 Prinzip der Chromatomembran-Zelle

In die Makroporen der CM-Zelle kann eine polare Flüssigkeit eindringen. Ist der Druck ausreichend klein, kann diese Phase jedoch nicht in die Mikroporen gelangen. Dies liegt an ihrem Kapillardruck in den Mikroporen, den sie hierfür überwinden müsste. In den Mikroporen kann sich nun eine unpolare Phase bewegen. Auch hier muss der Druck ausreichend klein sein, damit diese Phase nicht in die Makroporen eindringen kann. Um in die Makroporen zu gelangen, müsste sie die polare Phase aus diesen herausdrängen. Der Druck der polaren Phase muss daher nur größer gewählt werden als der der unpolaren, damit dies verhindert wird. Letztendlich kommt es also darauf an, das richtige Verhältnis der Drücke einzuhalten, damit ein stabiles System gewährleistet ist [63,65].

Die beiden Phasen können nun gleichzeitig und unabhängig voneinander durch die CM-Zelle fließen. Die mikroporösen Trennmembranen an Ein- und Ausgang für die unpolare Phase verhindern, dass die polare Phase diese Ausgänge wählen kann.

An der Phasenkontaktfläche kann ein Stoffaustausch stattfinden, der Extraktionsvorgang. Diese Phasenkontaktfläche kann eine Größe von bis zu $0,7 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ haben. Dieser Wert ergibt sich aus der experimentell ermittelten freien Oberfläche des PTFE-Granulats, aus dem die CM-Zelle hergestellt wird [71].

Bild 12 veranschaulicht die Drücke, die beim Fluss der Phasen durch die CM-Zelle auftreten:

- der Druck p_1 , mit dem die polare Phase in die Zelle gepumpt wird
- der Druck p_2 , mit dem die polare Phase die Zelle verlässt
- der Druck p_3 , mit dem die unpolare Phase in die Zelle gepumpt wird
- der Druck p_4 , mit dem die unpolare Phase die Zelle verlässt
- der Kapillardruck p_c .

Damit die unpolare Phase nicht in die Makroporen eindringen kann, muss der Druck der unpolaren Phase im Inneren der CM-Zelle kleiner sein als derjenige der polaren Phase. Mit anderen Worten: Der Eingangsdruck der unpolaren Phase muss kleiner sein als der Druck der wässrigen Phase am Zellenausgang:

$$p_3 < p_2 \quad (13)$$

Umgekehrt verhindert der Kapillardruck, dass die unpolare Phase von der wässrigen Phase aus den Mikroporen gedrängt wird. Daraus ergibt sich die

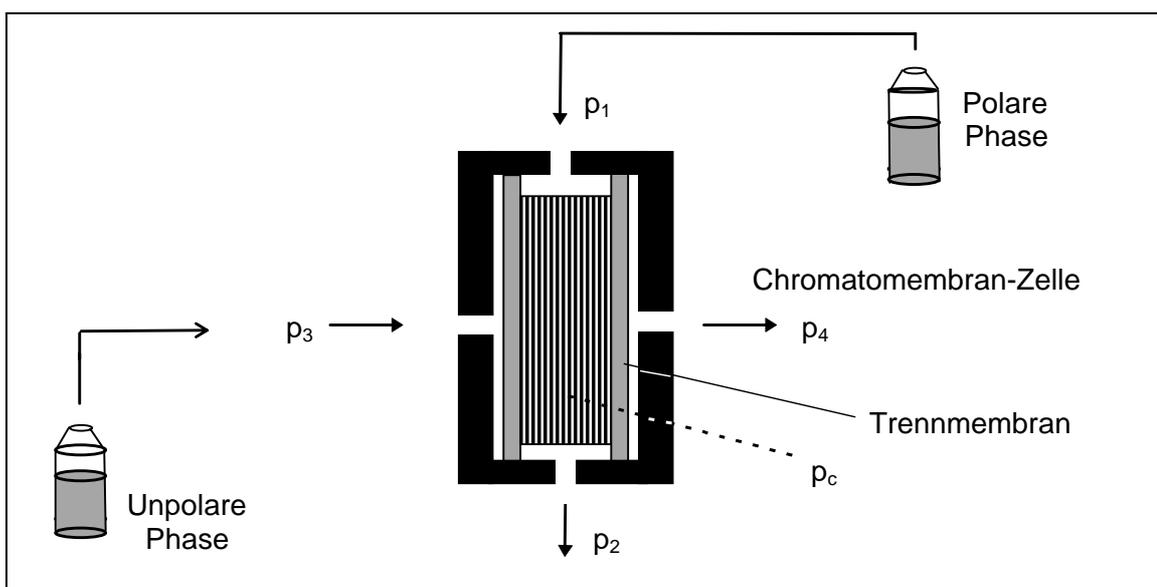


Bild 12: Druckbedingungen in der CM-Zelle.

Notwendigkeit, dass

$$p_1 < p_4 + |p_c| \quad (14)$$

ist.

Die Höhe des Kapillardrucks p_c ist also die entscheidende Größe in diesen Beziehungen. Der Kapillardruck selbst, der sich aus den Gleichungen von Young und Laplace zu Grenzflächenspannungen ableiten lässt, ist von dem Porenradius, vom Kontaktwinkel zwischen Flussrichtung und Mikropore und von der Oberflächenspannung der polaren Phase abhängig [67]:

$$p_c = \frac{2 \cdot \theta \cdot \cos \sigma}{r} \quad (15)$$

mit $\sigma = \text{Kontaktwinkel}$
 $\theta = \text{Oberflächenspannung}$
 $r = \text{Porenradius}$

Für Flüssigkeiten, die die Porenwände nicht benetzen, ist der Wert von p_c negativ. Der Kapillardruck kann jedoch nur theoretisch berechnet werden, da in der Praxis ein genauer Porenradius nicht zu bestimmen ist.

Solange die Bedingungen (13) und (14) eingehalten werden, ist ein unabhängiger Fluss der beiden Phasen gewährleistet.

Bei einem Stop-Flow-Verfahren, in dem die beiden Phasen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander durch die CM-Zelle fließen, gelten ähnliche Bedingungen. Hier genügt es jedoch, wenn während des Flusses der polaren Phase ihr Druck am Zelleingang geringer ist als ihr Kapillardruck in der Zelle. Auf der anderen Seite muss auch beim Fluss der unpolaren Phase deren Druck am Zelleingang niedriger sein als der Kapillardruck der polaren Phase. Diese Bedingung verhindert, dass die polare Phase aus den Makroporen gedrängt werden kann [68].

Grundlegende physikalische Prinzipien des chromatographischen Trennprozesses an stationären Phasen können auch auf die Extraktion mit einer CM-Zelle angewendet werden. Für chromatographische Prozesse kann die anfängliche Steigung der Langmuir-Adsorptionsisotherme zur Berechnung der Zonenverschiebung herangezogen werden. Bei einer steilen Adsorptionsisotherme wandern die Substanzen langsamer, es gilt der Zusammenhang [9]

$$U_i = \frac{W_0}{1 + k \cdot (V_1 / V_2)} \quad (16)$$

mit U_i = Zonenverschiebung der Komponente i
 W_0 = Flussrate der mobilen Phase
 k = Verteilungskoeffizient
 V_1, V_2 = Volumen der stationären bzw. der mobilen Phase

Wendet man diese Gleichung auf die Extraktion aus einer wässrigen Probe mit der CM-Methode an, kann W_0 als die Flussrate der wässrigen Phase und V_1 bzw. V_2 als das Volumen der Mikroporen bzw. das der Makroporen angesehen werden.

Soll der Durchbruch der zu extrahierenden Verbindung vermieden werden, muss die Bedingung

$$\frac{l}{U_i} \geq \frac{h}{W_{ex}} \quad (17)$$

mit l = In der Zelle zurückgelegte Strecke der polaren Phase
 h = In der Zelle zurückgelegte Strecke der unpolaren Phase
 W_{ex} = Flussrate des Extraktionsmittels

eingehalten werden [65].

Vernachlässigt man die Zonendispersion des Extraktionsmittels infolge der Re-Extraktion, ist der Quotient l/U_i dieser Gleichung proportional zur Retentionszeit einer Zone der Komponente i in der Zelle. In der Zeit, in der sich die Zone mit der zu extrahierenden Verbindung in der Zelle aufhält, muss diese Substanz von dem Extraktionsmittel aufgenommen werden. Analog ist die Flusszeit des Extraktionsmittels zum Quotienten h/W_{ex} proportional.

Ob ein Durchbruch stattfindet oder nicht, hängt vom Verhältnis der Flussraten zueinander ab. Setzt man die Zeit t_i als die Zeit, die eine Komponente in der flüssigen Phase benötigt, um durch die CM-Zelle zu wandern, und die Zeit t_g als die Zeit, die für eine Verschiebung der Komponente in Richtung des Gasflusses durch die CM-Zelle nötig ist, erhält man unter der Bedingung

$$t_i < t_g \quad (18)$$

ein Gleichgewicht zwischen den Phasen. Lediglich bei

$$t_g > t_i \quad (19)$$

findet eine vollständige Isolation der Komponenten statt (Bild 13). Bedenkt man, dass

$$t_g = V_g / W_G \quad (20)$$

mit $V_g = \text{Volumen der Mikroporen}$
 $W_G = \text{Flussrate der Komponente in der Gasphase durch die CM-Zelle}$

ist und sich W_G analog zu Gl. (16) als

$$W_G = \frac{W_g}{1 + (V_l / k \cdot V_g)} \quad (21)$$

mit $W_g = \text{Flussrate der Gasphase}$
 $V_l = \text{Volumen der Makroporen}$
 $k = \text{Verteilungskoeffizient}$

schreiben lässt, erhält man durch Einsetzen von Gl. (21) in Gl. (20)

$$t_g = \frac{V_l + k \cdot V_g}{W_l} \quad (22)$$

mit $W_l = \text{Flussrate der wässrigen Phase}$

Auf entsprechendem Wege ergibt sich

$$t_l = \frac{V_l + k \cdot V_g}{k \cdot W_g} \quad (23)$$

Setzt man diese beiden Gleichungen in die Beziehungen (18) und (19) ein, zeigt sich, dass die Gasflussrate im Vergleich zur Flussrate der wässrigen Phase genügend groß sein muss, um einen Durchbruch zu verhindern.

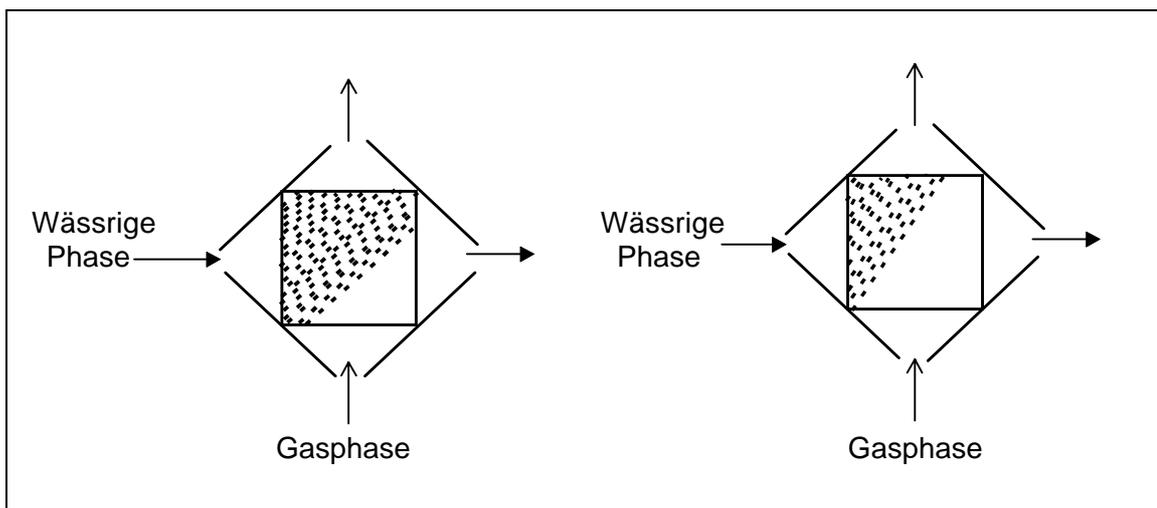


Bild 13: Zonenverschiebung einer Komponente bei unterschiedlichen Verhältnissen der Flussgeschwindigkeiten **mit Gleichgewichtseinstellung (links) und vollständiger Isolation (rechts).**

Wenn

$$W_l / W_g < k \quad (24)$$

ist, erreicht man eine vollständige Isolation der Komponenten. Bei

$$W_l / W_g > k \quad (25)$$

stellt sich zwischen den beiden Phasen ein Gleichgewicht ein [61]. Auf diese Weise erhält man eine zeitlich konstante Konzentration in der Gasphase, die bestimmt werden kann.

Die Übereinstimmung des Massenaustausches mit den Prinzipien von chromatographischen Prozessen war der Anstoß für die Benennung der Methode. Die Extraktion mit zwei mobilen Phasen als charakteristische Anwendung der Membrantechnik und die chromatographischen Prinzipien ergaben zusammen den Begriff *Chromatomembran-Methode* [69].

2.2.3 Die Chromatomembran-Methode in der Analytik

Die CM-Zelle verwirklicht, was bei Membranen allgemein angestrebt wird: eine relativ große Fläche auf einem kleinen Raum. Dadurch erreicht sie einen sehr effektiven Massenaustausch, was bereits bei der Sauerstoff-Entfernung aus wässrigen Proben mit Hilfe der CM-Zelle gezeigt wurde [70].

Bei Extraktionsschritten mit der CM-Zelle stehen mehrere Varianten offen, da als unpolare Phase Gase oder auch organische Lösungsmittel möglich sind. So können

- Stoffe aus einer wässrigen Phase in eine organische Phase transportiert werden.
- Verbindungen aus einer Gasphase in eine wässrige Phase extrahiert werden.
- Extraktionen aus einer organischen Phase in eine wässrige Phase vorgenommen werden.
- Extraktionen aus einer wässrigen Phase in eine Gasphase stattfinden.

Die ersten beiden dieser Varianten sind bereits in verschiedenen Arbeiten behandelt worden. Die Bestimmung anionischer Detergenzien in einer wässrigen Probe konnte nach einer Extraktion in eine Tetrachlorkohlenstoff-Phase vorgenommen werden. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass

anionische Tenside wie z.B. Alkylsulfate mit basischen organischen Farbstoffen Komplexe bilden, sogenannte Ionenassoziate. Diese Komplexe sind wasserunlöslich und können daher durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel von den Farbstoffen abgetrennt und photometrisch bestimmt werden [71].

Für die Analyse mit der CM-Methode wurde der basische Thiazin-Farbstoff Methyleneblau verwendet [72], der im sauren Medium mit Alkylsulfonaten und -sulfaten Komplexe im Verhältnis 1:1 bildet.

Die wässrige Probe wurde zunächst mit einer wässrigen Methyleneblau-Lösung in einer Reaktionsschleife vermischt. Nachdem sich dort der Komplex gebildet hatte, wurde die Lösung durch die CM-Zelle gepumpt, in der die Extraktion des Ionenassoziates vorgenommen wurde.

Trotz eines relativ ungünstigen Verteilungskoeffizienten des Komplexes zwischen den beiden Phasen von $k = 5$ konnte dabei infolge der großen Zahl an Extraktionsräumen innerhalb der CM-Zelle eine Nachweisgrenze von 20 $\mu\text{g/l}$ für Natrium-Dodecylsulfat erreicht werden.

Da hier in einem diskontinuierlichem System gearbeitet wurde, ohne eine vollständige Extraktion in der CM-Zelle zu erreichen, erhielt man eine Konzentration in der organischen Phase, die der Anreicherungszeit proportional war.

Auch eine Bestimmung von Kupfer in wässriger Lösung wurde nach einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der CM-Methode vorgenommen. Dabei bediente man sich der Dithizon-Reaktion des Kupfers: Kupfer(II)-Ionen reagieren sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung mit Dithizon zu Kupfer-Dithiozanat. Dieser bei einem pH-Wert zwischen 0,5 und 2 rotviolette Komplex lässt sich mit Tetrachlorkohlenstoff extrahieren.

In diesem Fall wurde das Dithizon gleich in der organischen Phase gelöst, die Komplexbildung fand an der Phasengrenzfläche in der CM-Zelle statt (Bild 14). Die Bestimmung erfolgte photometrisch mit einer Durchflußküvette [73].

Die zweite Möglichkeit der Extraktion in der CM-Zelle, die Gas-Flüssig-Extraktion, wurde bei der Bestimmung von Ammoniakspuren in der Luft eingesetzt. Als Absorptionslösung kam eine HCl-saure Kaliumchlorid-Lösung zum Einsatz, in der eine nahezu 100%ige Aufnahme des Ammoniaks stattfand [74]. Bei Anreicherungszeiten bis 30 s konnten potentiometrisch Nachweisgrenzen von 10 mg/m^3 erreicht werden.

Auch saure Bestandteile der Luft konnten nach einer Extraktion mit der CM-Methode in eine wässrige Phase bestimmt werden. So wurde die Absorption

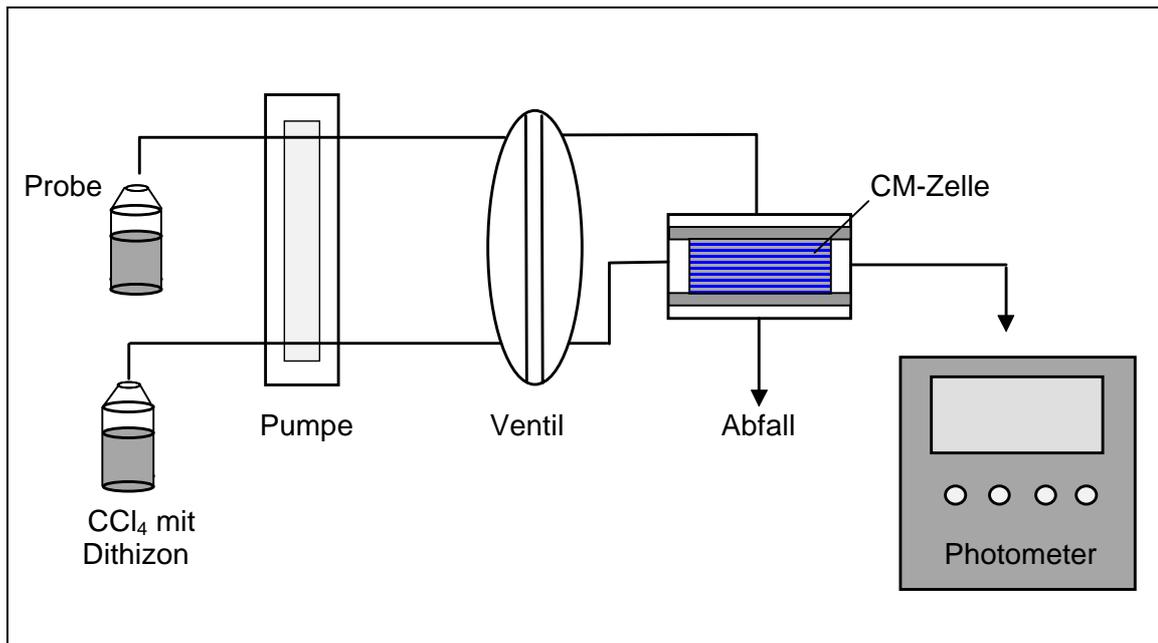


Bild 14: Fließschema für die Analytik von Kupfer in wässriger Lösung mit der CM-Methode (nach [73]).

von Schwefeldioxid, Stickoxiden und Chlorwasserstoff in unterschiedlichen Lösungen (Wasser, Wasserstoffperoxid-Lösung und Triethanolamin-Lösung) untersucht. Die Bestimmung der sich bildenden Anionen erfolgte mit Hilfe der Ionenchromatographie [75].

Es zeigte sich, dass bei der Wahl einer geeigneten Absorptionslösung eine annähernd 100%ige Absorption der Gase erreicht werden konnte. Bei den Stickoxiden gelang dies mit einer 0,2%igen Triethanolamin-Lösung, Schwefeldioxid konnte durch eine 0,12%ige Wasserstoffperoxid-Lösung vollständig absorbiert werden, und für Chlorwasserstoff genügte bereits tridest. Wasser. Die Nachweisgrenzen der drei Gase lagen unter 0,5 ppm für NO_2 und SO_2 und unter 1 ppm für HCl [76]. Durch eine Mischung der Absorptionslösungen wird eine simultane Bestimmung der Gase angestrebt. Auch eine Bestimmung von HF in der Luft konnte bereits erfolgreich realisiert werden [77].

Bislang nicht durchgeführt wurden Extraktionen aus einer organischen Phase in eine wässrige Phase und Extraktionen aus einer wässrigen Phase in eine Gasphase.

Ersteres wäre in seiner Anwendung etwas beschränkt, da spurenanalytische Untersuchungen von organischen Phasen in der Praxis nur selten von Interesse sind. Denkbar wäre es aber beispielsweise, auf diesem Wege den

Bleigehalt von Benzin zu bestimmen, indem das Blei aus den Benzin-Proben in eine wässrige Phase extrahiert wird [76].

Die Extraktion von Verbindungen aus einer wässrigen Probe in eine Gasphase erscheint vielversprechender. Bei der Headspace-Analyse und der Purge-and-Trap-Technik haben sich die Vorzüge einer solchen Aufarbeitung bereits gezeigt. Die vorliegende Arbeit untersucht, welche Vorteile eine Flüssig-Gas-Extraktion mit der CM-Methode bringt. Dazu wurde die CM-Methode mit der GC gekoppelt.

Eine weitere Veränderung gegenüber den bisherigen Arbeiten ist das Messen in einem Continuous-Flow-System (CFA). Bislang wurde stets in Flow-Injection-Systemen gearbeitet: Zunächst wurde die Probelösung durch die CM-Zelle gepumpt, nach erfolgter Anreicherung wurde der Fluß der Probe unterbrochen und das Extraktionsmittel von der CM-Zelle zum Detektionssystem gepumpt. In diesem Fall ist die Konzentration in der Phase, in die die Verbindungen extrahiert werden, dem Volumen der durch die CM-Zelle geflossenen Probenmenge proportional.

Bei einer On-line-Kopplung ist es aber oft von Vorteil beispielsweise für die Reproduzierbarkeit, wenn beide Phasen gleichzeitig in einem CFA fließen, da hierbei die im Extraktionsmittel vorhandene Information (in Form einer bestimmten Konzentration) nach der Messung nicht verloren geht. In einem CFA-System stellt sich in der Phase, in die extrahiert wird, eine zeitlich konstante Konzentration an absorbierten Substanzen ein. Daher wurde in dieser Arbeit die Kopplung der CM-Methode mit der GC von Beginn an in einem solchen CFA-Modus untersucht.