



UFZ-Bericht

Nr. 20/2001

Dissertation

**Kopplung von Membranseparations-
techniken mit spurenanalytischen
Methoden zur Bestimmung flüchtiger
und mittelflüchtiger Komponenten in
verschiedenen Matrices**

Barbara Hauser

**Kopplung von Membranseparationstechniken mit
spurenanalytischen Methoden zur Bestimmung
flüchtiger und mittelflüchtiger Komponenten in
verschiedenen Matrices**

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie
der Universität Leipzig
eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
von Diplom-Chemikerin Barbara Hauser
geboren am 22. März 1971 in Braunschweig

Leipzig, den 19.06.00

Bei Herrn Prof. Dr. W. Engewald, möchte ich mich für die Betreuung und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Popp für die jederzeit gewährte freundliche Unterstützung, seine ständige Diskussionsbereitschaft, die vielen praktischen Anregungen, sowie für die freien Gestaltungsmöglichkeiten bei der Bearbeitung des interessanten Themas.

Frau Dipl. Ing. G. Oppermann und Frau Dipl. Chem. H. Paschke möchte ich für die Durchführung der Headspace / GC-FID-Messungen danken.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung Organische Analytik des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe sowie die vielfältige praktische Unterstützung bedanken.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Mai 2000 in der Sektion Analytik des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle angefertigt und von Prof. Dr. habil. W. Engewald in Kooperation mit Dr. habil. P. Popp betreut.

Bibliographische Beschreibung:

Hauser, Barbara

Kopplung von Membranseparationstechniken mit spurenanalytischen Methoden zur Bestimmung flüchtiger und mittelflüchtiger Komponenten in verschiedenen Matrices

Universität Leipzig, Diss.

140 S., 228 Lit., 58 Abb., 37 Tab., Anhang

Referat:

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Kopplung von Membranextraktion als Probenvorbereitungstechnik mit drei verschiedenen analytischen Systemen zur Bestimmung organischer Verbindungen in wässrigen Proben. Im Gegensatz zu den konventionellen Extraktionsverfahren wird bei der Membranextraktion eine Polymermembran zur Trennung von zu analysierender Probe und dem flüssigen oder gasförmigen Extraktionsmittel verwendet. Die Analyte passieren die Membran, werden auf der anderen Seite in einem geeigneten Medium aufgenommen, angereichert und in ein analytisches System überführt.

Durch die Kombination mit Membranextraktion wurde ein mobiler GC-FID mit integrierter Thermodesorptionseinheit - vorgesehen für kontinuierliche VOC-Messungen in Luft - zu einem Analysator für flüchtige Organika in Wasser umgerüstet. Dazu wurden verschiedene Membranmodule entwickelt, die zum einen die statische Extraktion einzelner Wasserproben und zum anderen die kontinuierliche Extraktion eines Wasserstromes ermöglichen.

Der zweite Teil der Arbeit diente dazu, das Substanzspektrum für die Anwendbarkeit der Membranextraktion mit anschließender Anreicherung der Analyte auf externen Adsorptionsröhrchen beim Übergang von flüchtigen zu mittelflüchtigen Verbindungen einzugrenzen. Dazu wurde die Membranextraktion in Verbindung mit einem Thermodesorptions / GC-MS-Gerät verwendet und anhand der Reihe der Chlorbenzole und verschiedener Phenole systematisch die Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte und die Leistungsparameter der Methode untersucht.

Für mittel- bis schwerflüchtige Analyte wurde die Technik einer membrangesteuerten Lösemittelextraktion etabliert. Dabei wurden die Zielverbindungen aus einer flüssigen Probenmatrix durch eine Polymermembran mit einer geringen Menge organischen Lösemittels extrahiert. Der so erhaltene Extrakt wurde anschließend über Large-Volume-Injektion in einen GC-ECD überführt und analysiert.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	3
2. THEORETISCHER TEIL	5
2.1 Methoden der Spurenanreicherung organischer Verbindungen aus wässrigen Proben	5
2.2 Einführung in die Stofftrennung mit Membranen	12
2.3 Theorie des Stofftransportes durch eine nicht-poröse Membran	14
2.4 Membranextraktion in der Analytik	17
2.4.1 Pervaporation	17
2.4.2 Membrane introduction mass spectrometry - MIMS	19
2.4.3 Membranextraktion flüchtiger Verbindungen	20
2.4.4 Membrane extraction with a sorbent interface – MESI	23
2.4.5 Thermal desorption membrane application - TMDA	25
2.4.6 Passivsammler und Dialysetechniken	26
2.4.7 Membranvermittelte Flüssig-Flüssig-Extraktionen	27
3. MATERIAL UND METHODEN	31
3.1 Kopplung Membranextraktion mit dem mobilen GC-FID AirmoBTX	31
3.1.1 Standards und Reagenzien	31
3.1.2 Verwendete Flachmembranen und Hohlfasern	31
3.1.3 AirmoBTX Monitor HC 1000	32
3.1.4 Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX	33
3.1.4.1 Kalibrierung und Nachweisgrenzen	36
3.2 Kopplung der Membranextraktion mit Thermodesorption / GC-MS	36
3.2.1 Standards und Reagenzien	36
3.2.2 Thermodesorptionsröhrchen	36
3.2.3 Verwendete Flachmembranen und Hohlfasern	37
3.2.4 Thermodesorption / GC-MS	38
3.2.5 Kalibrierung der Thermodesorption	40
3.2.6 Membranextraktion in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS	40

3.2.6.1	Kalibrierung und Nachweisgrenzen	41
3.2.6.2	Bestimmung von Memory-Effekten	42
3.2.7	Headspace / GC-FID	42
3.3	Kopplung der membrangesteuerten Lösemittelextraktion mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD	43
3.3.1	Standards und Reagenzien	43
3.3.2	Verwendete Flachmembranen	43
3.3.3	Large-Volume-Injektion / GC-ECD	43
3.3.4	Membrangesteuerte Lösemittelextraktion	44
3.3.4.1	Kalibrierung und Nachweisgrenzen	45
3.3.4.2	Bestimmung von Memory-Effekten	45
3.3.5	Flüssig-Flüssig-Extraktion von Grundwasserproben	46
3.3.6	Übersichtsanalysen der Grundwasserextrakte mit GC-MS	46
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1	Kopplung Membranextraktion mit dem mobilen GC-FID AirmoBTX	47
4.1.1	STATISCHE MEMBRANEXTRAKTION	47
4.1.1.1	Vergleich unterschiedlicher Polymermembranen	47
4.1.1.2	Vergleich unterschiedlich dimensionierter Silikonhohlfasern	49
4.1.1.3	Einfluß der Länge der Silikonhohlfaser	51
4.1.1.4	Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion	52
4.1.1.5	Einfluß der Rührgeschwindigkeit	53
4.1.1.6	Einfluß der Temperatur	54
4.1.1.7	Leistungsparameter	55
4.1.1.7.1	Linearer Bereich und Nachweisgrenzen	55
4.1.1.7.2	Reproduzierbarkeit	57
4.1.1.8	Matrixeffekte	58
4.1.1.9	Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich mit Headspace / GC-FID	59
4.1.2	DYNAMISCHE MEMBRANEXTRAKTION	60
4.1.2.1	Einfluß der Flußrate des Wassers	61
4.1.2.2	Ansprechverhalten des Systems auf eine Stoßbelastung	62
4.1.2.3	Leistungsparameter bei verschiedenen Wasserflußraten	64
4.1.2.3.1	Linearer Bereich	64
4.1.2.3.2	Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen	65
4.1.2.4	Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich mit Headspace / GC-FID	67
4.1.3	Schlußfolgerungen	69

4.2	Kopplung der Membranextraktion mit Thermodesorption / GC-MS	72
4.2.1	MEMBRANEXTRAKTION VON LEICHTFLÜCHTIGEN VERBINDUNGEN	72
4.2.1.1	Kalibrierung der Thermodesorption leichtflüchtiger Verbindungen	72
4.2.1.2	Einfluß der Flußrate des Stickstoffstroms durch die Silikonhohlfaser	73
4.2.1.3	Einfluß der Rührgeschwindigkeit	74
4.2.1.4	Einfluß der Anreicherungszeit	75
4.2.1.5	Einfluß der Länge der Silikonhohlfaser	77
4.2.1.6	Vergleich von Headspace-Extraktion mit direkter Extraktion	77
4.2.1.7	Leistungsparameter für die Membranextraktion leichtflüchtiger Verbindungen	78
4.2.1.7.1	Linearbereich und Nachweisgrenzen	78
4.2.1.7.2	Reproduzierbarkeit	79
4.2.1.7.3	Extraktionsausbeuten und Memory-Effekte	79
4.2.1.8	Analytik von Grundwasserproben – Methodenvergleich mit Headspace / GC-FID	81
4.2.1.9	Vergleich verschiedener Flachmembranen	84
4.2.2	MEMBRANEXTRAKTION VON CHLORBENZOLEN	87
4.2.2.1	Kalibrierung der Thermodesorption von Chlorbenzolen	87
4.2.2.2	Vergleich von Headspace- Extraktion mit direkter Extraktion	88
4.2.2.3	Leistungsparameter der Membranextraktion von Chlorbenzolen bei 20 °C Wasser temperatur	89
4.2.2.4	Einfluß der Temperatur	91
4.2.2.5	Leistungsparameter der Membranextraktion von Chlorbenzolen bei 80 °C Wasser temperatur	92
4.2.3	MEMBRANEXTRAKTION VON PHENOLEN	93
4.2.3.1	Kalibrierung der Thermodesorption von Phenolen	93
4.2.3.2	Vergleich verschiedener Flachmembranen für die direkte Extraktion von Phenolen	94
4.2.3.3	Einfluß der Temperatur	96
4.2.3.4	Einfluß von Matrixkomponenten und Vergleich Flachmembran - Hohlfaser	97
4.2.3.5	Leistungsparameter der Phenolextraktion mit der Silikonhohlfaser	98
4.2.4	Schlußfolgerungen	100

4.3	Kopplung der membrangesteuerten Lösemittelextraktion mit Large-Volume-Injektion/GC-ECD	102
4.3.1	Kalibrierung Large-Volume-Injektion / GC-ECD	102
4.3.2	Vergleich verschiedener Membranen und Membrandicken	103
4.3.3	Einfluß der Extraktionszeit	105
4.3.4	Leistungsparameter	106
4.3.4.1	Linearbereich und Nachweisgrenzen	106
4.3.4.2	Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte und Reproduzierbarkeit	107
4.3.5	Einfluß von Matrixkomponenten	109
4.3.6	Analytik von Grundwasserproben	110
4.3.7	Analytik von Urinproben	114
4.3.8	Analytik von H-Milch	117
4.3.8.1	Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeuten aus Milch	118
4.3.8.2	Optimierung der Extraktionsausbeuten aus Milch	119
4.3.8.3	Leistungsparameter	120
4.3.9	Schlußfolgerungen	123
5	ZUSAMMENFASSUNG	125
6	LITERATUR	131
7	ANHANG	I

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
CIS	Cooled injection system = Kaltaufgabesystem
CLSA	Closed loop stripping analysis
DAD	Diodenarray-Detektor
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
ECD	Electron capture detector = Elektroneneinfangdetektor
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatograph
HCH	Hexachlorcyclohexan
HC	High capacity = Hochleistungsgewebe
HPLC	High performance liquid chromatography = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
KAS	Kaltaufgabesystem
LDPE	Low density polyethylene = Niederdruckpolyethylen
LHKW	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
LLE	Liquid-liquid-extraction = Flüssig-Flüssig-Extraktion
MESI	Membrane extraction with a sorbent interface = Membranextraktion mit Adsorbens-Fokussierung
MIMS	Membrane introduction mass spectrometry = Membraneinlaß-Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
NMR	Nuclear magnetic resonance = Kernresonanz (-Spektroskopie)
NPD	Stickstoff-Phosphor-Detektor
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEBA	Polyether-block-amid
PEEK	Polyetheretherketon
POMS	Polyoctylmethylsiloxan
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen

PTV	Programmed temperature vaporization = temperatur-programmierte Verdampfung
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RP	Reversed phase = Umkehrphase
SCD	Schwefel-Chemilumineszenz-Detektor
SPE	Solid phase extraction = Festphasenextraktion
SPME	Solid phase microextraction = Festphasenmikroextraktion
TMDA	Thermische Membran-Desorptions-Aufgabe
VOC	Volatile organic compounds = Leichtflüchtige organische Verbindungen

Symbole

A	Membranfläche [m^2]
c	Konzentration [mol/m^3]
D	Diffusionskoeffizient [m^2/s]
E_a	Aktivierungsenergie [J/mol]
H_s	Henryscher Verteilungskoeffizient Polymer / Gas [$\text{bar}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$]
J	Flußdichte [$\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
k	Stofftransportkoeffizient [m/s]
K	Nernstscher Verteilungskoeffizient [-]
l	Membrandicke [m]
P	Permeationskoeffizient [$\text{mol}/\text{m}\cdot\text{s}$]
p_i	Partialdruck der Komponente i [bar]
R	Allgemeine Gaskonstante [$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$]
T	Temperatur [K]

Indizes

g	Gas
o	gesamt
m	Membran
w	Wasser
i	Komponente i

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Die zur Charakterisierung der Schadstoffbelastung verschiedener Umweltkompartimente untersuchten Proben sind in der Regel sehr komplex, so daß die interessierenden Komponenten oft im Spurenbereich neben einer Vielzahl von Begleitstoffen nachgewiesen werden müssen. Daher ist vor der eigentlichen Analyse eine Isolierung und Anreicherung, häufig auch eine Vorfraktionierung der zu bestimmenden Komponenten erforderlich. Wachsende Erkenntnisse über die Toxizität und Langzeitwirkung von Umweltchemikalien und deren Metabolite ergeben dabei immer neue analytische Problemstellungen. Auch der Ersatz bereits als schädlich eingestufte Verbindungen durch andere Stoffe erfordert die Weiterentwicklung der Analysemethoden. Für die Analytik organischer Schadstoffe haben sich in der Umwelt-, Bio- und Lebensmittelanalytik chromatographische Trennmethoden durchgesetzt. Durch die Wahl geeigneter Trennsäulen und -bedingungen sowie empfindlicher Detektionstechniken können gas- und flüssigchromatographische Methoden im allgemeinen soweit optimiert werden, daß der reproduzierbare Nachweis der interessierenden organischen Substanzen möglich wird. Methoden, die mit Referenzsubstanzen etabliert wurden, sind jedoch oft nur unter Schwierigkeiten und erst nach zusätzlicher Optimierungsarbeit auf reale Probenmatrizes übertragbar.

Die Probenahme, Transport und Lagerung, sowie die Anreicherung der zu bestimmenden Verbindungen aus der Matrix stellen meist sowohl den größten Zeitaufwand als auch die größte Fehlerquelle des gesamten analytischen Prozesses dar. Bei jedem dieser Schritte können Analytverluste oder Kontaminationen auftreten. Aus diesem Grund bemüht man sich zunehmend um die Entwicklung von gleichermaßen selektiven wie effektiven Anreicherungsverfahren, die möglichst wenige Schritte beinhalten und idealerweise die Aufkonzentrierung der Analyte mit einer Aufreinigung des Extraktes verbinden. Daneben wird eine einfache Handhabbarkeit, Kostenminimierung und die Möglichkeit der Automatisierung der Probenvorbereitung angestrebt. Eine Rolle spielt dabei auch die Vermeidung großer Lösemittelmengen für die Extraktion von Umweltproben, da von organischen Lösemitteln Gefahren für die Umwelt (Abbau der Ozonschicht, Entsorgungsproblematik) und die menschliche Gesundheit (Neurotoxizität, kanzerogenes Potential) ausgehen. Außerdem stellt der Gebrauch von Lösemitteln, die für die Spurenanalytik hochrein sein müssen, einen erheblichen Kostenfaktor dar.

Ein weiterer Trend in der Umweltanalytik ist die Entwicklung mobiler Vor-Ort-Techniken, bei denen die Aufarbeitung und Analyse möglichst vieler Proben an verschiedenen Entnahmestellen „im Feld“ angestrebt wird. Im Gegensatz zur konventionellen Laboranalytik von Einzelproben, die lediglich die Belastung an einem definierten Ort zum Zeitpunkt der Probenahme widerspiegeln, ist so eine bessere örtliche und zeitliche Charakterisierung der Kontamination eines Standortes möglich. Dabei können Anhaltspunkte gewonnen werden, wo detaillierte Laboruntersuchungen sinnvoll sind. Außerdem werden Fehler in der Probenahme kompensiert, sowie Veränderungen der Proben bei Transport und Lagerung vermie-

den. Das Ziel mobiler Analytik sind häufig kontinuierliche on-line-Verfahren, die zudem eine zeitaufgelöste und damit vollständigere Erfassung der Belastungssituation ermöglichen.

Die Membranextraktion erfüllt viele der genannten Anforderungen an eine moderne Probenvorbereitungstechnik. Hierbei werden die Analyte aus dem Probenmaterial durch eine hydrophobe Polymermembran in ein fließendes oder stagnierendes Extraktionsmedium überführt und direkt oder nach zusätzlicher Anreicherung in ein Analysengerät überführt. Dabei wird das Membranmaterial so gewählt, daß Salze und makromolekulare Bestandteile die Membran nicht passieren können. Auf diese Weise ist bei der Extraktion eine gute Matrixabtrennung gewährleistet. Im Falle eines fließenden Extraktionsmediums handelt es sich um eine Nicht-Gleichgewichts-Methode, mit der hohe Anreicherungsfaktoren erzielt werden können.

Eine bereits gut untersuchte Anwendung ist die Membranextraktion flüchtiger organischer Verbindungen aus Wasser mit Hilfe von Silikongummi-Membranen (Burger *et al.*, 1996; Xu und Mitra, 1994). In dieser Anordnung diffundieren die organischen Analyte aus dem Wasser durch eine hydrophobe Membran in einen Gasstrom und werden auf Adsorbentien oder einer beschichteten Kapillare angereichert. Durch Thermodesorption dieses Adsorptionsmediums werden sie anschließend in einen Gaschromatographen überführt und analysiert. Die Vorrichtung zur Membranextraktion kann über ein entsprechend modifiziertes Injektionssystem direkt mit dem Gaschromatographen gekoppelt werden, der extrahierende Gasstrom stellt in diesem Fall auch das Trägergas dar (Yang *et al.*, 1994 a; Mitra *et al.* 1996 a). Die Technik ist lösemittelfrei, automatisierbar und kann aufgrund ihres einfachen Aufbaus in mobile, feldfähige Analysengeräte integriert werden (Matz *et al.*, 1996 a; Matz *et al.*, 1998). Der Verbreitung der Membranextraktion als Routinemethode steht vor allem entgegen, daß die meisten publizierten Anordnungen neben der Konstruktion eines Membranmoduls apparative Modifikationen an dem verwendeten kommerziellen Gaschromatographen erfordern. Außerdem ist das mit diesen Techniken analysierte Substanzspektrum häufig auf unpolare, leichtflüchtige Verbindungen beschränkt – die Leistungsfähigkeit der Methode für mittelflüchtige oder polarere Komponenten wurde bisher nicht ausreichend systematisch untersucht.

Für die Membranextraktion von mittel- und schwerflüchtigen, sowie polareren Verbindungen aus flüssigen Proben können statt eines Gasstroms geringe Mengen Lösemittel - oder für ionische Verbindungen Pufferlösungen - als Extraktionsmittel eingesetzt werden. Die hydrophobe Membran trennt in diesem Fall die Probe vom Extraktionsmedium und verhindert deren Durchmischung sowie die Bildung von Emulsionen. Die Analyte lösen sich in der Membran, diffundieren durch sie hindurch und werden im Extraktionsmedium angereichert. Dabei sind verschiedene Anordnungen möglich: Die flüssige Probe kann stagnieren, während das Extraktionsmittel auf der anderen Membranseite fließt, beide Phasen können gegenläufig zueinander fließen, beide können stagnieren oder die flüssige Probe passiert die Membran, während die Akzeptorlösung stagniert. Der letztgenannte Fall ergibt die höchsten Anreicherungsfaktoren (Jönsson und Mathiasson, 1999 a). Die Akzeptorlösung kann über eine Probenschleife oder eine die Analyte zurückhaltende Vorsäule direkt in ein Analysengerät geleitet werden, so daß Extraktion und

Analyse quasi in einem Schritt erfolgen. Direkte Kopplungen von derartigen Membranextraktionsmodulen mit HPLC wurden bereits beschrieben (Nilvé *et al.*, 1994; Knutsson *et al.*, 1996 a), auch einige Kombinationen mit GC sind bekannt (Melcher und Morabito 1990; Shen *et al.*, 1998 a; Shen *et al.*, 1998 b). Die Technik kann für das kontinuierliche Monitoring von Wasserströmen direkt vor Ort adaptiert werden, um zeitlich variierende Kontaminationen zu erfassen (Melcher *et al.*, 1992). Durch die direkte Kopplung von Extraktion und Analyse werden die Fehlerquellen des analytischen Prozesses reduziert, gleichzeitig können die benötigten Volumina von Probe und Extraktionsmittel minimiert werden. Für die weitere Verbreitung solcher Techniken sind zum einen die Vereinfachung der Membranmodule sowie deren Kompatibilität mit bestehenden Analysesystemen erforderlich.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Membranextraktion als Probenvorbereitungstechnik mit drei verschiedenen analytischen Systemen gekoppelt werden.

Der für kontinuierliche Luftmessungen konzipierte mobile Gaschromatograph AirmoBTX Monitor HC 1000 sollte durch die Verbindung mit verschiedenen selbst konstruierten Membranextraktionsmodulen zu einem on-line-Wasseranalysator umgewandelt werden. Die Eignung der Membranextraktion als mobile Analysentechnik wird zwar immer wieder in der Literatur herausgestellt, bisher jedoch nur von wenigen Autoren innerhalb tragbarer Analysengeräte realisiert. Dazu sollten unter Auswahl verschiedener leichtflüchtiger Modellschubstanzen mit dem AirmoBTX die folgenden Punkte bearbeitet werden:

- Bau eines geeigneten Membranmoduls für die Verwendung von Flachmembranen und Schlauchmembranen (Hohlfasern) für die statische Extraktion von einzelnen Wasserproben
- Auswahl eines geeigneten Membranmaterials, Vergleich von Flachmembranen und Hohlfasern
- Optimierung der Extraktionsparameter wie: Dimensionen der zu verwendenden Hohlfaser, Platzierung der Membran direkt in der Wasserprobe oder im Dampfraum über der Probe, Temperatur und Rührgeschwindigkeit des Wassers
- Einfluß von Matrixkomponenten
- Ermittlung der Leistungsparameter des Systems
- Anwendung des Systems für die Analyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in Grundwasserproben, Vergleich der Ergebnisse mit einer Referenzmethode
- Bau einer Durchflußzelle für die kontinuierliche Analytik eines Wasserstroms
- Ermittlung der Leistungsparameter bei verschiedenen Wasserflußraten und des Ansprechverhaltens auf eine Stoßbelastung
- Einsatz des dynamischen Membranmoduls für die Vor-Ort-Analytik von Grund- und Oberflächenwässern

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die Möglichkeiten und Grenzen der Kombination Membranextraktion-Thermodesorption-Gaschromatographie für einen sinnvollen Einsatz innerhalb der Wasseranalytik ermittelt werden. Dazu wurde ein GC-MS mit einer Thermodesorptionseinheit verwendet. Diese Anordnung bot größere Modifikationsmöglichkeiten als der mobile Gaschromatograph, da sowohl die Trennsäule, als auch die Adsorptionsmaterialien im Glasverdampferrohr und in den Adsorptionsröhrchen problemloser variiert werden konnten. Außerdem stellte das Massenspektrometer eine leistungsfähigere Detektionstechnik dar als der Flammenionisationsdetektor. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf folgende Punkte:

- Bau eines Membranextraktionsmoduls für die Arbeit mit externen Adsorptionsröhrchen
- Optimierung der Extraktionsparameter anhand leichtflüchtiger Verbindungen
- Ermittlung der Leistungsparameter für VOC, Einsatz der Methode für quantitative VOC-Bestimmung in kontaminierten Grundwässern, Vergleich der Ergebnisse mit einer Referenzmethode
- GC-MS-Screening der Grundwässer zur Abschätzung der Bandbreite der Verbindungen, die durch die Membran permeiert
- Ermittlung der Leistungsfähigkeit der Methode für ausgewählte semivolatile Verbindungen
- Untersuchung von Memory-Effekten und der Möglichkeit ihrer Minimierung
- Untersuchungen zur Selektivität verschiedener Membranmaterialien für die VOC-Extraktion und die Extraktion von Phenolen aus Wasser

Im dritten Teil der Arbeit sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Vorteile der Membranextraktion auch für die Extraktion von semivolatilen Verbindungen aus wässrigen Proben zu nutzen. Dazu sollte ein Extraktionsgefäß entwickelt werden, in dem die Probe durch eine Membran hindurch in eine geringe Menge Lösemittel extrahiert werden kann. Der Lösemittelextrakt wurde anschließend mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD analysiert. Durch die Verwendung der Large-Volume-Injektion sollte - ähnlich wie bei der Thermodesorption - ein möglichst großer Anteil des Extraktes für die Analyse zu Verfügung stehen, um so benötigtes Probe- und Lösemittelvolumen zu minimieren. Zur Etablierung der Methode sollten die folgenden Punkte untersucht werden:

- Optimierung der Extraktionsparameter wie: Extraktionszeit, verschiedene Membranmaterialien und -dicken und Injektionsvolumen des Lösemittels anhand von Chlorbenzolen (Tri- bis Hexachlorbenzol) sowie den Isomeren der HCH als Modellsubstanzen
- Ermittlung der Leistungsparameter der optimierten Methode
- Einsatz für die Quantifizierung von Chlorbenzolen und HCH in stark kontaminierten Grundwässern, Vergleich der ermittelten Gehalte mit einer konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktion als Proben-vorbereitung
- GC-MS-Screening der Membran-Lösemittelextrakte dieser Grundwässer zur Abschätzung des mit dieser Methode extrahierbaren Substanzspektrums
- Leistungsfähigkeit der membran gesteuerten Lösemittelextraktion für komplexere Matrices anhand von Urin und Milch

2. Theoretischer Teil

2.1 Methoden der Spurenanreicherung organischer Verbindungen aus wässrigen Proben

Aufgrund der oft geringen Konzentrationen organischer Schadstoffe in wässrigen Umweltproben muß ihrer Bestimmung, die in der Regel chromatographisch erfolgt, ein geeignetes Anreicherungsverfahren vorangestellt werden. Für den Nachweis von Analyten im Rahmen der Trinkwasserverordnung, deren Grenzwerte meist im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich liegen, sind dabei Anreicherungsfaktoren zwischen 100 und 1000 erforderlich. Von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der zu bestimmenden Substanzen - insbesondere ihrer Polarität und Flüchtigkeit - hängt es dabei ab, welche Anreicherungstechnik angewandt wird. Einen Überblick über Möglichkeiten der Anreicherung organischer Verbindungen aus Wasser geben Koester und Clement (1993), Onuska (1989), Starostin und Witkiewicz (1994), Lopez-Avila (1999) und Dean (1998).

Ein verbreiteter Ansatz zur Bestimmung von leichtflüchtigen Verbindungen, wie z.B. Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) oder leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW), aus Wasser ist ihre Überführung in die Gasphase mit anschließender gaschromatographischer Analyse. Die Konzentration des Analyten in der Gasphase hängt von seinem Partialdampfdruck, seiner Wasserlöslichkeit, der Ionenstärke und der Temperatur des Wassers sowie dem Volumenverhältnis zwischen wässriger Phase und Dampfraum (Headspace) ab. Für die Anreicherung von leichtflüchtigen Verbindungen werden diese Parameter so gewählt, daß das Verteilungsgleichgewicht möglichst weit auf der Seite der Gasphase liegt.

Bei der **statischen Headspace-Methode** (Bohnenstengel *et al.*, 1993; Roe *et al.*, 1989; Kolb, 1999) wird die wässrige Probe in einem gasdichten Gefäß meist mit Helium für wenige Sekunden unter Druck gesetzt. Bei Ablassen dieses Überdruckes wird dann ein bestimmtes Gasvolumen des Dampfraumes entnommen und direkt in einen Gaschromatographen injiziert. Das Gasvolumen, das ohne Verlust von Trenneffizienz injiziert werden kann, ist bei der Kapillargaschromatographie auf wenige Milliliter beschränkt. Die Probe wird vor der Analyse bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen wässriger Phase und Dampfraum temperiert. Höhere Temperaturen verschieben das Verteilungsgleichgewicht des organischen Analyten dabei zugunsten der Gasphase. Die Anreicherung im Dampfraum kann außerdem durch Zusatz von Salz (Aussalzeffekt) zur wässrigen Probe und Einstellen des pH-Wertes gefördert werden (Huber *et al.*, 1988). Bei der statischen Headspace-Analyse kann aus einer Probe auch mehrmals hintereinander Dampfraum entnommen und injiziert werden (Multiple Headspace-Extraktion). Aus der Differenz der resultierenden Peakflächen kann dann auf den Ausgangsgehalt der Probe geschlossen werden. Die Betriebsweise der Multiplen Headspace-Extraktion bietet sich vor allem für Proben an, für die eine Kalibrierung durch Zumischen von Standards nicht möglich ist, wie z.B. für feste Proben oder sehr flüchtige Analyte (Namiesnik *et al.*, 1990). Die Vorteile der statischen Headspace-Extraktion liegen

in ihrer Einfachheit, Präzision und Automatisierbarkeit. Diese Methode wird für die Bestimmung von LHKW und BTEX aus Wasser im Rahmen der DIN empfohlen (DIN 38407 Teil 5 und Teil 9). Für den Nachweis der BTEX nach DIN mit einem FID werden Bestimmungsgrenzen von 5 µg/l angegeben. Die statische Headspace-Extraktion ist zudem für eine breite Palette von Probenmatrizes einsetzbar. So werden Blutalkoholbestimmungen ebenfalls routinemäßig mit Hilfe der statischen Headspace-Extraktion durchgeführt.

Die Nachweisgrenzen der Headspace-Technik können durch den Einsatz **dynamischer Headspace-Analyse (Purge and Trap)** verbessert werden. Bei dieser Technik wird die zu untersuchende Probe kontinuierlich mit einem Inertgas durchspült. Die flüchtigen Analyte werden mit dem Inertgas über ein Adsorbens (z.B. Tenax oder Kohlenstoffadsorbentien) oder eine gekühlte, beschichtete Kapillare geleitet und dort angereichert. Anschließend werden die Analyte durch rasches Aufheizen dieser Trap thermisch desorbiert und in einem schmalen Injektionsband auf die Trennsäule eines Gaschromatographen überführt. Bei Verwendung von gepackten Adsorptionsröhrchen als Trap ist dazu eine Refokussierung vor der analytischen Säule notwendig. Da bei diesem Prozeß eine nahezu quantitative Anreicherung der Analyten aus dem gesamten Probevolumen erreicht werden kann, sind bei der dynamischen Headspace-Extraktion Nachweisgrenzen im niedrigen ng/l-Bereich realisierbar (Borelli, *et al.*, 1996). Da Wasser sowohl die analytische Säule schädigen als auch den Detektor beeinflussen würde, verfügen kommerzielle Purge-and-Trap-Apparaturen meist über eine Vorrichtung zur Trocknung des Purge-Gases, (Silgoner *et al.*, 1997). Einen Überblick über die apparative Entwicklung der Purge and Trap-Technik geben Abeel *et al.* (1994). Die dynamische Headspace-Extraktion hat, z.B. im Rahmen der EPA, Eingang in zahlreiche genormte Methoden der Umweltanalytik gefunden. Sie ist für eine Vielzahl unterschiedlicher Probenmatrizes anwendbar - neben der Analytik von Wasser wird sie z.B. in der Lebensmittelanalytik (Kaufmann, 1997), für Blutbestimmungen (Ashley *et al.*, 1992) oder die Bestimmung von VOC in Böden eingesetzt (EPA / SW 846-5030A; Askari, *et al.*, 1996). Probleme treten beim Ausblasen schäumender Proben auf, dem kann durch Zusatz von Entschäumern oder die Integration von Schaumfiltern in die Apparatur begegnet werden (Abeel, *et al.*, 1994). Der hohen Nachweisempfindlichkeit und vielseitigen Verwendbarkeit der dynamischen Headspace-Extraktion (Kolb, 1999) steht ein relativ hoher apparativer Aufwand als Nachteil gegenüber. Für gut wasserlösliche Verbindungen sind zudem sehr lange Extraktionszeiten erforderlich.

Eine weitere Methode zur Überführung flüchtiger Verbindungen aus flüssigen Proben auf ein Adsorptionsmedium ist die **Sprühextraktion (Spray and Trap)** (Namiesnik *et al.*, 1990). Dabei wird die Probe aus einem gefüllten Probengefäß mittels Druckluft in einen Zerstäuber gefördert und in einem leeren Vorlagengefäß versprüht. Der dadurch in dem Vorlagengefäß erzeugte Überdruck wird über ein Adsorptionsrohr entspannt, das nach Trocknung thermodesorbiert und gaschromatographisch analysiert werden kann. Die Sprühextraktion ist auch für tensidhaltige oder sonstige schäumende Proben geeignet und kann für mobile Feldanalytik angepaßt werden (Kesner, 1993; Matz und Kesner, 1993).

Eine weitere lösemittelfreie Anreicherungstechnik ist die **Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Microextraction, SPME)**. Sie wurde 1989 von Pawliszyn *et al.* erstmals beschrieben (Belardi und Pawliszyn, 1989) und ist seit 1993 kommerziell verfügbar. Bei diesem Verfahren erfolgt die Anreicherung an einer polymerbeschichteten Quarzfaser, die in die zu untersuchende flüssige Probe oder deren Dampf- raum eintaucht. Die Quarzfaser ist in eine modifizierte Spritze integriert, die nach Extraktion der Probe direkt in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt werden kann. Dort werden die Analyte thermisch desorbiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt (Pawliszyn, 1997). Die kommerzielle Faser hat einen Außendurchmesser von 110 µm, eine Länge von 1 cm und ist mit einem 7 - 100 µm dicken Polymerfilm beschichtet. Bei der direkten Festphasenmikroextraktion aus stark matrixbelasteten flüssigen Proben können Matrixbestandteile auf der Faser akkumulieren, so die Anreicherungseigenschaften der Faser verändern und die Chromatographie negativ beeinflussen (Graham, *et al.*, 1996). Die Exposition der Faser im Dampfraum über der Probe ist demgegenüber auf eine breitere Palette von Probenmatrizes, wie auch heterogene Suspensionen oder feste Proben anwendbar, setzt aber voraus, daß die Analyte ausreichend flüchtig sind. Die für eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und Faser benötigte Expositionszeit kann je nach Analyt und verwendeter Faserbeschichtung von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Obwohl im allgemeinen nur ein geringer Prozentsatz des Analyten aus der Probe extrahiert wird, können die Nachweisgrenzen der Festphasenmikroextraktion mit konventionellen Anreicherungstechniken konkurrieren, da die Gesamtmenge des extrahierten Analyten in das Analysensystem überführt wird.

Faserbeschichtungsmaterialien unterschiedlicher Polarität und Dicke werden durch die Firma Supelco (Bellefonte, USA) angeboten. Durch die Wahl der Beschichtung kann eine gewisse Selektivität der Extraktion erreicht werden. Für die Extraktion unpolarer Verbindungen wird das als stationäre Phase in der Gaschromatographie weit verbreitete Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet, das auch der Hauptbestandteil der in dieser Arbeit verwendeten Silicongummi-Membranen ist.

Die Festphasenmikroextraktion wurde bereits in vielen Bereichen der Umweltanalytik (Liu *et al.*, 1997; Popp *et al.*, 1995), der Lebensmittel- und Bioanalytik (Schäfer *et al.*, 1995; Miller, *et al.*, 1996) und auch in der pharmazeutischen und toxikologischen Analytik (Chiarotti und Marsili, 1994; Kumazawa *et al.*, 1995) eingesetzt, ist bisher jedoch noch kein Bestandteil standardisierter Verfahren. Einige Übersichtsartikel sowie zwei Bücher zur Anwendungsbreite der SPME sind bereits erschienen (Zhang *et al.*, 1994; Pawliszyn, 1995; Eisert und Levsen, 1996 a; Eisert und Pawliszyn, 1997; Peñalver *et al.*, 1999; Pawliszyn, 1999; Scheppers Wercinski, 2000).

Die Entwicklung von SPME-Autosamplern, die mit allen handelsüblichen Gaschromatographen zu koppeln sind, verdeutlicht das kommerzielle Bemühen, die SPME als Routinemethode für analytische Labore zu etablieren. Eisert und Levsen (1996 b) beschreiben den Prototypen eines vollautomatischen on-line- Systems SPME / GC zum quasi-kontinuierlichen Monitoring von Pestiziden in einem Wasserstrom.

Ein kommerzielles SPME-HPLC-Interface (Shirey *et al.*, Supelco Appl. note; Haag, 1996) ermöglicht die Kopplung der SPME mit der HPLC. Hier werden die auf der Faser angereicherten Analyte innerhalb

einer Desorptionskammer, die die Injektionsschleife ersetzt, mit einer geringen Menge Lösemittel desorbiert und mit der mobilen Phase auf die Trennsäule überführt.

Die Festphasenmikroextraktion ist in Verbindung mit GC eine lösemittelfreie einfach zu handhabende, unaufwendige Probenvorbereitungstechnik, die zudem preiswert (eine Faser kann bis zu 100 Mal wiederverwendet werden) und für flüchtige und mittel- bis schwerflüchtige organische Verbindungen gleichermaßen einsetzbar ist. Nachteilig ist die oft aufwendige Optimierung aller Extraktions- und Desorptionsparameter, wie Expositionszeit bis zur Gleichgewichtseinstellung, Temperatur, Desorptionszeit und -temperatur, die für jede Verbindung getrennt erfolgen muß. Außerdem müssen Matrixeinflüsse in Realproben sorgfältig untersucht werden.

Silikongummi kann auch **direkt als Adsorbens** für die Anreicherung von flüchtigen und mittelflüchtigen Verbindungen aus Luft und Wasser verwendet werden. Ortner und Rohwer (1996) beschrieben die Sammlung von Luftproben auf Silikonhohlfasern mit 165 µm Wanddicke in einer Glaskapillare. Diese selbst gefertigten Adsorptionsröhrchen wurden anschließend in einem temperaturprogrammierbaren Injektor bei 250 °C desorbiert und die angereicherten Substanzen gaschromatographisch analysiert. Mit dieser Methodik konnten Aromaten von Toluol bis Pyren im ppt-Bereich nachgewiesen werden. In anderen Arbeiten wurden PDMS-beschichtete Dickfilmkapillaren zur Anreicherung von VOC verwendet (Burger und Le Roux, 1993; Lane *et al.*, 1988; Krieger und Hites, 1992). PDMS-beschichtete, thermodesorbierbare Glasfaserfilter sind kommerziell bei der Firma Dräger, Lübeck, erhältlich. Hier reichern sich flüchtige Verbindungen in der Silikonschicht an, während partikelgebundene Komponenten von dem Filter zurückgehalten werden. Die Filter können zum Sammeln großer Luftvolumina (bis 1000 L) verwendet werden, wobei z.B. auch höher chlorierte PCB angereichert und desorbiert werden können (Matz *et al.*, 1996 b). Um die Flußraten gegenüber Dickfilm-Kapillaren zu steigern, erprobten Balthussen *et al.* (1997 a) die Anreicherung einer breiten Palette von Luftschadstoffen auf einem gepackten Bett von PDMS-Partikeln mit 0,63 mm Durchmesser. Mit diesen Adsorptionsröhrchen konnten Probenahme-Flußraten bis 600 ml/min und Desorptions-Flußraten von 200 ml/min realisiert werden. Für die Analytik von Nicotin in Luft wurden unter Verwendung der mit PDMS-Partikeln gepackten Thermodesorptionsröhrchen vor allem im niederen µg/m³-Bereich wesentliche höhere Wiederfindungen erzielt als mit konventionellen Adsorbentien wie Tenax oder Chromosorb (Baltussen *et al.*, 1999 a). Die Anreicherung in PDMS geschieht nicht nur auf der Basis physikalischer Adsorption, auch polarere und höher molekulare Komponenten wie z.B. Benzo[a]pyren oder Nitropyren lösen sich in dem Polymer und können anschließend bei moderaten Temperaturen quantitativ desorbiert werden.

Dieselben mit PDMS-Partikeln gepackten Thermodesorptionsröhrchen wurden auch für die Extraktion von PAK und Organochlorpestiziden aus Wasser verwendet. Dazu durchströmte die Wasserprobe das PDMS-Bett, das nach sorgfältiger Trocknung thermisch desorbiert wurde. Vergleichbar zu dieser Technik ist die SPME oder das Open-tubular-trapping in mit stationären GC-Phasen beschichteten Kapillaren. Die Verteilungskoeffizienten der Analytmoleküle zwischen Wasser und PDMS können mit ihren Was-

ser / Oktanol-Verteilungskoeffizienten korreliert werden (Balthussen *et al.*, 1999 c). Durch die größere Menge an PDMS in den gepackten Röhrchen können jedoch eine fast quantitative Extraktion der Wasserprobe und damit niedrigere Nachweisgrenzen als mit der SPME erreicht werden. Ein Thermodesorptionssystem auf Basis dieser Technik wird von der Firma Gerstel kommerziell angeboten. Nachteilig ist die erforderliche lange Trocknung der Packung in einem Inertgasstrom, die zu Verlusten an leichter flüchtigen Analyten führt. Relativ neu ist die Entwicklung eines Silikon-beschichteten Magentrührkerns (Twister), der nach Exposition in der flüssigen Probe nur trocken getupft und anschließend in ein Thermodesorptionsrohr überführt und analysiert werden kann (Balthussen *et al.*, 1999 b).

Eine in der Wasseranalytik häufig und universell einsetzbare Methode zur Anreicherung von vorwiegend mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen ist die **Flüssig-Flüssig-Extraktion (Liquid-liquid-extraction LLE)**. Sie beruht auf der Verteilung der Analyten zwischen der wässrigen Phase und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösemittel gemäß dem Nernst'schen Gesetz. Durch die Wahl unterschiedlich polarer Lösemittel kann eine gewisse Selektivität der Extraktion erzielt werden. Für Substanzen mittlerer Wasserlöslichkeit kann durch Zugabe von Salz die Extraktionsausbeute erhöht werden (Aussalzeffekt). Zur Extraktion von sauren Verbindungen wird in der Wasserprobe ein niedriger pH-Wert eingestellt, damit die Analyte in ihre undissoziierte Form überführt werden und somit organophiler sind. Basische Verbindungen werden entsprechend bei hohen pH-Werten extrahiert.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist Bestandteil vieler genormter Verfahren in der Umweltanalytik. Sie wird z.B. für die Extraktion von PAH mit Cyclohexan nach DIN 38407 Teil 7 und 8, Extraktion von Phenolen mit Diethylether nach DIN 38407 Teil 10 und Organochlorpestiziden und PCB mit Dichlormethan nach EPA 608 eingesetzt. Auch die Multimethoden S 19-1 der DFG zur Bestimmung von Organochlor- und Organophosphor-Verbindungen, sowie verschiedener Pflanzenschutzmittel und die EPA-Methode 625 für die Analytik von neutralen, sauren und basischen Verbindungen beruhen auf einer mehrstufigen Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Der Nachteil der LLE ist der Verbrauch großer Mengen toxischer Lösemittel. Um das notwendige Nachweisvermögen zu erreichen, ist in der Regel eine weitere Aufkonzentrierung des organischen Extraktes durch Einengen notwendig, was häufig den Verlust flüchtiger Analyte bedingt. Außerdem können im Verlauf des oft mehrstufigen Extraktionsprozesses Kontaminationen eingetragen werden oder infolge der Bildung von Emulsionen Probleme bei der Phasentrennung auftreten.

Um diese Nachteile zumindest teilweise zu umgehen, wurden Verfahren zur on-line Extraktion mit nachfolgender automatischer Überführung des Extraktes in ein Analysengerät entwickelt. Bei der on-line-LLE wird die wässrige Probe periodisch in einen Lösemittelstrom injiziert. Da die Gleichgewichtseinstellung zwischen wässriger und organischer Phase einige Zeit dauert, werden mehrere Meter lange PTFE-Schläuche oder Quarzkapillaren verwendet, in denen sich Wasserprobe und Lösemittel in kleinen Segmenten fein ineinander verteilen. Auf diese Weise entsteht eine große Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen. Die Trennung der Phasen erfolgt nach der Extraktionskapillare in einem Phasenseparator - häufig

über eine semipermeable PTFE-Membran (De Ruiter *et al.*, 1987). Der Extrakt wird anschließend über eine Probenschleife in einen Gaschromatographen oder eine HPLC transferiert. Die on-line-LLE wurde erfolgreich z.B. für die Bestimmung von Halogenkohlenwasserstoffen in Seewasser (Fogelqvist *et al.*, 1986), Organochlorpestiziden in Grundwasser (Goosens *et al.*, 1990) und VOC in Wasser (Roeraade, 1985) eingesetzt. Auch on-line-Derivatisierungen innerhalb solcher Fließsysteme sind möglich (Goosens *et al.*, 1992; Ballesteros *et al.*, 1990).

Eine miniaturisierte Variante der statischen Flüssig-Flüssig-Extraktion ist die **In-Vial-Extraktion**. Bei dieser Technik werden ca. 1 ml Wasserprobe in einem Autosampler-Vial mit einer geringen Menge Lösemittel (bis zu 1 ml) extrahiert und der Extrakt nach der Phasentrennung direkt aus dem Vial in das Analysengerät injiziert. Um den Transfer der wässrigen Phase zu vermeiden, ist dazu ein Injektor mit einstellbarer Eintauchtiefe der Spritzennadel in das Autosampler-Vial erforderlich. Das Entscheidende bei diesem Verfahren ist, daß nach der Mikroextraktion der Extrakt mit Hilfe einer Large-Volume-Injektion im Prinzip vollständig in den GC oder die HPLC überführt wird, so daß die Gesamtmenge des separierten Analyten für die Bestimmung zur Verfügung steht. Dadurch kann das Probenvolumen im Vergleich zu einer herkömmlichen 1-µl-Injektion des organischen Extraktes drastisch reduziert werden. Verschiedene Autoren haben die In-Vial-Extraktion zur Bestimmung von organischen Wasserinhaltsstoffen angewendet, z.B. für die Extraktion von Organochlorpestiziden (Venema und Jelink, 1996), die Bestimmung von Phenolen (Munari *et al.*, 1994) oder die Anreicherung von Triazinen (Teske *et al.*, 1998; Beltran *et al.*, 1997).

Durch die Wahl sehr niedriger Injektionsgeschwindigkeiten von ca. 10 µl/min können mit Hilfe der Large-Volume-Injektion **wässrige Proben** auch **direkt** in einen GC **injiziert** werden (Teske *et al.*, 1998). Der Wasserdampf wird dabei während der Injektion über den Splitausgang abgeführt, während die Analyte auf dem mit Adsorbens gefüllten Glasverdampferrohr zurückgehalten werden, von dem sie anschließend durch thermische Desorption auf die kapillare Trennsäule überführt werden. Als Adsorbens für die direkte Wasserinjektion hat sich Tenax bewährt (Vreuls *et al.*, 1993). Um die chromatographische Säule vor Wasserdampf zu schützen, wurden teilweise Rückspülvorrichtungen verwendet; so konnten bis zu 1000 µl Wasser direkt injiziert werden (Mol *et al.*, 1993; Teske, 1999).

Eine Alternative zur Flüssig-Flüssig-Extraktion stellt die **Festphasenextraktion (Solid phase extraction - SPE)** dar (Liska *et al.*, 1989). Bei dieser Technik wird die zu untersuchende flüssige Probe über ein in Form von Kartuschen oder Membranen (Disks) fixiertes festes Adsorbens geleitet, an dem die Analyte angereichert werden. Die Anreicherung basiert je nach Art des Analyten und des Sorbens auf verschiedenen Wechselwirkungskräften, z.B. Dispersions-, Dipol-Dipol-, Wasserstoffbrücken-Bindungs- oder ionischen Wechselwirkungen. Die Desorption der Analyte erfolgt anschließend mit wenigen Millilitern eines geeigneten organischen Lösemittels. Durch sequentielle Elution kann eine Vorfraktionierung der Analyte erzielt werden. Für die Festphasenextraktion ist eine Vielzahl kommerzieller Adsorbentien verfügbar. Weit verbreitet sind Reversed-Phase-Materialien auf der Basis von Kieselgel. Ein in der Umweltanalytik häufig eingesetztes Adsorbens ist RP 18 mit an Kieselgel chemisch gebundenen

Octadecylgruppen (Goewie *et al.*, 1984; Reupert und Plöger, 1989). RP 18 wird auch innerhalb der DIN 38407 Teil 7 für die Bestimmung von Triazinen und Harnstoffherbiziden eingesetzt.

Besonders selektiv sind mit Antikörpern beladene Kartuschen, wobei die Antikörper speziell für die zu bestimmende Verbindung hergestellt werden (Farjam *et al.*, 1988; Farjam *et al.*, 1991). Einen weiteren Trend in der Herstellung selektiver Polymere für die SPE verkörpert die Technik des »Molecular Imprinting«. Sie basiert auf der Polymerisierung von quervernetzenden und funktionellen Monomeren in Gegenwart eines dem Analyten ähnlichen Templates. Das Templat wird nach der Polymerisierung entfernt, so daß Hohlräume mit einer spezifischen Form entstehen, in denen die funktionellen Gruppen des Polymers sehr selektiv mit dem Analyten wechselwirken können (Mayes und Mosbach, 1997; Sellergren, 1997). Der Einsatz von Molekular Imprinted Polymers (MIP) wurde z.B. für die Bestimmung von Triazinen beschrieben (Takeuchi *et al.*, 1999) und wird innerhalb der Bioanalytik z.B. für die selektive Anreicherung von Drogen favorisiert (Boos und Grimm, 1999). Bisher sind MIP jedoch nicht kommerziell erhältlich.

Die Festphasenextraktion ist als Routinemethode in der Analytik etabliert. Durch die Verwendung kommerzieller Vakuum-Boxen können mehrere Proben gleichzeitig bearbeitet werden, außerdem ist die Handhabung von Proben auch mit komplexer organischer Matrix möglich. Insbesondere durch den Einsatz von Restricted Access Materials (RAM), die aus einer äußeren hydrophilen Phase für den sterischen Ausschluß von makromolekularen Probestandteilen und einer inneren hydrophoben Phase für die Anreicherung der Zielverbindungen bestehen, können auch proteinhaltige Proben (z.B. Blutplasma, Gewebehomogenate) extrahiert werden. Die Optimierung der verschiedenen SPE-Schritte beinhaltet die Auswahl von Art und Menge des Adsorbens, seine geeignete Konditionierung vor der Aufgabe der Probe, eine ausreichende Trocknung nach der Anreicherung und die Auswahl geeigneter Lösemittel zur Desorption. Ein solches Mehrschritt-Verfahren bringt die Gefahr von systematischen oder zufälligen Fehlern, sowie die Möglichkeit zum Eintrag von Kontaminationen mit sich. Die Adsorptionseigenschaften der Kartuschen können von Charge zu Charge und in Abhängigkeit vom Hersteller variieren, so daß infolgedessen die Reproduzierbarkeit der Extraktion negativ beeinflusst werden kann (Poole und Poole, 1996; Din 38407 Teil 12). Die Anwesenheit von Partikeln kann den Fluß bei Aufgabe der Probe blockieren. Dem versucht man durch die Verwendung von Disks mit einem größeren Querschnitt zu begegnen. Bei der dennoch oft notwendigen Vorfiltration können Analytverluste auftreten.

Um eine externe Probenvorbereitung zu vermeiden, sind on-line-SPE-GC und -HPLC-Verfahren entwickelt worden (Jahr, 1998; Louter *et al.*, 1993; Louter *et al.*, 1999; Mol *et al.*, 1995). Dabei wird eine mit dem Adsorbens gepackte 2 - 10 mm lange Vorsäule mit 1 - 4,6 mm Durchmesser in ein Injektionssystem aus mehreren Mehrwege-Ventilen und Pumpen integriert. Nach Konditionierung dieser Vorsäule, wird die Probe aufgegeben, das Adsorbens getrocknet und die Analyte anschließend mit wenigen Mikrolitern Lösemittel oder HPLC-Eluent desorbiert. Dieses Eluat wird unmittelbar in das Analysensystem überführt. Vollständig automatische SPE-Kopplungen mit GC-MS und LC-MS wurden z.B. für die Bestimmung von Organochlorpestiziden, sowie die kontinuierliche Analyse von Flußwasser (Slobodnik *et al.*, 1996) reali-

siert. Mit einem SPE-GC-NPD bzw. -FPD System konnten verschiedene Organophosphorpestizide, Triazine und Organoschwefelpestizide im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich nachgewiesen werden (Picó *et al.*, 1994 a und b).

Die Membranextraktion befindet sich als Probenvorbereitung für die Analytik wässriger Proben noch in der Entwicklung. Innerhalb technischer Trennprozesse, die die präparative Reinigung oder Gewinnung von Stoffen in einem größeren Maßstab zum Ziel haben, werden Membranen jedoch seit langem in vielen Bereichen eingesetzt.

2.2 Einführung in die Stofftrennung mit Membranen

Das Trennen von Stoffgemischen gehört von der Analytik bis zur Verfahrenstechnik zu den grundlegenden Operationen in der Chemie. Zum An- oder Abreichern von Stoffen in Lösungen oder Gasen haben die konventionellen Verfahren, wie Destillation, Kristallisation oder Adsorption, in den letzten Jahren mit der Membrantrenntechnik eine interessante Ergänzung erfahren. Membranen werden als Trennmedien definiert, die einen selektiven Transport zwischen zwei Phasen vermitteln. Für den Transport durch die Membran kann man zwei Mechanismen unterscheiden: Trennen nach Größe entsprechend den Poren einer Membran (Siebmechanismus) oder durch unterschiedliche Permeabilitäten, resultierend aus unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten in einer dichten, unporösen Membran (Lösungs-Diffusions-Mechanismus). Dementsprechend werden Membranen in poröse und nicht-poröse bzw. dichte Membranen eingeteilt. Poröse Membranen weisen in ihrer Oberfläche Öffnungen auf, die größer als der Platzbedarf der membranbildenden Moleküle sind. Von der Querschnittsstruktur können Membranen symmetrisch oder asymmetrisch sein. Eine symmetrische Membran weist über die gesamte Membrandicke eine gleichförmige Struktur auf, während eine asymmetrische Membran zwei unterschiedlich dichte bzw. poröse Seiten hat. Dabei ist häufig eine dünne feinporige oder dichte selektive Trennschicht auf einen dickeren porösen Träger aufgebracht, der zur mechanischen Stabilisierung der Membran dient. Als Ausgangsstoffe zur Membranherstellung werden Polymere des Naturproduktes Cellulose und deren Derivate, synthetische Polymere wie z.B. PVC, PP, PE oder PTFE und auch anorganische Systeme (u.a. Pd, C, Keramik, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) eingesetzt. Eine Übersicht über die wichtigsten technischen Membranprozesse gibt **Tab. 2.1.** (nach Strathman, 1989), eine genauere Erläuterung der Prozesse sowie der dafür verwendeten Module sind bei Staudt (1992) und van de Merbel *et al.* (1993) zu finden.

Membrantrennverfahren werden zunehmend in Medizin, Prozeßtechnik und Analytik eingesetzt. Etwa 50 % des Umsatzes an Trennmembranen entfallen dabei auf medizinische Anwendungen. Allein für ca. 680.000 Patienten mit chronischem Nierenversagen werden jährlich weltweit 100 Mio. Dialysatoren zur Blutwäsche mit einer künstlichen Niere benötigt. Weitere Einsatzgebiete sind die Plasmafiltration, die Oxygenation zur Sauerstoffanreicherung im Blut in künstlichen Lungen oder die kontrollierte Wirkstoffabgabe transdermaler Systeme (Paul, 1997). Innerhalb von technischen Prozessen werden Mikrofiltrationsmembranen z.B. für die Klarfiltration von Getränken in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Ultrafiltrationsmembranen mit Porendurchmessern von 2 bis 100 nm eignen sich zur Abtrennung von

Proteinen aus Molke. Mit der Entwicklung asymmetrischer Membranen aus Celluloseacetat wurde eine Alternative zur Destillation für die Entsalzung von See- und Brackwasser durch Umkehrosmose gefunden. Gegenwärtig werden so mehr als 6 Mio. m³ Trinkwasser pro Tag unter Anwendung verschiedener Membrantypen hergestellt.

Tab. 2.1: Übersicht über die wichtigsten technischen Membrantrennprozesse (nach Strathman, 1989)

Trennprozeß	Triebkraft	Trennmechanismus	Anwendung	Membranstruktur
Dialyse	Konzentrationsgradient	Unterschiedliche Diffusionsraten	Trennung von hoch- und niedermolekularen Komponenten	Symmetrisch, porös/nicht-porös
Osmose	Konzentrationsgradient	Unterschiedliche Diffusionsraten	Wasser-Entsalzung	Symmetrisch, porös
Hyperfiltration= Umkehrosmose	Druckdifferenz (1 - 10 MPa)	Unterschiede in Löslichkeit und Diffusionsrate	Abtrennung von niedermolekularen Komponenten von einer Lösung	Asymmetrisch, nicht-porös (0,1 - 1 nm)
Ultrafiltration	Druckdifferenz (50 kPa - 1 MPa)	Unterschiedliche Membranpermeation (Siebeffekt)	Trennung von hoch- und niedermolekularen Komponenten	Asymmetrisch, porös (1 - 100 nm)
Mikrofiltration	Druckdifferenz (10 - 100 kPa)	Siebeffekt	Bakterienfiltration	Symmetrisch, porös (100 - 1000 nm)
Elektrodialyse	Elektrisches Potential	Selektiver Ionen-transport	Wasser-Entsalzung	Symmetrisch, ionisch
Elektroosmose	Elektrisches Potential	Unterschiedliche Diffusionsraten	Bodentrocknung	Symmetrisch, ionisch
Gastrennung	Druckdifferenz	Unterschiede in Löslichkeit und Diffusionsrate	Trennung von Gas-Mischungen	Asymmetrisch, nicht-porös
Pervaporation	Druckdifferenz	Unterschiede in Löslichkeit und Diffusionsrate	Trennung von Flüssigkeitsgemischen	Asymmetrisch, nicht porös

Auch für die Rückführung von Stoffen in laufende Produktionsprozesse können Membranen vorteilhaft genutzt werden. Die Rückgewinnung von Benzindämpfen an Umschlagstationen von Tanklagern mit Hilfe von Membrananlagen, gekoppelt mit Druckwechseladsorption, ist heute in Deutschland Stand der Technik. In der Gastrennung werden selektiv für Wasser durchlässige Nafion-Membranen zur Trocknung von Gasströmen verwendet. Von den in **Tab. 2.1** aufgeführten Prozessen wird nur die Pervaporation - also die Abtrennung von Organika aus einer wässrigen Phase unter Kapitel 2.4.1 näher erläutert, da die innerhalb dieser Technik verwendeten Membranen auch für die analytische Membranextraktion in Frage kommen.

Den medizinischen und technischen Einsatzgebieten gegenüber hat die Analytik in der Membrantrenntechnik nur einen kleinen Anteil. Im Labormaßstab werden Membranen vorwiegend für Reinigungsoperationen wie die Sterilfiltration oder die Abtrennung von Partikeln vor der Extraktion von flüssigen Proben eingesetzt. Eine Übersicht über den Einsatz von Membranextraktion als Probenvorbereitungstechnik

nik für die Analyse organischer Verbindungen gibt Kapitel 2.4. Aufgrund ihrer höheren Selektivität und der effektiveren Retention von Wasser werden für die Membranextraktion organischer Verbindungen vorwiegend hydrophobe nicht-poröse Membranen verwendet.

2.3 Theorie des Stofftransportes durch eine nicht-poröse Membran

Für die Beschreibung des Stofftransportes durch eine nicht-poröse Polymermembran wird das Lösungs-Diffusions-Modell zugrunde gelegt. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den Übergang einer organischer Substanz durch eine organophile Polymermembran in einen Gasstrom. Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell erfolgt der molekulare Stofftransport in fünf Schritten (Winston Ho und Sirkar, 1992) :

- (1) Die organischen Moleküle diffundieren aus der wässrigen Lösung zur Membranoberfläche.
- (2) Die Moleküle werden an der Membranoberfläche adsorbiert und lösen sich in dem Membranmaterial.
- (3) Die in der Membran gelösten Moleküle diffundieren durch die Membran in Richtung des Konzentrationsgefälles.
- (4) An der zweiten Membranfläche angekommene Moleküle werden desorbiert und verdampfen.
- (5) Der Dampf permeiert durch die Strömungsgrenzschicht in den Gasstrom.

Jeder der aufgeführten Schritte stellt einen Widerstand für den Stofftransport dar. Die Summe dieser Einzelwiderstände ergibt den Gesamttransportwiderstand ($1/k_o$), der den Stofffluß J von der wässrigen Phase durch die Membran in den Gasstrom begrenzt.

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_m \cdot K_{mw}} + \frac{1}{k_g}$$

Hierbei bedeutet k_o den Gesamttransportkoeffizient und k_w , k_m und k_g die Stofftransportkoeffizienten für die Barrieren Wasser, Membran und Gas, K_{mw} ist der Verteilungskoeffizient der Substanz zwischen Membran und Wasserphase.

Damit ergibt sich der Stoffstrom J aus dem Wasser in den Gasstrom zu:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} = k_o \cdot (c_w - c_g)$$

Hier steht A für die Membranfläche und $(c_w - c_g)$ für die Konzentrationsdifferenz der permeierenden Substanz zwischen Wasser und Gasstrom.

Das Konzentrationsprofil des gesamten Stoffübergangs durch die Membran zeigt **Abb. 2.1**.

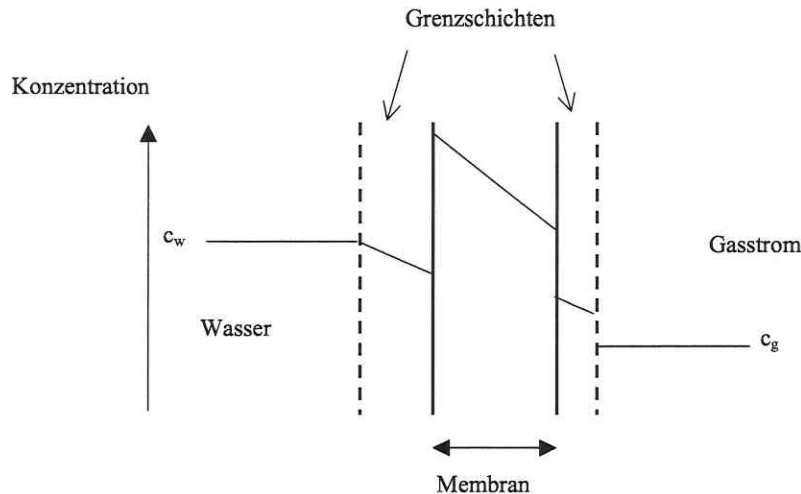


Abb. 2.1: Konzentrationsprofil bei der Permeation einer organischen Komponente durch eine Polymermembran (nach Luo *et al.*, 1997)

Die Massentransferwiderstände in Flüssigkeit und Gasstrom zu beiden Seiten der Membran können durch eine schnelle, möglichst turbulente Strömung oder intensives Rühren herabgesetzt werden (Pratt und Pawliszyn, 1992 a; Mitra *et al.*, 1996 a). Für die Pervaporation flüchtiger Verbindungen überwiegt der Massentransferwiderstand in der flüssigen Phase gegenüber den Widerständen bei der Passage durch die Membran und in den Gasstrom (Pratt und Pawliszyn, 1992 a).

An der Phasengrenze Flüssigkeit-Membran kommt es aufgrund des konkurrierenden Lösevermögens der Membran gegenüber dem Einsatzgemisch zur Einstellung eines Nernst-Verteilungsgewichtes. Für verdünnte Lösungen gilt:

$$\frac{c_w}{c_{m1}} = K_{mw}$$

wobei c_w und c_{m1} die Konzentrationen in Wasser und Membran und K_{mw} den Nernstschen Verteilungskoeffizienten darstellen. Auf der Permeatseite der Membran gilt im Gleichgewicht das Henrysche Gesetz, welches die Verteilung zur Gasphase beschreibt:

$$\frac{p}{c_{m2}} = H_s$$

Dabei ist p der Partialdruck der permeierenden Komponente, c_{m2} die Konzentration an der gasseitigen Membranoberfläche und H_s der Henry Verteilungskoeffizient zwischen Polymer und Gas. Das polymere Material der Membran besteht aus kettenförmigen Molekülsträngen, zwischen denen sich Hohlräume befinden. Die Dimension der molekularen Membranhohlräume (Porenquerschnitt $< 1 \text{ nm}^2$) verändert sich durch thermische Schwingungen der Molekülsegmente des Polymers ständig. Durch diese veränderlichen

molekularen Hohlräume wandern die Moleküle der permeierenden Komponenten sprungweise in Richtung abnehmender Konzentration. Die Diffusion in Membranen läßt sich durch die Fickschen Gesetze beschreiben. Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der diffusive Stofftransport j_i einer Molekülsorte i proportional zum Konzentrationsgradienten bzw. dem Gradienten des Partialdrucks dp_i im Diffusionsmedium entlang der Diffusionsstrecke dl . Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient D .

$$j_i = -D \cdot \frac{dp_i}{dl}$$

Der Diffusionskoeffizient einer Komponente durch ein Polymer hängt u.a. von der Molekülgeometrie und dem -volumen sowie von der Anwesenheit funktioneller Gruppen ab (LaPack *et al.*, 1994; Watson *et al.*, 1992). Zur Beschreibung des gesamten Stoffübergangs von der Flüssigkeit in die Gasphase hinter der Membran muß die Löslichkeit S der permeierenden Komponente in der Membran berücksichtigt werden. Hierzu dient der Permeationskoeffizient P , gegeben durch:

$$P = D \cdot S$$

Bei idealem Verhalten von Membran und reinem Permeand ergibt sich nach Aptel und Neel (1986) der stationäre Pervaporationsfluß im einfachen System zu:

$$J_i = D \cdot S \cdot \frac{(p_{iw} - p_{ig})}{l}$$

Der Permeatfluß J_i der Komponente i ist proportional zur Differenz der Partialdrücke in Flüssigkeit (w) und Permeat (g) auf beiden Seiten der Membran, der Löslichkeit und Diffusivität in der Membran und invers proportional zur Dicke der Membran l . Sowohl Löslichkeit als auch Diffusion sind stark temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion folgt dem exponentiellen Ansatz nach Arrhenius:

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Hier steht E_a für die Aktivierungsenergie, R für die allgemeine Gaskonstante und T für die Temperatur [Kelvin]. Nach Arrhenius läßt sich auch das Temperaturverhalten der Komponenten in Polymeren beschreiben:

$$S(T) = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Die Lösung organischer Verbindungen in einem hydrophoben Polymer ist in der Regel ein exothermer Vorgang. Dies drückt sich durch ein negatives Vorzeichen der Lösungsenthalpie ΔH aus. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit organischer Komponenten im Polymer daher ab. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist dagegen positiv, so daß die Diffusion mit Erhöhung der Temperatur steigt.

Die Effizienz der Extraktion einer Komponente durch eine Polymermembran hängt also sowohl von der Struktur der Membran und der Komponente (Beeinflussung der Löslichkeit und der Diffusion), als auch von der Temperatur und den hydrodynamischen Verhältnissen (Druck, Strömungsgeschwindigkeit) in Zufluß und im Permeat ab. Um eine möglichst große Konzentrationsgefälle über die Membran zu reali-

sieren, werden in den meisten Extraktionsmodulen der Zustrom der zu extrahierenden Lösung und der Gasstrom auf der Permeatseite gegenläufig geführt.

2.4 Membranextraktion in der Analytik

2.4.1 Pervaporation

Pervaporation ist der Transport von Stoffen durch homogene Polymerfilme, bei dem ein Phasenwechsel von der Flüssigkeit zum Dampf erfolgt. Triebkraft für den selektiven Transfer durch die Membran ist in der Regel eine Druckdifferenz, die durch Anlegen eines Vakuums auf der Permeatseite erzeugt wird. Der Druck wird dabei so weit abgesenkt, daß ein überhitzter Dampf entsteht. Dieser Dampf wird ständig von der Membranrückseite abgeführt und an einem Kondensator wieder verflüssigt. Ein möglichst niedriger Druck auf der Permeat-Seite erhöht den Fluß durch die Membran und verschiebt die Selektivität der Pervaporation vor allem zugunsten mittelflüchtiger Komponenten (Baudot *et al.*, 1999). Die für den Phasenwechsel erforderliche Verdampfungsenthalpie wird dem flüssigen Zulaufgemisch entzogen, das sich dadurch abkühlt. Um dem entgegen zu wirken und die Permeation zu fördern, wird der Zulauf erwärmt. **Abb. 2.2** zeigt ein allgemeines Verfahrensschema der Pervaporation.

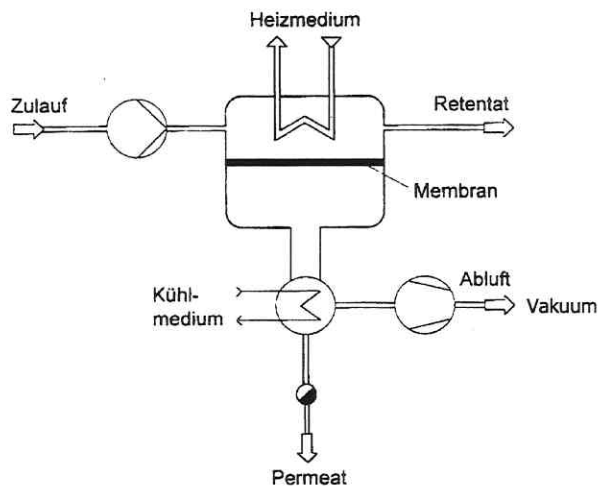


Abb. 2.2: Verfahrensschema der Pervaporation (nach Stürken, 1994 a).

Der Trenneffekt der Pervaporation wird durch die unterschiedlichen Permeationsgeschwindigkeiten der Gemischkomponenten des Zulaufes auf ihrem Weg durch die Membran erreicht. Die Löslichkeit der jeweiligen Komponente im Membranpolymer und ihr Diffusionskoeffizient in der Membran bestimmen dabei gemeinsam den Transportwiderstand der Membran. Aus diesem Grund werden Polymere gewählt, die den abzutrennenden Komponenten chemisch möglichst ähnlich sind. Durch den selektiven Austrag

von Gemischkomponenten kommt es in Membrannähe zu einer lokalen Konzentrationsabnahme der bevorzugt permeierenden Stoffe und zu einer Anreicherung der zurückgehaltenen Komponenten. Diese Konzentrationspolarisation verringert die Flußleistung der Membran und sollte durch eine hohe Turbulenz in der Zulaufströmung so gering wie möglich gehalten werden. Für die Pervaporation werden meist Kompositmembranen bestehend aus einer homogenen Polymerschicht von $\geq 1\ \mu\text{m}$ Dicke und einem hochporösen Träger mit ca. 30 - 150 μm Dicke oder über den gesamten Querschnitt homogene, nicht-poröse Membranen eingesetzt. Homogene Membranen können aufgrund ihrer geringeren mechanischen Stabilität nur in größeren Dicken verwendet werden. Hinsichtlich der Trennaufgabe können Pervaporationsmembranen in hydrophile und organophile Membranen eingeteilt werden.

Die hydrophilen Membranen werden zur Entfernung von Wasser aus organischen Lösungen eingesetzt und basieren auf Polymeren, die polare Gruppen enthalten (z.B. Polyvinylalkohol). Das größte Anwendungsgebiet der hydrophilen Pervaporation ist die Absolutierung von Ethanol. Dabei können Ethanolreinheiten von über 99,9 % erreicht werden, während sich Ethanol / Wasser-Gemische destillativ nur bis zum azeotropen Punkt (95,6 % Ethanol) trennen lassen. Weitere Anwendungen sind die Abtrennung von Wasser von anderen Alkoholen, Estern, Ketonen, Ethern, Aminen und organischen Säuren (Stürken, 1994 a).

Die organophilen Pervaporationsmembranen bestehen aus weitestgehend unpolaren Polymeren (z.B. Polydimethylsiloxan) und sind daher in der Lage, organische Moleküle aus wässrigen Lösungen zu extrahieren. Baudot und Marin (1997) verglichen die Selektivität verschiedener flacher Pervaporationsmembranen und -hohlfasern, deren Trennschicht aus Polydimethylsiloxan, Polymethyloctylsiloxan oder Polyether-block-amid bestand, mit der Gleichgewichtsverdampfung ohne Membran anhand der Extraktion einer breiten Palette von Aromastoffen aus wässrigen Lösungen. Die Selektivität der Pervaporation übertraf die der Gleichgewichtsverdampfung umso deutlicher, je hydrophober die Verbindungen und je höher ihr Molekulgewicht war. Weiterhin nahm die Selektivität mit der Membrandicke zu, da dickere Membranen einen effektiveren Ausschluß von Wasser bewirkten. Eine Korrelation der Pervaporationsselektivität mit verschiedenen thermodynamischen Molekülparametern stellten LaPack *et al.* (1994) auf; Bell *et al.* (1988) berücksichtigten hierbei zusätzlich die unterschiedliche Struktur glasartiger und gummiartiger Polymere.

Die Entwicklung selektiver Polymere für bestimmte Trennaufgaben ist Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten und kann auch - wie in dieser Arbeit - für analytische Anwendungen genutzt werden. Durch die Einführung funktioneller Gruppen wie Polyether oder Polyester, welche Wasserstoffbrückenbindungen mit den permeierenden Komponenten eingehen, konnte z.B. die Selektivität von PDMS-Membranen für Phenol gegenüber dem nicht-funktionalisierten PDMS gesteigert werden. Auch durch das Einführen von Amino-, Amido-, Pyridyl- und Cyano-Gruppen wurde eine Selektivitätssteigerung erzielt, wofür in diesen Fällen Säure-Base-Wechselwirkungen verantwortlich gemacht wurden (Bennett *et al.*, 1997). Die organophile Pervaporation wird präparativ zum Beispiel für die Rückgewinnung von Phenol aus Prozeßabwässern oder die Gewinnung von Aromastoffen aus Fermentationsprozessen eingesetzt

(Baudot und Marin, 1996). Eine Übersicht über in der Pervaporation verwendete Membranen und Module, sowie Anwendungsbeispiele gibt Staudt (1992).

2.4.2 Membraneinlaß-Massenspektrometrie - MIMS

Bei der »Membrane Introduction Mass Spectrometry« (MIMS) werden die durch eine Membran pervaporierenden Verbindungen direkt in das Hochvakuum eines Massenspektrometers überführt und analysiert (Bauer und Cooks, 1993 a). Diese Technik wurde 1963 durch Hoch und Kok eingeführt, um die Reaktionskinetik der Photosynthese zu untersuchen.

Die Kopplung der Membran-Pervaporation mit einem Massenspektrometer kann durch verschiedene Anordnungen realisiert werden, wobei eine semipermeable Membran entweder direkt vor der Ionenquelle des MS oder außerhalb des Massenspektrometers in der zu analysierenden Probe positioniert wird. Im Falle eines externen Membranmoduls wird das Pervaporat meist mit Hilfe einer Quarzkapillare in die Ionenquelle überführt (Slivon *et al.*, 1991; Wong und Cooks, 1995). Diese Konfiguration hat den Nachteil eines verzögerten Anstieges des MS-Signals (Harland *et al.*, 1987), von Memory-Effekten (Brodbeck und Cooks, 1985) und kann zu Analytverlusten aufgrund von Kondensation entlang der Zuleitungen führen (Schmidt *et al.*, 1984). Um Ansprechzeit und Memory-Effekte zu minimieren, führen alternative Anordnungen die flüssige Probe direkt an einer in unmittelbarer Nähe zur Ionenquelle angeordneten Membran vorbei (Abb. 2.3).

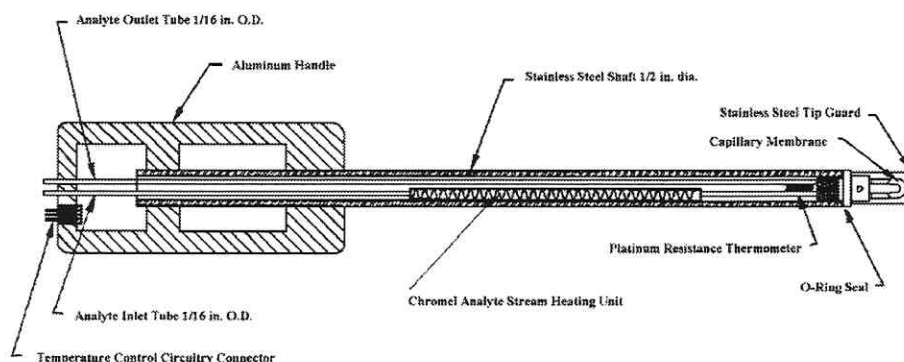


Abb. 2.3: Kapillares Membranmodul für die direkte Positionierung vor einer Ionenquelle (aus Bauer und Cooks, 1993 b).

Für die Membran-Massenspektrometrie hat sich PDMS im Vergleich zu anderen getesteten Polymeren als das am besten geeignete Membranmaterial erwiesen (Westover *et al.*, 1974). Sowohl für leichtflüchtige Verbindungen als auch so polare Analyte wie Ethanol oder Essigsäure wurden mit PDMS die höchsten Anreicherungsfaktoren erzielt (Eustache und Histi, 1981).

Neben Flachmembranen (Bier *et al.*, 1990) werden in der MIMS bevorzugt Hohlfasern eingesetzt, wobei die Wasserprobe die Hohlfaser entweder umströmen oder direkt durch sie hindurch fließen kann. Mit einer die Hohlfaser durchströmenden Wasserprobe können höhere Flußgeschwindigkeiten realisiert werden, außerdem wird die effektive Membranfläche maximiert, so daß mit dieser Geometrie höhere Anreicherungen erzielt werden (LaPack *et al.*, 1990). Unabhängig von der Anordnung bewirkt eine Erhöhung der Temperatur einen erhöhten Transfer vor allem der weniger flüchtigen, polareren organischen Komponenten aus dem Wasser durch die Membran (LaPack *et al.*, 1990; Harland *et al.*, 1987) verbunden mit einem schnelleren Ansprechen des MS, so daß in die direkt vor der Ionenquelle befindlichen Membranmodule häufig Heizdrähte integriert werden (Bier *et al.*, 1990; Lauritsen *et al.*, 1992, **Abb. 2.3**). Um die Ausbildung von Grenzschichten zu minimieren, wird zudem bei möglichst hohen Flußraten gearbeitet (Eustache und Histi, 1981; Bier *et al.*, 1990; LaPack *et al.*, 1990). Für hydrophobe, leichtflüchtige Verbindungen werden mit der MIMS Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich erzielt (Slivon *et al.*, 1991; Wenhui *et al.*, 1987). Unter Verwendung einer mikroporösen Teflonmembran konnten sogar so polare Komponenten wie Milchsäure und 5-Hydroxymethylfurfuraldehyd - ein Dehydratationsprodukt von Glucose - im g/l-Bereich nachgewiesen werden (Wong und Cooks, 1995). Lauritsen *et al.* (1992) beschrieben die Analyse von organischen Verbindungen in Lösemitteln mit Hilfe einer mikroporösen Polypropylenmembran. Dabei wurde der ebenfalls permeierende Lösemitteldampf als Reaktandgas für die chemische Ionisation genutzt. Das System wurde zudem für die Bestimmung von Additiven in Benzin eingesetzt.

Die Membran-Massenspektrometrie stellt eine robuste Analysentechnik dar, die mit Quadrupol-, Magnetsektorfeld- und Ionenfallen-Massenspektrometern kompatibel ist und sowohl Elektronenstoß- als auch chemische Ionisation erlaubt. Sie zeichnet sich durch ein schnelles Ansprechen, geringe Memory-Effekte und Nachweisgrenzen im ppb-Bereich aus, ohne daß eine zusätzliche Probenanreicherung erfolgen muß. In Kombination mit Fließinjektionstechniken kann MIMS für on-line-Messungen eingesetzt werden (Hayward *et al.*, 1990). Hier ist besonders die analytische Überwachung von Fermentationsprozessen (Kotiahio *et al.*, 1991) von Interesse. Weitere Anwendungsgebiete sind die Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen (Degn und Kristensen, 1986), die Gasanalytik (Evans und Arnold, 1975), die in-vivo-Bestimmung von Blutgasen (Brodbeck und Cooks, 1987) und der Nachweis organischer Kontaminanten in Wasser (Savickas *et al.*, 1989; Lister *et al.*, 1989). Weiterhin können Membran-Einlaßsysteme als Interface zwischen HPLC und MS eingesetzt werden (Ouyang *et al.*, 1997).

2.4.3 Membranextraktion flüchtiger Verbindungen

Bei der Untersuchung komplexer Umweltproben mit der Membran-Massenspektrometrie kann es durch das Fehlen einer chromatographischen Vortrennung der extrahierten Komponenten vor der Detektion aufgrund der dort vorliegenden Substanzgemische zu Überlagerungen kommen. Daher hat sich eine große Anzahl von Autoren mit der Entwicklung von Vorrichtungen zur Membranextraktion flüchtiger Verbindungen beschäftigt.

dungen in einen Gasstrom mit nachfolgender chromatographischer Trennung der Extrakte beschäftigt. Dabei wurden verschiedene Methoden zur Abtrennung und Anreicherung der Analyte aus dem Gasstrom eingesetzt.

Pratt und Pawliszyn (1992 a) entwickelten eine Durchflußzelle, innerhalb der eine wässrige Probe eine mikroporöse Polypropylenhohlfaser durchströmte, während gegenläufig dazu ein die Hohlfaser umfließender Stickstoffstrom permeierende flüchtige Verbindungen in ein mit Hexan gefülltes Autosampler-Vial überführte. Die dort angereicherten LHKW wurden anschließend mittels GC-ECD analysiert. Unter Variation der Extraktionsparameter wie Geometrie der Hohlfaser, Flußraten von Wasser und Stickstoff sowie der Anreicherungszeit wurden die experimentellen Ergebnisse mit der thermodynamischen Modellierung des Extraktionsprozesses verglichen, um die Bedingungen für die quantitative Extraktion von 180 µl Wasserprobe zu ermitteln. In einem ähnlichen Extraktionsmodul wurden Phenole aus einem Wasserstrom durch eine Silikonhohlfaser in die Faser umfließendes flüssiges CO₂ extrahiert, in 1-Propanol aufgefangen und anschließend gaschromatographisch analysiert. Hier wurden Wiederfindungen der Phenole von ca. 70 % erzielt. Die Verteilung der Phenole über das gesamte System wurde genau bilanziert (Yang und Pawliszyn, 1993 a).

Ein wesentlich größer dimensioniertes Membranmodul mit 200 parallel angeordneten 27 cm langen porösen Polypropylenhohlfasern wurde von Zander und Pingert (1997) für die Spurenanalytik von Geschmacks- und Aromastoffen in Trinkwasser konstruiert. Ähnlich dem Verfahren der »closed loop stripping analysis« (CLSA) wurden hier 3,8 l Wasser durch die Hohlfasern zirkuliert, während gegenläufig ein Luftstrom von 1,2 l/min im Kreislauf über die Hohlfasern und nachfolgend über eine Aktivkohle-Falle geführt wurde. Die Aktivkohle wurde nach 2 Stunden mit Dichlormethan eluiert und das Eluat mit GC-MS analysiert. Aufgrund des großen Probevolumens wurden mit dem Verfahren Nachweisgrenzen der Aromastoffe von 0,4 - 3,5 ng/l in Wasser erzielt. Gegenüber CLSA hoben die Autoren die bessere Nachweisbarkeit sehr flüchtiger Verbindungen, die bessere Reproduzierbarkeit und die einfachere Handhabbarkeit schäumender Proben hervor. Sehr niedrige Nachweisgrenzen von 0,05 - 5 ng/l werden auch von Groszko und Moore (1998) für die Bestimmung von Halomethanen in Seewasser beschrieben. Die Autoren leiteten 5 l Meerwasser/min über ein von Druckluft durchströmtes Faserbündel aus Silikonhohlfasern. Das Permeat wurde in einer Probenschleife gesammelt und mit GC-MS untersucht. Die quantitativen Ergebnisse waren vergleichbar zu denen, die mit einer Purge-and-Trap-Apparatur erzielt wurden.

Podar *et al.* (1996 a und b) konstruierten zwei hintereinander geschaltete Membranmodule aus je 100 - 600 mit PDMS beschichteten mikroporösen Polypropylenhohlfasern für die Reinigung von VOC-beladenen Gasströmen. Innerhalb des ersten Moduls strömte die VOC-beladene Luft durch das Innere der Hohlfasern, während gegenläufig durch das Modul fließendes Silikonöl die durch die Membranwände permeierenden VOC als Absorptionsmedium aufnahm. Das beladene Silikonöl wurde anschließend in ein zweites gleichartig aufgebautes Membranmodul geleitet und dort regeneriert, indem im Inneren der Hohlfasern Vakuum angelegt und die aus dem Öl in das Vakuum diffundierenden VOC auskondensiert wurden.

Für die Extraktion verschiedener leichtflüchtigen Verbindungen aus Wasser verwendeten Burger *et al.* (1996) eine 1 m lange von der Wasserprobe durchflossene Silikonhohlfaser. Die permeierenden Komponenten wurden von einem Stickstoffstrom zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glaskapillare getragen, dort angereichert, anschließend thermisch desorbiert und gaschromatographisch getrennt. Mit einer Wasserflußrate von 0,2 ml/min und einem Stickstoffstrom von 5 ml/min konnte so eine quantitative Extraktion der VOC erreicht werden, wobei die Methode im Bereich 100 ppt bis 1 ppm lineare Extraktionsraten aufwies.

Blanchard und Hardy (1986) sammelten die aus einem Wasserstrom durch eine flache Silikon-Polycarbonat-Membran permeierenden VOC in einer Probenschleife, die über ein 6-Wege-Ventil direkt mit einem GC-FID verbunden wurde, so daß mit diesem Aufbau eine quasi-kontinuierliche Messung von 23 VOC in Wasser im ppb-Bereich realisiert werden konnte. Shoemaker *et al.* (1993) erprobten die direkte Kopplung eines Flachmembran-Moduls mit einer Tenax-Adsorptionsfalle und einem GC-MS für die Extraktion von polaren mittelflüchtigen Verbindungen, wie z.B. 2-Propanol und 1,4-Dioxan, aus Wasser. Ein externes mit Tenax TA gefülltes Adsorptionsrohr verwendeten auch Lee und Hardy (1999) für die Anreicherung von Di- und Trichlorbenzolen, Nitrobenzol und Dinitrotoluolen nach Extraktion durch eine flache Silikon-Polycarbonat-Membran in einen Helium-Strom. Das Adsorptionsrohr wurde nach einstündiger Extraktion in einen Thermodesorber überführt und mittels GC-FID analysiert. Die Testkomponenten konnten so im Bereich 2,3 - 6,5 µg/l nachgewiesen werden, für die Dinitrotoluole lagen die Nachweisgrenzen mit ca. 300 µg/l allerdings wesentlich höher. In einer weiteren Arbeit wurde dieser Aufbau für die Extraktion von halogenierten Alkyl- und Phenylethern aus Wasser verwendet (Frantz und Hardy, 1999).

Die Analytik von Schwefelwasserstoff und verschiedenen leichtflüchtigen Sulfiden für die Qualitätskontrolle in Bier beschreiben Dercksen *et al.* (1996). Sie plazierten eine von Gas durchströmte 30 cm lange Silikonhohlfaser direkt in einer Bierflasche und sammelten die permeierenden Schwefelverbindungen in der Cryosäule einer Purge-and-Trap-Apparatur. Das mit einem schwefelsensitiven Detektor ausgerüstete System gestattete den reproduzierbaren Nachweis der Testkomponenten in Bereich 0,01 - 10 µg/l.

Die Membranextraktion kann auch für die Anreicherung flüchtiger Verbindungen aus dem Dampfraum fester Proben genutzt werden. Papaefstathiou und Luque de Castro (1997) bestimmten LHKW aus beheizten, intensiv durchmischten wässrigen Bodensuspensionen nach Pervaporation durch eine mikroporöse PTFE-Membran, Anreicherung auf Tenax und Thermodesorption. Mit diesem Aufbau wurden Nachweisgrenzen von 0,5 - 4 ng/g Boden erzielt. Eine ähnliche Pervaporationszelle mit mikroporöser PTFE- oder PVDF-Membran wurde für die Analytik von Fluorid in Wasser, verdünnter Düngertlösung und in Orangenblättern verwendet. Das in den Proben vorliegende Fluorid wurde zunächst mit Hexamethyldisiloxan zu flüchtigem Trimethylfluorsilan umgesetzt, das nach der Membranpassage in einem alkalischen Puffer aufgefangen und nach Hydrolyse wieder als Fluorid mit einer ionensensitiven Elektrode detektiert werden konnte (Papaefstathiou und Luque de Castro, 1995).

2.4.4 Membranextraktion mit Adsorbens-Zwischenfokussierung – MESI

Pawliszyn *et al.* entwickelten verschiedene direkt mit einem Gaschromatographen gekoppelte Membranextraktionsmodule, meist unter Verwendung von Silikonhohlfasern. Der Injektor wurde dazu jeweils so modifiziert, daß das Trägergas des GC zunächst das Membranmodul passierte und die extrahierten Verbindungen nach zusätzlicher Anreicherung und Fokussierung auf die GC-Kapillarsäule überführte. Die Zwischenfokussierung wurde entweder auf dem Anfang der mit Trockeneis gekühlten und einem Heizdraht umwickelten Kapillarsäule selbst oder auf einer zusätzlichen sogenannten »sorbent trap« durchgeführt. Diese Adsorptionsfalle bestand aus einer mit 95 µm PDMS beschichteten 1 cm langen SPME-Faser, die innerhalb einer unbeschichteten Kapillarsäule durch ein Peltier-Element gekühlt und schnell hochgeheizt werden konnte (Luo *et al.*, 1995). Durch die größere Filmdicke an PDMS war die Adsorptionskapazität gegenüber der Kapillarsäule erhöht, so daß unter schnellen GC-Bedingungen ohne Kühlung gearbeitet werden konnte, und das System dadurch für mobile Analytik attraktiver wurde (Yang *et al.*, 1994 b).

Das gesamte System ist unter dem Namen »**Membrane Extraction with a Sorbent Interface (MESI)**« in der Literatur bekannt (Abb. 2.4), wobei der Begriff mittlerweile auch von anderen Autoren verwendet wird, die mit ähnlichen Systemen arbeiten.

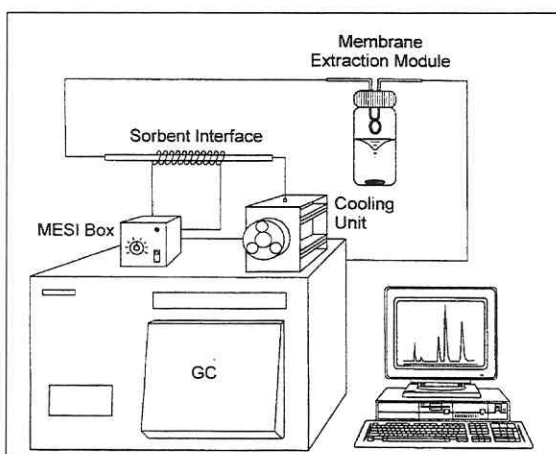


Abb. 2.4: Aufbau des MESI-Systems mit einem Dampfraum-Membranmodul (nach Yang *et al.*, 1996 c).
(MESI Box: regelbare Gleichstromversorgung mit computergesteuertem Heizregler)

Für die Konstruktion des Membranmoduls wurden sechs verschiedene Geometrien unter Verwendung einer 6 - 10 cm langen Silikonhohlfaser mit 305 µm innerem Durchmesser und einer Wandstärke von 165 µm verglichen:

- Die Hohlfaser wurde in einem 40 ml Glasvial direkt in einer statischen wässrigen Probe plaziert und von dem Trägergasstrom durchflossen.
- Die Wasserprobe in dem Vial wurde zusätzlich gerührt.
- Die Hohlfaser wurde im Dampfraum über der gerührten Wasserprobe plaziert (Abb. 2.4).

- Mit Hilfe einer Spritzenpumpe wurde ein kontinuierlicher Fluß der Wasserprobe durch das Vial generiert, so daß während der Extraktion die Analytkonzentration im Vial nahezu konstant blieb (dynamische Extraktion).
- Die Wasserprobe wurde innerhalb eines Glasrohres durch die Hohlfaser gepumpt, während der Trägergasstrom gegenläufig dazu über das Äußere der Faser durch das Glasrohr geführt wurde.
- In der umgekehrten Konfiguration wurde der Gasstrom durch die Hohlfaser und der Wasserfluß gegenläufig durch das Glasrohr geführt.

Innerhalb der statischen Extraktion verbesserte intensives Rühren der Probe sowohl die Ausbeute als auch die Reproduzierbarkeit der Extraktion (Yang *et al.*, 1994 a). Die höchste Extraktionsausbeute wurde mit dem Rohrmodul erzielt, innerhalb dessen die Wasserprobe durch die Silikonhohlfaser und der Gasstrom darüber geleitet wurde. Diese Anordnung erwies sich auch bereits für die Membran-Massenspektrometrie als die günstigste (LaPack *et al.*, 1990). Mit dieser Durchflußzelle wurden die Bedingungen für eine quantitative Extraktion verschiedener LHKW aus Wasser mittels einer Silikonhohlfaser und einer porösen Polypropylenhohlfaser ermittelt. Bei Verwendung der porösen PP-Hohlfaser mußte das Trägergas nach dem Membranmodul aufgrund der stärkeren Wasserpermeation zusätzlich mit einem Nafion-Trockner getrocknet werden (Pratt und Pawliszyn, 1992 b).

Durch Kombination des Membranmoduls mit einem Multiplex-GC-System konnte auf den Anreicherungsschritt verzichtet und so die Analysendauer verkürzt werden. Dabei wurde das vordere Ende der GC-Säule mit hoher Frequenz kurz beheizt und die so erzeugten Injektions-Signale mittels eines Computer-Algorithmus mit dem FID-Detektorsignal korreliert, das sich aus vielen überlagerten Injektionen ergab (Yang und Pawliszyn, 1993 b; Yang *et al.*, 1992). In Kombination mit einer statischen Dampfraum-Membranextraktion wurde die Multiplex-Injektionsmethode auch für einen GC-MS verwendet (Yang und Pawliszyn, 1996 a). Der Einfluß aller Extraktionsparameter wie Membrandicke und -länge, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Trägergasflußrate sowie Volumen von Dampfraum und flüssiger Phase wurde für die Membranextraktion aus Luft (Luo *et al.*, 1998), dem Dampfraum über einer gerührten Wasserprobe (Yang *et al.*, 1996 c) und der wässrigen Phase selbst (Luo *et al.*, 1997) mathematisch modelliert und experimentell überprüft. Unter optimierten Bedingungen wurden für die Extraktion von flüchtigen organischen Verbindungen aus Wasser mit dem FID Nachweisgrenzen im Bereich von 1 µg/l erzielt (Yang und Pawliszyn, 1996 b).

Das MESI-System wurde in ähnlicher Weise mit einem tragbaren GC-WLD (Chrompack 2002 Micro-GC) gekoppelt (Segal *et al.*, 2000). Zur weiteren Erhöhung der Adsorptionskapazität wurde hier statt der SPME-Faser eine gepackte Adsorptionsfalle verwendet. Das Membranmodul bestand aus einer sehr dünnen (0,25 µm) Silikon-Polycarbonat-Flachmembran, die in eine Kappe integriert wurde, die auf die zu analysierende Wasserprobe aufgesetzt wurde. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor hatte den Vorteil, keine zusätzliche Gasversorgung zu benötigen, detektierte jedoch neben den interessierenden VOC auch Was-

ser und Sauerstoff. Aus diesem Grund war die Trocknung des Gasstromes ebenso notwendig, wie das Umspülen der Membran mit Helium zur Minimierung des permeierenden Sauerstoffs.

Ein sehr ähnliches System wie das von Pawliszyn eingeführte MESI verwendeten Mitra *et al.* Die Gruppe arbeitete ebenfalls mit einer Silikonhohlfaser von 10 cm Länge, 305 µm innerem Durchmesser und einer Wandstärke von 165 µm, die innerhalb eines Glasrohres von der Wasserprobe durchflossen und dem umgeleiteten Trägergasstrom eines Gaschromatographen umströmt wurde. Im Unterschied zu dem Aufbau von Pawliszyn bestand das Anreicherungsmedium hier aus einer 14 cm langen mit Carbotrap C gepackten Edelstahlkapillare von 0,53 mm innerem Durchmesser. Diese sogenannte »microtrap« befand sich während der Anreicherung der Analyte bei Raumtemperatur und wurde für deren Desorption 500 - 1500 ms lang elektrisch beheizt, um ein schmales Injektionsband auf der chromatographischen Trennsäule zu generieren (Mitra und Yun, 1993). Bei Wasserflußraten von 1 ml/min, einer Temperatur von 80 °C, einem Trägergasstrom von 2 ml/min und einer Anreicherungszeit von 2 min wurden in Kombination mit einem GC-FID Nachweisgrenzen von 0,04 ppb für Toluol, 7,8 ppb für Dichlormethan und 212 ppb für Ethanol erzielt (Xu und Mitra, 1994). Der Linearbereich zwischen der Konzentration der VOC in Wasser und der extrahierten Analytmenge erstreckte sich über vier Größenordnungen. Die Extraktionsparameter dieses Systems wurden für die kontinuierliche Analytik leichtflüchtiger Verbindungen in Abgas- (Mitra *et al.*, 1996 b und c; Zhu *et al.*, 1998) und in Wasserströmen (Xu und Mitra 1994; Mitra *et al.*, 1996 a) optimiert.

In weiteren Arbeiten wurde dieser Aufbau dahingehend modifiziert, daß 0,4 - 10 ml Wasserprobe in einen kontinuierlichen Trägerstrom von destilliertem Wasser injiziert und das Modul vor der Injektion der nächsten Probe kurzzeitig mit Stickstoff gespült wurde. Mit diesem Verfahren konnten die Nachweisgrenzen leichtflüchtiger Verbindungen in Wasser auf 0,001 - 0,01 µg/l reduziert werden und waren somit niedriger als die in den Purge-and-Trap-Verfahren nach EPA 524.2 und 8260 angegebenen (Guo und Mitra, 1998; Mitra und Guo, 1998). Gleichzeitig konnten durch das Spülen der wasserführenden Hohlfasern mit Stickstoff Analytreste aus der Membran schneller entfernt werden. Somit wurde die Zeit bis zum Erreichen der chromatographischen Basislinie nach Injektion einer Wasserprobe verringert. Auch Da Rocha *et al.* (1999) zeigten, daß ein Stickstoffstrom von 35 ml/min geeignet war, die Memoryeffekte auf einer Silikonhohlfaser innerhalb von 10 - 15 min zu beseitigen, nachdem die Faser zuvor einer wässrigen VOC-Mischung mit 50 mg/l je Komponente ausgesetzt war. Für die Entfernung der weniger leichtflüchtigen Verbindungen wie z.B. Dibromchlormethan erwies sich die Verwendung von auf 60 °C temperiertem Stickstoff als vorteilhaft.

2.4.5 Thermische Membran-Desorptions-Aufgabe - TMDA

Eine Kombination aus Pervaporation und direkter Thermodesorption von Silikonhohlfasern stellten Matz *et al.* vor. Sie entwickelten mehrere direkt mit einem mobilen GC-MS gekoppelte Membransonden für die Vor-Ort-Analytik von Abwässern (Kesner, 1993) und die analytische Überwachung von Fermentati-

onsprozessen. Für die Module wurde der Name »**Thermal desorption membrane application (TMDA)**« geprägt. Innerhalb eines Glas- oder Edelstahlrohres umströmt die flüssige Probe eine Silikonhohlfaser mit Flußraten von 2 - 20 ml/min. Nach 2 - 5 Minuten wird das Wasser abgepumpt und die Membran 5 - 60 Sekunden lang auf 200 °C geheizt, wobei der Trägergasstrom des GC-MS die desorbierten Analyte in das Gerät überführt. Zu diesem Zweck ist ein Heizdraht auf das Rohr des Membranmoduls gelötet oder innerhalb der Hohlfaser angebracht. Nach der Injektion wird die weiterhin beheizte Membran im Rückstrom mit Trägergas gereinigt. Die mit diesem Aufbau erreichbaren Nachweisgrenzen bewegten sich zwischen 0,05 mg/l (Naphthalin) und 50 mg/l (Phenol). Ein Vergleich verschiedener Polymere wies PDMS innerhalb der TMDA-Technik als das geeignetste Material aus. Zwar hatten Nafion, PAN und PEBA eine höhere Affinität zu polaren, protischen Substanzen, konnten jedoch wegen ihrer mangelnden thermischen Beständigkeit nicht verwendet werden (Matz *et al.*, 1998). Die Betriebsparameter der TMDA-Sonde wurden optimiert, aufgrund der fehlenden Zwischenfokussierung wurden jedoch nur relativ niedrig aufgelöste Chromatogramme erhalten. In einem modifizierten Aufbau wurde eine Membransonde aus zwei von Trägergas durchströmten Silikonhohlfasern, direkt in die Kulturbrühe eines Fermenters eingetaucht und Fermentationsgase und VOC on-line gemessen (Matz und Lenneman 1996 a). In einer weiteren Arbeit verglichen die Autoren die TMDA-Technik mit Purge-and-Trap und zwei verschiedenen MESI-Konfigurationen für die Extraktion von unpolaren und polaren Verbindungen aus Wasser. Die extrahierten Verbindungen wurden jeweils auf einem Tenax-Adsorptionsrohr angereichert. In den MESI-Anordnungen wurde die Hohlfaser in einer gerührten Wasserprobe platziert bzw. die Wasserprobe über die Hohlfaser geleitet, während der Luftstrom durch das Innere der Hohlfaser passierte. Die TMDA-Technik reicherte durch die zusätzliche thermische Desorption der Membran vor allem polare, weniger flüchtige Verbindungen wie Propansäure, Indol und Phenol um den Faktor 2 - 5 stärker an als die anderen Techniken. Gleichzeitig traten bei der TMDA-Anreicherung wesentlich geringere Memory-Effekte in der Membran auf als bei den MESI-Aufbauten. Die MESI-Technik bewirkte allerdings den effektivsten Wasserausschluß, so daß hier auch mit höheren Wassertemperaturen gearbeitet werden konnte, ohne daß Wasser auf dem Tenax-Rohr kondensierte (Matz *et al.*, 1999).

2.4.6 Passivsammler und Dialysetechniken

Membranen werden auch für die Konstruktion von Passivsammlern verwendet. Mit ihnen soll die mittlere Belastung von Umweltmedien integrativ über einen gewissen Zeitraum erfaßt werden. Blanchard und Hardy (1984) exponierten dazu ein mit Adsorbens gefülltes Glasrohr, das mit einer Silicon-Polycarbonat-Membran verschlossen wurde, in einer Wasserprobe. Die aus dem Wasser durch die Membran diffundierenden Verbindungen reicherten sich auf dem Adsorbens an, wurden anschließend mit Lösemittel eluiert, bzw. thermisch desorbiert und gaschromatographisch analysiert. Diese Passivsammler wurden z.B. für die Anreicherung von LHKW und BTEX, (Blanchard und Hardy, 1985), Phenolen (Zhang und Hardy, 1989) und monocyclischen Aromaten (Lee und Hardy, 1998) erprobt.

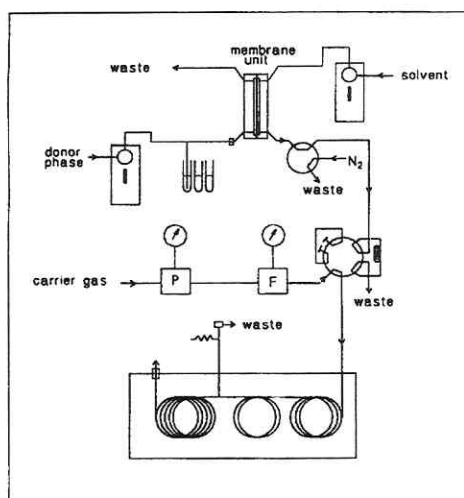
Huckins *et al.* (1990 a und b; 1993) präsentierten mit den semipermeablen Membransammlern (**»Semi-permeable membrane devices - SPMD«**) eine Passivsammlertechnik, die bevorzugt bioverfügbare organische Kontaminanten erfassen soll, die sich im Fettgewebe aquatischer Organismen anreichern können. Die SPMD bestehen aus schlauchförmigen Niederdruck-Polyethylen-Membranen (Low density polyethylene -LDPE), die zwischen den Polymerketten Hohlräume von maximal 10 Å aufweisen. Diese Schläuche sind mit dem Neutralfett Triolein gefüllt, in dem sich die durch die Membran diffundierenden organischen Verbindungen gemäß ihres Oktanol/ Wasser-Verteilungskoeffizienten anreichern. Die Kontaminanten werden nach Exposition der SPMD in den meist wässrigen Umweltmedien durch Dialyse in organische Lösemittel rückextrahiert und nach Aufkonzentrierung analysiert. Die SPMD-Technologie ist mittlerweile kommerziell verfügbar und wird besonders in den USA vielfältig eingesetzt. Als Beispiele dafür seien Arbeiten zur Abschätzung der Biokonzentration von PCB in einem Sumpfgebiet (Chambers, 1999), zur Messung von Kongenerenprofilen von PCDD/F und coplanaren PCB in SPMD nach Exposition in Flußwasser und -sediment im Vergleich zum Fettgewebe von Fischen (Rantalainen *et al.*, 1998) sowie zur Akkumulation von PCB und Organochlorpestiziden aus einem Hafenbecken genannt (Hofelt und Shea, 1997).

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht eine unter dem Namen **»Diphasic dialysis«** publizierte Dialysetechnik, bei der auch höher molekulare polare Verbindungen in einem mit organischem Lösemittel gefüllten Dialyseschlauch aus regenerierter Cellulose angereichert werden. Der Dialyseschlauch wird dazu in die flüssige Probe gehängt, diese mehrere Stunden lang geschüttelt und der Lösemittel-extrakt nach Phasentrennung getrocknet, aufkonzentriert und meist ohne zusätzliche Aufreinigung analysiert. Die Technik ist auch für sehr matrixreiche Proben einsetzbar. So wurde z.B. die Anreicherung von Aflatoxinen (Diaz *et al.*, 1993) oder Chloramphenicol (Bayo *et al.*, 1994) aus Milch, Clenbuterol aus Urin (Dominguez *et al.*, 1992) oder die Aufkonzentrierung von Patulin aus Apfelsaft und Kindernahrung (Prieta *et al.*, 1994) beschrieben.

2.4.7 Membranvermittelte Flüssig-Flüssig-Extraktionen

Für die kontinuierliche Membranextraktion mittel- und schwerflüchtiger Komponenten können die durch die Membran diffundierenden Komponenten mit Hilfe eines fließenden flüssigen Extraktionsmittels häufig direkt aus dem Extraktionsmodul einer chromatographischen Analyse zugeführt werden. Eine schwedische Forschungsgruppe hat die unter dem Namen **»Supported liquid membrane - SLM«** bekannte selektive Extraktionstechnik (Bartsch und Way, 1996) als Probenvorbereitung für die chromatographische Analyse polarer, geladener Verbindungen etabliert (Jönsson und Mathiasson, 1999 a). Das Prinzip dieser Technik wird hier exemplarisch für basische Verbindungen skizziert: In der Probenmatrix wird vor der Extraktion ein ausreichend hoher pH-Wert eingestellt, so daß die basischen Analyte ungeladen vorliegen. Die Probe wird über die eine Seite der Membran gepumpt. Bei der Membran handelt es sich um eine flache, poröse PTFE-Filtermembran, die vor der Extraktion mit einem wasserunlöslichen, viskosen, organischen Lösemittel, wie z.B. n-Undecan, getränkt wird. Die ungeladenen basischen Analyte

In einer Variante der SLM-Technik wird als Akzeptorlösung ein organisches Lösemittel verwendet, das in die Poren der in diesem Fall nicht vorbehandelten porösen Membran vordringt und ungeladene Analyte durch die Membran transportiert. Für diese Technik wurde der Name »**MMLLE - Microporous membrane liquid liquid extraction**« geprägt. Ein Modul dieser Art wurde über eine unbeschichtete und eine beschichtete Vorsäule direkt mit einem Gaschromatographen gekoppelt und für die Extraktion von Lokalanästhetika aus Blutplasma durch poröses PTFE in Hexan verwendet (Shen *et al.*, 1998 a; **Abb. 2.5**).



28

Mit diesem System konnten 300 µl des Hexan-Extraktes injiziert werden.

Auch andere Autoren beschreiben die Konstruktion von Durchflußzellen, innerhalb derer eine kontinuierliche Membranextraktion über ein fließendes Extraktionsmittel direkt mit einem Analysegerät gekoppelt wurde. Melcher (1988) verwendete eine von verschiedenen Extraktionsmedien durchflossene Silikonhohlfaser, die in einem von der zu extrahierenden Probe durchströmten Glasrohr plaziert wurde, als Fließinjektionssystem eines DAD. In ähnlicher Weise wurde eine von Hexan durchflossene Silikonhohlfaser für die Extraktion von Chlorbenzolen und Organochlorpestiziden aus einem durch das Glasrohr fließenden Wasserstrom eingesetzt (Melcher und Morabito, 1990). Der Hexanextrakt wurde in einer Probeschleife gesammelt und 1 oder 3 µl davon in einen GC-ECD injiziert. Bei Wasserflußraten von 1 - 4 ml/min wurden die höchsten Anreicherungsfaktoren mit während der Extraktion stagnierender Hexanphase erreicht, wobei die Nachweisgrenzen zwischen 5 ppt für Pentachlorphenol und 800 ppt für Chlorpyrifos variierten. Auf Basis dieser Technik wurde ein vollautomatisches System zur Überwachung von Chlorphenolen im Abwasserstrom einer Kläranlage aufgebaut. Dessen Kernstück stellte eine von wässriger Natronlauge durchflossene Silikonhohlfaser dar, die mit dem Injektionsventil einer HPLC mit UV-Detektor verbunden wurde (Melcher *et al.*, 1992).

Mit Hilfe membran gesteuerter Extraktionen können auch sehr komplexe Matrices gehandhabt und die gewonnenen Extrakte ohne zusätzliche Aufreinigung analysiert werden. García Sánchez *et al.* (1997) entwickelten ein Modul mit einer zwischen zwei Edelstahlblöcken liegenden flachen Silikonmembran für die Extraktion von Phenolen aus Rohöl. Als Akzeptorlösung wurde wässrige Natronlauge oder wässrige Methanollösung verwendet und direkt der Injektionsschleife einer HPLC zugeleitet. Die Detektion der Phenole erfolgte mit nacheinander geschaltetem UV- und elektrochemischem Detektor. Das System wurde ebenfalls für die Bestimmung von Phenolen in Benzin und Kerosin eingesetzt und dabei verschiedene Kalibriermethoden zur Kompensation auftretender Matrixeffekte verglichen. Bei einer Anreicherungszeit von 1 min variierten die für verschiedene Alkylphenole ermittelten Nachweisgrenzen zwischen 0,1 - 0,9 mg/l (Fernández Laespada *et al.*, 1998). In einer weiteren Arbeit wurden Phenole aus Kerosin nach Farbreaktion mit 4-Aminoantipyrin durch die Silikonmembran extrahiert und der Farbstoff nach Fließinjektion in einen DAD nachgewiesen (Rodríguez Gonzalo *et al.*, 1992). Eine ähnliche Durchflußzelle wurde mit einer mikroporösen Polypropylen-Membran und einer sauren Methanol-Wasser-Lösung als Akzeptor, sowie einer C18- Kartusche zur Reinigung des Extraktes, für die Analyse verschiedener Triazine in Speiseölen mit HPLC-DAD eingesetzt (Carabias Martínez *et al.*, 1995).

Membranvermittelte Flüssig-Flüssig-Extraktionen bieten auch für präparative Trennungen innerhalb technischer Prozesse eine Reihe von Vorteilen, wobei hier meist mikroporöse Hohlfasern verwendet werden (Kiani *et al.*, 1984; Stevanović *et al.*, 1999). Im Vergleich zu konventionellen Extraktionsvorrichtungen wie Misch-Abscheidern oder Extraktionskolonnen, in denen die beiden Phasen direkt ineinander dispergiert werden, bieten Membranmodule oft wesentlich größere Phasengrenzflächen. Zudem können voneinander unabhängige Flüsse der beiden Phasen realisiert werden, ohne daß es zur Flutung

oder Entleerung der Apparatur kommt. Gleichzeitig wird die Bildung von Emulsionen oder Schaum vermieden. Durch den modularen Aufbau von Membranextraktoren ist die Vergrößerung der Kapazität einer Anlage oft einfacher als bei konventionellen Techniken. Membranmodule können aseptisch betrieben werden, so daß bei Fermentationsprozessen das Produkt kontinuierlich abgeführt und so die Produktivität gesteigert werden kann (Livingston, 1993; Brookes und Livingston, 1994). Weitere Anwendungsgebiete sind z.B. die Trennung chiraler Verbindungen, die Proteinextraktion, die Extraktion von Pharmazeutika und die Abwasserbehandlung (Gabelman und Hwang, 1999).

3. Material und Methoden

3.1 Kopplung der Membranextraktion mit dem mobilen GC-FID AirmoBTX

3.1.1 Standards und Reagenzien

Alle Ur- und Arbeitsstandards der untersuchten Analyte wurden in Methanol (für die Spurenanalyse, Merck, Darmstadt) verdünnt. Von den Reinsubstanzen (Supelco, Bellefonte, PA, USA) ausgehend wurden Urstandards der Einzelsubstanzen von 10 µg/µl hergestellt. Aus diesen Einzelstandards wurden Mischstandards der Konzentrationen 1 ng/µl und 100 ng/µl in Methanol verdünnt. Die wässrigen Testlösungen wurden durch Dotierung entsprechender Aliquote dieser Mischstandards in bidestilliertes Wasser (Seralpur Pro 90C, Fa. Seral, Ransbach) erhalten, so daß der Methanolanteil weniger als 0,1 % betrug. Für die interne Standardisierung wurde ein Arbeitsstandard der Konzentration 1,73 ng/µl von 1-Brom-2-Chlorethan verwendet. Die Reagenzien für die Untersuchung von Matrixeffekten - Natriumchlorid, 98%ige Schwefelsäure und SDS (Natriumdodecylsulfat) - wurden bei Merck (Darmstadt) bezogen. Das Huminsäure-Natriumsalz war ein Produkt von Roth (Karlsruhe).

3.1.2 Verwendete Flachmembranen und Hohlfasern

Die in Verbindung mit dem AirmoBTX für den Vergleich verschiedener Polymermaterialien verwendeten Flachmembranen und Hohlfasern sind in **Tab. 3.1** aufgeführt.

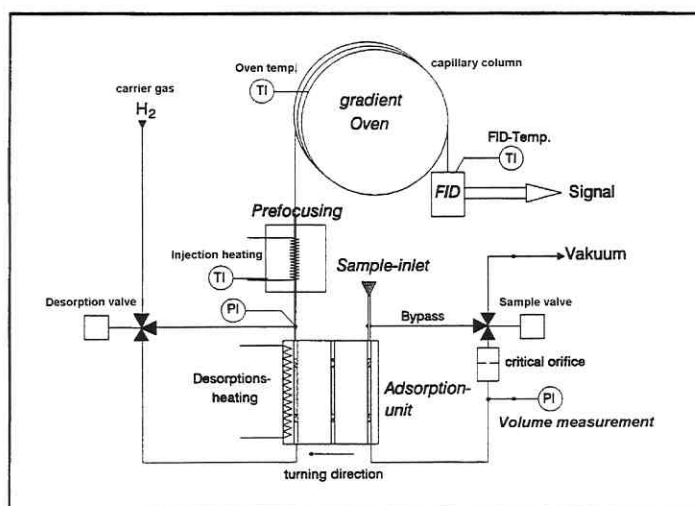
Die Dodecanol-Collodium-Membran wurde wie folgt hergestellt: 2 g Dodecanol wurden in 48 g einer Diethylether-Ethanol-Mischung (Massenverhältnis 8,5: 1,5) gelöst und 50 g einer 4%igen Collodium-Lösung (4 % einer niedrig nitrierten Cellulose in Diethylether / Ethanol, Merck, Darmstadt) hinzugefügt. Diese Mischung wurde auf einer Glasplatte zu einem Film ausgezogen. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel (ca. 3 - 4 Stunden) wurde die Membran von der Glasplatte abgelöst, 24 Stunden zwischen Filterpapier getrocknet und bis zum Gebrauch in einem Exikator über Molsieb aufbewahrt. Von allen Flachmembranen wurden in die Extraktionszelle passende (6,4 cm Durchmesser) Rundstücke ausgeschnitten.

Tab. 3.1: Verwendete Flachmembranen und Hohlfasern

Material	Dicke	Hersteller
Silikongummi	125 μm	AMT, Düsseldorf
Polypropylen	92,5 μm ; 0,1 μm Poren	Akzo Nobel, Wuppertal
Polyethersulfon	110 μm ; 0,1 μm Poren	Akzo Nobel, Wuppertal
Polyethylen	50 μm	Reichelt, Heidelberg
Polypropylen	4 μm	Reichelt, Heidelberg
PTFE	10 μm	Reichelt, Heidelberg
Polyimid	8 μm	Reichelt, Heidelberg
PEEK	25 μm	Reichelt, Heidelberg
Collodium	ca. 20 μm	Selbst hergestellt
Thomafluid®-Silikon-Analysenschlauch	0,3 mm x 0,5 mm 0,7 mm x 0,9 mm 2,0 mm x 2,4 mm	Reichelt, Heidelberg

3.1.3 AirmoBTX Monitor HC 1000

Der AirmoBTX Monitor ist ein mobiler Gaschromatograph mit integrierter Thermodesorptionseinheit, der für die kontinuierliche Messung von BTEX in Luft konzipiert wurde. Das Gerät wurde in der Sektion Analytik im Rahmen von Vor-Ort-Messungen dieser Verbindungen im Stadtgebiet von Leipzig eingesetzt. **Abb. 3.1** zeigt den Aufbau des AirmoBTX.

**Abb. 3.1:** Prinzipschema des AirmoBTX Monitor HC 1000

Die Luftproben werden mit Hilfe einer externen Probenahmepumpe auf mit Carbotrap® gefüllten Thermodesorptionsröhrchen angereichert, der Volumenstrom wird dannach mit einer kritischen Düse gemessen. In dem Gerät befinden sich sechs Adsorptionsröhrchen, die auf einer drehbaren Trommel montiert sind und nacheinander beladen werden. Nach einer 9,3-minütigen Anreicherungszeit wird das beladene Röhrchen automatisch gedreht und gelangt so in den chromatographischen Pfad. Es wird nun nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm (Tab. 3.2) aufgeheizt, wobei die angereicherten flüchtigen Komponenten desorbiert und auf der mit Carbopack B® gefüllten Kryosäule zwischenfokussiert werden. Die Kryosäule kann mit Trockeneis gekühlt werden, wurde für die Analytik der BTEX jedoch lediglich mittels Luftkühlung bei einer Temperatur von 15 °C gehalten. Nach der dreiminütigen Desorption wird die Kryosäule innerhalb einer Sekunde auf eine Temperatur von 350 °C gebracht, wodurch ein schmales Injektionsband auf der analytischen Trennsäule generiert wird. Nach der chromatographischen Trennung erfolgt die Detektion mittels eines Flammenionisationsdetektors. Parallel zu der Desorption und Analyse des Adsorptionsrohres vor der analytischen Säule wird auf der gegenüberliegenden Seite der Trommel ein zweites Rohr mit Luft beladen, das anschließend die gleichen Prozessschritte durchläuft. Auf diese Weise wird quasi-kontinuierlich Luft angereichert und nachfolgend analysiert. Die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgt mittels der von der Firma Airmotec konzipierten Software auf einem Laptop. Für den mobilen Einsatz konnte das Gerät mittel vier 6 V-Akkumulatoren betrieben werden, die Stromversorgung des Laptop wurde dabei mittels des Zigarettenanzünders eines Autos gewährleistet.

Tab. 3.2: Geräteparameter AirmoBTX Monitor HC 1000

<i>GC-FID</i>	AirmoBTX Monitor HC1000, Airmotec GmbH, Essen
<i>Trägergas</i>	Wasserstoff, 400 hPa
<i>Säule</i>	DB-624; 10,3 m; 0,20 mm ID; 1,12 µm Filmdicke
<i>Temperaturprogramm</i>	40 °C - 50 sec - 20 °C/min - 140 °C
<i>Anreicherung</i>	560 sec mit 60 ml/min auf Carbotrap® 40 mm
<i>Desorption</i>	180 sec bei 350 °C
<i>Kryofokussierung</i>	Carbopack B® 40 mm, 15 °C - 350 °C/sec - 350 °C - 20 sec
<i>Detektor</i>	FID, 150 °C

3.1.4 Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX

Der Anwendungsbereich des AirmoBTX wurde in Verbindung mit drei verschiedenen selbst angefertigten Zellen zur Membranextraktion auf die Analytik wässriger Proben erweitert. Dazu konnte die zur kontinuierlichen Analytik von Umgebungsluft konzipierte Meßmethode ohne Änderungen übernommen werden. Der von der Probenahmepumpe generierte Luftstrom wurde zur Entfernung flüchtiger Organika zunächst über Molekularsieb oder Aktivkohle gereinigt, und floß anschließend durch die in die zu analysierende Wasserprobe eingetauchte Hohlfasern bzw. über die entsprechende Flachmembran. Die flüchtigen

Komponenten diffundierten aus dem Wasser durch die Membran in den Luftstrom und wurden auf den in dem Gerät befindlichen Adsorptionsröhrchen angereichert.

Es wurden zwei Extraktionszellen entwickelt, die die statische Extraktion von je 250 ml Wasser mittels einer runden Flachmembran (Abb. 3.2) bzw. Hohlfasern (Abb. 3.3) ermöglichten.

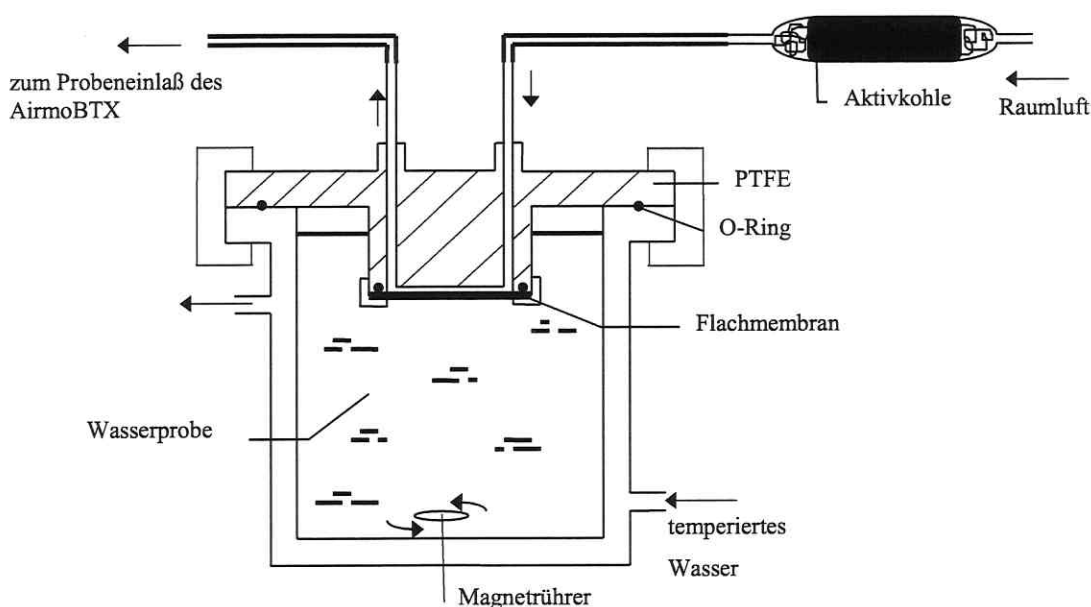


Abb. 3.2: Membranextraktionszelle für die statische Extraktion mit Flachmembranen

Die Flachmembran wurde mit einem von sechs Schrauben gehaltenen Teflon-Ring gegen einen O-Ring gepreßt, um das Eindringen von Wasser in den Gasraum über der Membran zu verhindern. Die benetzte Membranfläche betrug $12,6 \text{ cm}^2$. Der untere Teil der Extraktionszellen bestand aus einem doppelwandigen Glasmantel, durch den temperiertes Wasser strömte, um die Temperatur der Wasserprobe während der Extraktion konstant zu halten. Das Volumen beider Zellen betrug 500 ml. Der Aufsatz der Zellen war in Teflon gefertigt und wurde mittels eines O-Ringes gegen das Glasgefäß abgedichtet. Um Analytverluste während der Extraktion zu vermeiden, wurden beide Teile nach Befüllen der Zelle mit zwei miteinander verschraubbaren Kunststoffringen gasdicht zusammengepreßt. Zur Durchmischung der Wasserproben wurden die Gefäße während der Membranextraktion auf einem Magnetrührer platziert und die Rührgeschwindigkeit zwischen 0 und 1250 Upm variiert.

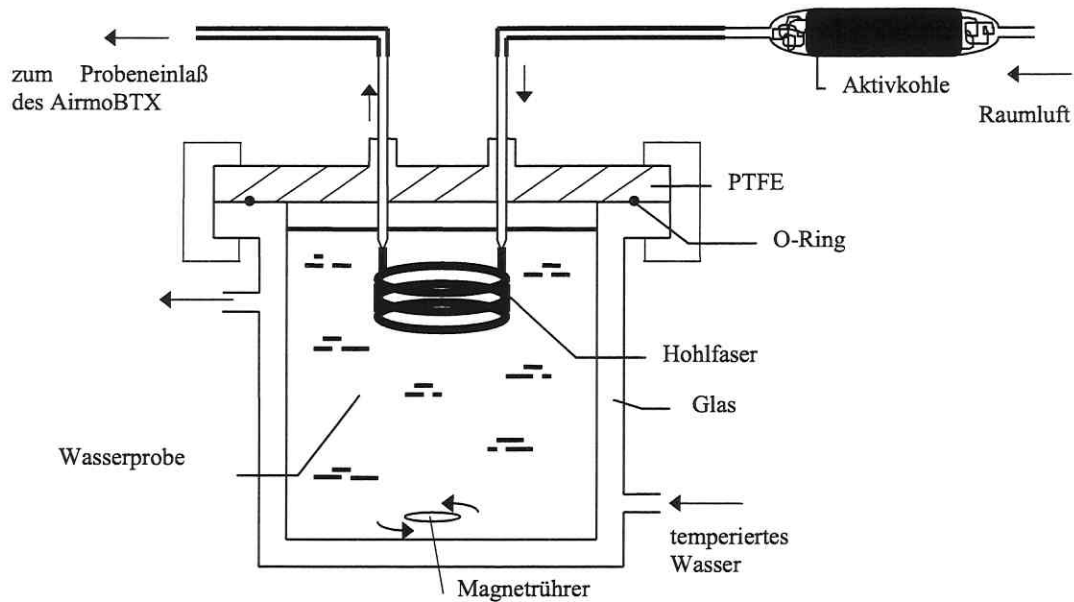


Abb. 3.3: Membranextraktionszelle für die statische Extraktion mit Hohlfasern

Die dritte Extraktionszelle (Abb. 3.4) ermöglichte die kontinuierliche Extraktion eines Wasserstromes. Mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe (GLV, 1-62-6, Meredos, Bovenden, mit Fluran®schlauch) wurde die Wasserprobe aus einer Glasflasche durch ein 30 cm langes Glasrohr mit 6 mm Außen- und 3 mm Innendurchmesser gefördert, während der Luftstrom gegenläufig zum Wasserfluß durch die sich in dem Glasrohr befindliche Silikonhohlfaser passierte. Die Extraktionszellen wurden jeweils mit einem kurzen Nalgene®schlauch mit dem Probeneinlaß des AirmoBTX verbunden. Jede Wasserprobe wurde mindestens drei analytische Zyklen (dreimal 10 Minuten) lang extrahiert. Für die Auswertung der statischen Extraktionen wurde meist der zweite analytische Zyklus verwendet, um die Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasserprobe, Membran und Luftstrom zu gewährleisten, während die weitgehend gleichbleibenden Peakflächen bei der dynamischen Extraktion über zwei oder drei Zyklen gemittelt wurden.

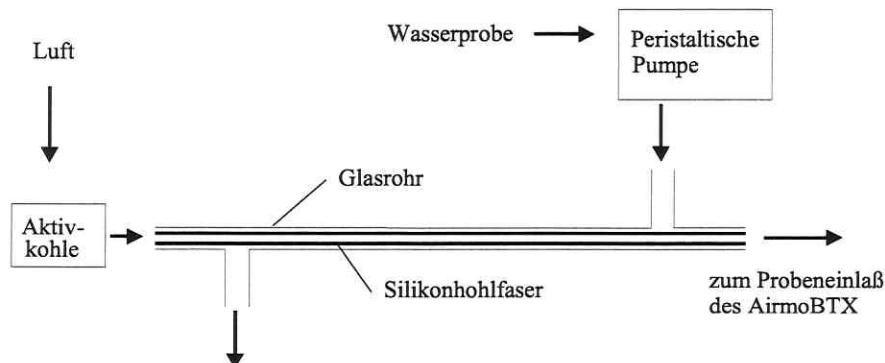


Abb. 3.4: Durchflußzelle für die dynamische Extraktion mit Hohlfasern

3.1.4.1 Kalibrierung und Nachweisgrenzen

Wässrige Standards für die Kalibrierung der Kombination Membranextraktion-AirmoBTX wurden durch Verdünnen der methanolischen Mischstandards in destilliertem Wasser unmittelbar vor der Extraktion hergestellt. Extraktionen bei Raumtemperatur wurden direkt nach dem Befüllen der Zelle gestartet, bei höheren Wassertemperaturen wurde erst nach einer Equilibrierzeit von 5 Minuten mit der Extraktion begonnen. Die Quantifizierung der VOC in den Realproben erfolgte hauptsächlich durch externe Kalibrierung bei einer Wassertemperatur von 20 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 1250 Upm. Bei ausgewählten Bestimmungen wurde 1-Brom-2-chlorethan in einer Konzentration von 17,3 µg/l als interner Standard verwendet. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte entsprechend dem 3-σ-Kriterium. Dazu wurden fünf Blindwerte durch Extraktion von undotiertem bidestilliertem Wasser bestimmt und Mittelwerte sowie Standardabweichung der Peakflächen bei den Retentionszeiten der Analyte errechnet. Als Nachweisgrenze wurde die Summe der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte und dem Mittelwert der Blindwerte definiert (Otto, 1995) und mit den nach Extraktion niedrig konzentrierter wässriger Standards erhaltenen Peakflächen verglichen.

3.2 Kopplung der Membranextraktion mit Thermodesorption / GC-MS

3.2.1 Standards und Reagenzien

Die Herstellung von methanolischen Urstandards erfolgte nach 3.1.1. Davon ausgehend wurden Mischstandards der Konzentrationen 0,01; 0,1; 1;10 und 100 ng/µl in Methanol verdünnt. Wässrige Standards für die Membranextraktion wurden durch Dotierung geeigneter Aliquote in bidestilliertes Wasser hergestellt, für die Extraktion von höhersiedenden Verbindungen wurde das Wasser zuvor mit Natriumchlorid gesättigt (360 g NaCl/l Wasser). Für die interne Standardisierung wurden Arbeitsstandards von 4 und 40 ng/µl Perchlorethen in Methanol verwendet.

3.2.2 Thermodesorptionsröhrchen

Aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften wurden für die Anreicherung flüchtiger Komponenten mit Siedepunkten zwischen 47,5 °C (trans-1,2-Dichlorethen) und 179,5 °C (1,2-Dichlorbenzol) zwei graphitierte Kohlenstoffadsorbentien verwendet. In einem 17,8 cm langen silanisierten Glasrohr mit 6 mm Außendurchmesser (Gerstel, Mühlheim) wurden 240 mg Carbotrap 20/40 mesh und 260 mg Carbotrap C, bulk (Supelco, Bellefonte) mit silanisierter Glaswolle fixiert. Für die Anreicherung von Phenolen wurden mit 500 mg Carbotrap C gefüllte Röhrchen verwendet. Die Anreicherung von Tri- und Tetrachlorbenzolen sowie Penta- und Hexachlorbenzol erfolgte an kommerziellen Tenax TA Röhrchen (210 mg, Gerstel, Mühlheim). Die Auswahl der Adsorbentien orientierte sich an den Richtlinien der EPA (Compendium method TO-17, 1997), sowie Woolfenden (1997).

Die Thermodesorptionsröhrchen wurden in einem Stickstoffstrom von 30 ml/min zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 300 °C konditioniert und zwischen den Messungen in TDS 3 Teflon-Behältern für 1/4" x 7" Röhrchen (Supelco) aufbewahrt.

3.2.3 Verwendete Flachmembranen und Hohlfasern

Die in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS für die Extraktion verwendeten Membranen sind in **Tab. 3.3** aufgelistet. Bei den Komposit-Membranen der GKSS handelt es sich um Pervaporationsmembranen, die aus einer dünnen Trennschicht, aufgebracht auf ein poröses Trägermaterial, bestehen. Diese Membranen wurden in der Pervaporationsgruppe von Prof. Bödecker an der GKSS entwickelt und wurden als Musterproben für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Bei den PDMS / PVDF bzw. POMS / PVDF-Membranen ist ein dünner Film von PDMS (Polydimethylsiloxan) bzw. POMS (Polyoctylmethylsiloxan) auf poröses PVDF (Polyvinylidenfluorid) aufgebracht. Für diese Arbeit wurde PVDF wegen seiner Lösemittelbeständigkeit als Trägermaterial ausgewählt.

Tab.3.3: In Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS verwendete Membranen

Material	Dicke	Hersteller
Silikongummi	125 µm	AMT, Düsseldorf
Polypropylen	92,5 µm; 0,1 µm Poren	Akzo Nobel, Wuppertal
10 µm PDMS / PVDF	10 µm PDMS	GKSS, Geesthacht
1 µm PDMS / PVDF	1 µm PDMS	GKSS, Geesthacht
1 µm POMS / PVDF	1 µm POMS	GKSS, Geesthacht
PEBA 40 Estal 58	50 - 70 µm PEBA, 65 µm Estal	GKSS, Geesthacht
PEBA 40 Estal 49 HC	70 - 90 µm PEBA, 53 µm Estal	GKSS, Geesthacht
PEBA 40 Estal 200	80 µm PEBA, 170 µm Estal	GKSS, Geesthacht
PEBA 40 Estal 200	80 - 100 µm PEBA, 170 µm Estal	GKSS, Geesthacht
PP beschichtet mit SE 30	PP 92,5 µm; 0,1 µm Poren SE 30 ca. 20 µm	Selbst hergestellt
PP beschichtet mit OV 225	PP 92,5 µm; 0,1 µm Poren OV 225 ca. 20 µm	Selbst hergestellt
Pure PDMS	Nicht bekannt	University of Bath (Bennett <i>et al.</i> 1997)
Mit 20 % Dimethylamino-funktionalisiertes PDMS	Nicht bekannt	University of Bath (Bennett <i>et al.</i> 1997)
Mit 20 % Ethylether- funktionalisiertes PDMS	Nicht bekannt	University of Bath (Bennett <i>et al.</i> 1997)
Kollodium	ca. 20 µm	Selbst hergestellt
Thomafluid®-Silikonschlauch	0,7 mm x 0,9 mm	Reichert, Heidelberg

Die PEBA-Kompositmembranen wurden speziell für die Pervaporation von Phenolen hergestellt und bestehen aus mit Polyamid chemisch vernetztem Polyether aufgebracht auf poröses Polyestergerüst Estal (Schweizer Seidengazefabrik AG Thal) als Träger. Die eigentliche Trennphase, in der sich die Phenole aufgrund ähnlicher Polarität gut lösen, ist das Polyether. Bei PEBA (Handelsname PEBAX) handelt es sich um ein Polyether-block-amid-copolymer, das in verschiedenen Zusammensetzungen von Polyether (Gemisch aus Polyethylen- und Polypropylenglycol) und Polyamid hergestellt wird. In diesem Polymer liegen die Polyglycole chemisch vernetzt vor, so daß sie mit Wasser nicht ausgewaschen werden. PEBA 40 enthält etwa 65 w% Polyether (Bengtson, 1998).

Die funktionalisierten PDMS-Membranen wurden an der University of Bath für die Pervaporation von Phenolen synthetisiert und in geringen Mengen als Muster für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Herstellung und Charakterisierung der Membranen ist unter Bennett *et al.* (1997) beschrieben. Neben dem Ausziehen der Collodium-Membranen (3.1.2) wurde versucht, die poröse Polypropylenmembran von Akzo Nobel mit einem dünnen Film verschiedener Silikone zu beschichten. Dazu wurden die stationären Phasen SE 30 und OV 225 (Supelco, Bellefonte) in möglichst wenig Chloroform (Merck, Darmstadt) gelöst und diese Mischung auf einer auf der Glasplatte als Unterlage platzierten Polypropylenmembran zu einem Film ausgezogen. Nach Verdampfen des Lösemittels wurde die beschichtete Membran von der Glasplatte abgelöst. Bei SE 30 handelt es sich um stark unpolares Methylsilikon, OV 225 ist eine polare Phase aus Cyanopropyl-methylphenyl-methylsiloxan. Die Beladung der PP-Membran betrug nach der Beschichtung 18 % wt OV 225, bzw. 22 % wt SE 30.

3.2.4 Thermodesorption / GC-MS

Die Thermodesorptionseinheit TDS 2 / KAS 3 der Firma Gerstel (Mühlheim) erlaubt die direkt thermische Desorption von einzelnen Adsorptionsröhrchen mit einer Zwischenfokussierung der desorbierten Verbindungen im Liner eines Kaltaufgabesystems. Während der temperaturprogrammierten Desorption der Adsorptionsröhrchen wird das Kaltaufgabesystem mit flüssigem Stickstoff gekühlt (Messer Griesheim, Krefeld) und anschließend anhand eines Temperaturprogrammes schnell aufgeheizt. Der Transfer vom Adsorptionsrohr in das KAS sowie vom KAS auf die analytische Trennsäule kann dabei optional im Split- oder Splitless-Modus erfolgen.

Das Thermodesorptionsrohr wurde so in den Desorptionsofen platziert, daß der Trägergasstrom durch das Rohr während der Desorption entgegen dem Probenahmefluß während der Anreicherung verlief. Um die Luft im Rohr auszutreiben, wurde es zu Beginn des Desorptionsprozesses 2 min bei 20 °C und offenem Splitventil gespült. Die Geräte- und Meßparameter sind in Tab. 3.4 zusammengefaßt. Übersichtsanalysen sowie die Ermittlung der Retentionszeiten der Modellsubstanzen wurden im Full-Scan-Modus im Massenbereich 30 - 250 amu durchgeführt. Für alle Messungen zur Optimierung der Extraktionsparameter der Membranextraktion sowie quantitative Bestimmungen wurden SIM-Methoden erstellt, wobei jeweils die beiden intensivsten Fragmente, bzw. für höher chlorierte Verbindungen die beiden intensiv-

sten Isotopenpeaks erfaßt wurden. Die für die Quantifizierung im SIM-Modus detektierten Ionen sind in **Tab. 3.5** zusammengestellt.

Tab. 3.4: Geräte- und Meßparameter für die Thermodesorption / GC-MS

<i>Thermodesorption</i>	TDS 2 / KAS 3, Gerstel, Mühlheim
<i>GC-MS</i>	Gaschromatograph HP 5890 II, MSD HP 5972, Hewlett Packard
<i>Trägergas</i>	Helium, 12 psi
<i>Desorption TDS 2</i>	• 20 °C - 2 min - 50 °C/min - 320 °C - 2 min, splitless (VOC, Chlorbenzole) • 20 °C - 2 min - 50 °C/min - 320 °C - 5 min, splitless (Phenole)
<i>Kryofokussierung KAS 3</i>	Liner gefüllt mit Carbopack B® (60/80 mesh) für VOC und Chlorbenzole, gefüllt mit Glaswolle für Phenole • -150 °C - 12 °C/sec - 350 °C - 5 min, 1 min splitless (VOC, Chlorbenzole) • -150 °C - 12 °C/sec - 350 °C - 10 min, 1 min splitless (Phenole)
<i>Trennsäule</i>	HP-624; 30 m, 0,25 mm i.d., 1,4 µm Filmdicke, Hewlett Packard
<i>Temperaturprogramm GC</i>	• 40 °C - 3 min - 6 °C/min - 200 °C - 30 °C/min - 250 °C - 3,67 min (VOC) • 60 °C - 3,5 min - 10 °C/min - 150 °C - 8 °C/min - 250 °C - 5 min (Chlorbenzole) • 60 °C - 3 min - 10 °C/min - 250 °C - 6 min (Phenole)
<i>Detektor</i>	MSD, 280 °C, EI, 70 eV, Solvent delay 3 min

Tab. 3.5: Für Quantifizierung mit Thermodesorption / GC-MS im SIM-Modus detektierte Ionen

Substanz	Detektierte Ionen	Substanz	Detektierte Ionen
trans /cis-1,2-Dichlorethen	61, 96	1,2,4- / 1,2,3-Trichlorbenzol	180, 182
Benzol	78	1,2,3,5- / 1,2,4,5 / 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	214, 216
Trichlorethen	95, 130	Pentachlorbenzol	248, 250
Perchlorethen	164, 166	Hexachlorbenzol	282, 284
Chlorbenzol	77, 112	2-Chlorphenol	64, 128
Ethylbenzol	91	Phenol	66, 94
Brombenzol	77, 156	2-Methylphenol	107, 108
1,1,2,2-Tetrachlorethan	83	2,4-Dichlorphenol	162, 164
1,4- / 1,2-Dichlorbenzol	146, 148	4-Chlorphenol	65, 128

3.2.5 Kalibrierung der Thermodesorption

Die Kalibrierung der Thermodesorption zur Berechnung von Extraktionsraten wurden entsprechend den Richtlinien der EPA (Compendium Method TO-17 (1997)) durchgeführt. Aliquote von 0,1 - 5 µl der methanolischen Mischstandards wurden mit Hilfe von 1 oder 5 µl Glasspritzen in einem für gepackte Säulen umgebauten 1/4 inch GC Injektor auf die konditionierten Adsorptionsröhrchen dotiert, das Rohr wurde dazu an Stelle der gepackten Säule mit dem Injektor verschraubt. Der Injektor wurde nicht beheizt und von einem Stickstoffstrom von 30 ml/min durchspült. Die Adsorptionsröhrchen blieben nach dem Aufgeben der Standards für 3 Minuten im Injektor, um ein möglichst vollständiges Verdampfen des Methanols zu gewährleisten. Für die interne Standardisierung zum Abgleich der unterschiedlichen Meßempfindlichkeit des MSD wurde jeweils 1 µl des 40 ng/µl Perchlorethen-Standards dotiert. Als Nachweisgrenze der Thermodesorption wurden die Peakhöhe definiert, die die Basislinie oder den Blindwert - sofern vorhanden - um das Dreifache überstieg.

3.2.6 Membranextraktion in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS

Da sich bei dem Vergleich der verschiedenen Membranmaterialien in Verbindung mit dem AirmoBTX die Silikonhohlfaser mit dem Innendurchmesser von 0,7 mm als die geeignetste Membran herausgestellt hatte, wurde für die Membranextraktion mit dieser Hohlfaser unter Verwendung von externen Desorptionsröhrchen eine weitere Extraktionszelle entwickelt, die das Arbeiten mit kleineren Probevolumina ermöglichte. Ihr Aufbau ist in **Abb. 3.5** skizziert. Der untere Teil der Zelle bestand aus einem doppelwandigen Glasgefäß mit 100 ml Volumen. Die Temperatur der Wasserprobe konnte durch das Zirkulieren von temperiertem Wasser durch den Glasmantel eingestellt werden. Die Zelle wurde mit einem Teflondeckel verschlossen, der mit Hilfe eines O-Rings gegen das Glasgefäß abgedichtet wurde und beide Teile gegeneinander verschraubt. Durch den Teflondeckel wurden zwei 2 cm lange Edelstahlkapillaren (0,5 x 0,79 mm) gepreßt, deren Enden die Silikonhohlfaser (0,7 x 0,9 mm) verband. Die Zelle wurde mit 50 ml Wasserprobe befüllt und ein Stickstoffstrom durch die Silikonhohlfaser geleitet. Die aus dem Wasser durch die Membran in den Stickstoffstrom diffundierenden Verbindungen wurden auf einem Thermodesorptionsröhrchen angereichert, das in den Deckel der Zelle über eine der Kapillaren geschraubt wurde. Die Flußrate des Stickstoffstrom konnte mittels eines Massenflußreglers (MKS 1179, gesteuert von der Kontrolleinheit PR 4000 S, MKS Instruments, München) eingestellt werden. Die Wasserproben wurden während der Extraktion mit Hilfe eines Magnetrührers mit 500 - 1250 Upm gerührt.

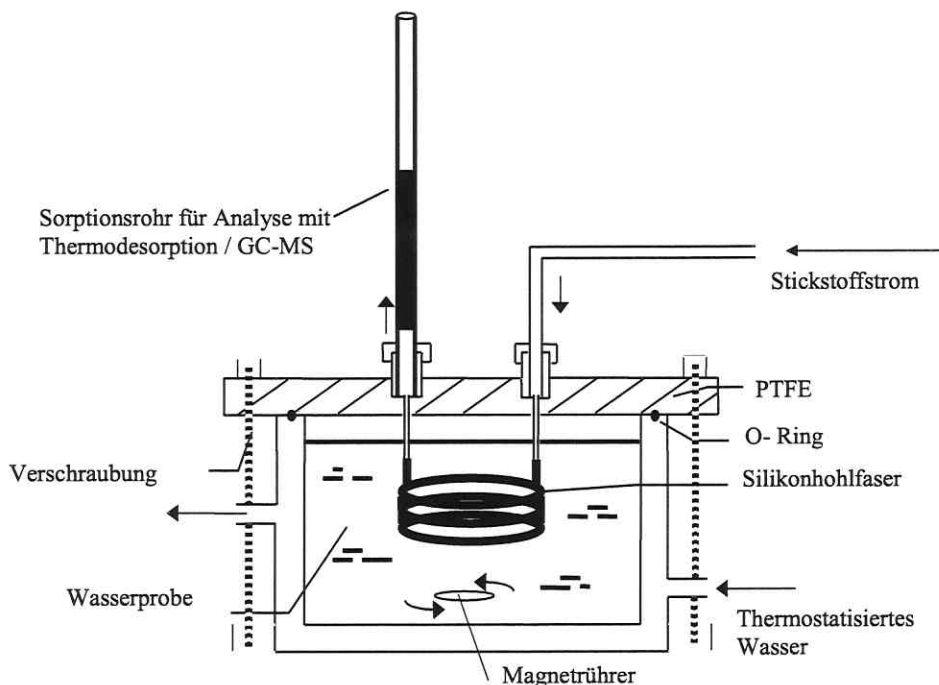


Abb. 3.5: Membranextraktionszelle für Kopplung mit Thermodesorption / GC-MS

Die unter 3.1.4 in **Abb. 3.2** beschriebene Extraktionszelle für den Einsatz von Flachmembranen konnte für die Verwendung mit externen Thermodesorptionsröhrchen umgebaut werden. Dazu wurde der Anschluß für die Probenahmepumpe durch eine Swagelock-Verbindung zur Fixierung der Stickstoff-Zuleitung ersetzt, sowie die Halterung für das Thermodesorptionsrohr anstelle des Schlauchanschlusses zum Probeneinlaß des AirmoBTX in den Teflondeckel geschraubt.

3.2.6.1 Kalibrierung und Nachweisgrenzen

Für die quantitative Bestimmung von VOC in Umweltproben wurden unmittelbar vor dem Einfüllen in die Extraktionszelle wässrige Kalibrierlösungen durch Dotieren von 50 ml bidestilliertem Wasser mit geeigneten Aliquoten der methanolischen Mischstandards hergestellt und 30 Minuten mit 0,3 m Silikonhohlfaser (0,7 x 0,9 mm) bei 20 °C, 1250 Upm mit einem Stickstoffstrom von 100 ml/min extrahiert. Perchlorethen wurde vor der Extraktion in einer Konzentration von 2 µg/l allen Proben als interner Standard zugesetzt. Die Berechnung der Gehalte in den Proben wurde anhand des Verhältnisses der Peakfläche der kalibrierten Substanz zu der des internen Standards durchgeführt. Zur Bestimmung von Nachweisgrenzen wurden die Peakflächen bei der Retentionszeit der Analyte von mindestens fünf Blindwerten durch Extraktion von undotiertem bidestilliertem Wasser ermittelt. Als Nachweisgrenze wurde die

Summe des Mittelwertes der Blindwerte und ihrer Standardabweichung bei der Retentionszeit des Analyten definiert und mit den Peakflächen niedrig dotierter wässriger Standards verglichen.

3.2.6.2 Bestimmung von Memory-Effekten

Memory-Effekte des gesamten Prozesses Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS wurden wie folgt bestimmt: Die Silikonhohlfaser wurde einem wässrigen Standard mit einer relativ hohen Konzentration (10 - 100 µg/l je Substanz) des untersuchten Substanzgemisches ausgesetzt und dieser 30 Minuten lang extrahiert. Die Extraktionszelle wurde geleert, gereinigt und die Silikonhohlfaser 30 min lang mit einem Luftstrom von 1 l/min gespült. Anschließend wurde die Zelle mit undotiertem bidestilliertem Wasser gefüllt und eine zweite 30minütige Extraktion durchgeführt. Der Memory-Effekt wurde als der prozentuale Anteil des Analyten berechnet, der in der zweiten Extraktion (undotiert) in Relation zur ersten Extraktion (dotiert) auf dem Adsorptionsrohr gefunden wurde. Nach der Extraktion von semivolatile Verbindungen (Chlorbenzolen und Phenolen) wurde die Silikonhohlfaser zusätzlich mit Methanol oder Aceton gespült, um zu überprüfen, inwiefern Memory-Effekte auf diese Weise minimiert werden konnten.

3.2.7 Headspace / GC-FID

Für die quantitative Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in Umweltproben wurde ein Headspace-Probengeber verbunden mit einem GC-FID als Referenzmethode eingesetzt. Je 10 ml wässrige Probe oder wässriger Standard wurden mit Natriumsulfat gesättigt und vor der Analyse 60 min bei 50 °C im Ofen des Headspace-Probengebers equilibriert. Die Geräte- und Meßparameter sind in **Tab. 3.6** zusammengefaßt.

Tab. 3.6.: Geräte- und Meßparameter der Headspace / GC-FID

<i>Headspace</i>	HP 7694 Headspace Sampler, Hewlett Packard
<i>GC-FID</i>	Gaschromatograph HP 5890 II, Hewlett Packard
<i>Trägergas</i>	Stickstoff, 30 kPa
<i>Headspace-Methode</i>	Vial pressurize: 0,2 min, 100 kPa; Loop fill: 0,2 min, Sample inject: 1 min; Sample valve: 80°C, Transfer line: 100 °C
<i>Injektor</i>	250 °C, Split: 1/15
<i>Trennsäule</i>	CP SIL 5 CB, 30 m, 0,32 mm i.d., 5 µm Filmdicke, Chrompack
<i>Temperaturprogramm GC</i>	35 °C - 3 min - 10 °C/min - 200 °C - 5 min - 30 °C/min - 260 °C - 3,5 min
<i>Detektor</i>	FID, 300 °C

3.3 Kopplung der membrangesteuerten Lösemittlextraktion mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD

3.3.1 Standards und Reagenzien

Die Herstellung methanolischer Urstandards von Chlorbenzolen und HCH erfolgte nach 3.1.1. Davon ausgehend wurden Mischstandards der Konzentrationen 0,001; 0,01; 0,1; 1; 10 und 100 ng/μl in Methanol verdünnt. Wässrige Standards für die Membranextraktion wurden durch Dotierung geeigneter Aliquote dieser Standards in jeweils 10 ml bidestilliertes Wasser hergestellt, so daß der Methanolanteil höchstens 0,5 % betrug. Für die direkte Kalibrierung der Methode Large-Volume-Injektion / GC-ECD wurde eine Verdünnungsreihe der Mischstandards im Bereich 0,5 - 100 pg/μl in Heptan (Merck) angesetzt. Für die interne Standardisierung wurde ein methanolischer Standard von 2,4,5-Trichlortoluol der Konzentration 1 ng/μl verwendet. Matrixeinfüsse wurde mit den unter 3.1.1. aufgeführten Zusätzen untersucht.

3.3.2 Verwendete Flachmembranen

Die für die membrangesteuerte Lösemittlextraktion mit nachfolgender Large-Volume-Injektion / GC-ECD verwendeten Flachmembranen sind in Tab. 3.7 aufgelistet. Es wurden jeweils Rundstücke von 3 cm Durchmesser ausgeschnitten; die benetzte Fläche betrug 2,56 cm².

Tab. 3.7: Für die membrangesteuerte Lösemittlextraktion verwendete Flachmembranen

Material	Dicke	Hersteller
TE 35 Membranfilter, PTFE	60 μm, 0,2 μm Poren	Schleicher & Schuell, Dassel
Polypropylen	92,5 μm; 0,1 μm Poren	Akzo Nobel, Wuppertal
LDPE	15, 50, 125 und 200μm	Goodfellow, Cambridge, UK

3.3.3 Large-Volume-Injektion / GC-ECD

Für die Aufgabe und Analytik größerer Extraktvolumina kam die Technik der Large-Volume-Injektion mit nachfolgend temperaturprogrammierter Verdampfung in Kombination mit einem GC-ECD zum Einsatz. Verwendet wurde ein Large Volume Sampler der Firma Gerstel verbunden mit dem Kaltaufgabesystem KAS 4 mit septumfreiem Aufgabekopf und Kryokühlung (Messer Griesheim, Krefeld). Bei der Large-Volume-Injektion wird die flüssige Probe bei geöffnetem Splitausgang in den gekühlten Injektor injiziert. Die Injektionstemperatur liegt dabei im Bereich des Siedepunktes des Lösemittels oder darunter. Die zu untersuchenden Komponenten werden im Glasverdampferrohr des KAS 4 angereichert, während der überwiegende Teil des Lösemittels über den Splitausgang ausgeblendet wird. Das Glasverdampferrohr kann leer, mit Glaswolle oder mit Adsorbentien wie z.B. Tenax gefüllt, eingesetzt werden. Durch Kontrolle der Injektionsgeschwindigkeit wird ein Gleichgewicht zwischen injizierter Flüssigkeit und

eliminiertem Lösemitteldampf erreicht. Nach der Injektion wird das Splitventil geschlossen, die angereicherten Komponenten werden temperaturprogrammiert verdampft und mit dem Trägergasstrom auf die Kapillarsäule des GC überführt. Einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten der PTV-Injektion in der Gaschromatographie geben Engewald *et al.* (1999).

Das KAS 4 wurde in dieser Arbeit ausschließlich im Modus Lösemittelausblendung eingesetzt. Dabei können bis zu 1000 µl Probe injiziert werden. Alternativ sind die Betriebsmodi Split und Splitless möglich. Im Split-Betrieb ist das Splitventil sowohl während der Injektion als auch während des Aufheizens des Injektors geöffnet, im Splitless-Betrieb in beiden Fällen geschlossen. **Tab. 3.8** faßt die Geräte- und Meßparameter der Large Volume Injektion / GC-ECD zusammen; die Entwicklung der Meßmethode orientierte sich an Mol *et al.* (1996).

Tab. 3.8: Geräte- und Meßparameter für die Large Volume Injektion / GC-ECD

<i>Probegeber</i>	Large Volume Sampler, Gerstel, Mühlheim
<i>GC</i>	Gaschromatograph HP 6890 Series mit ECD und FID, Hewlett Packard
<i>Trägergas</i>	Stickstoff, 60 kPa, Fluß 2 ml/min, constant flow
<i>Injektor</i>	Kaltaufgabesystem KAS 4, Gerstel, Mühlheim Glasliner ungefüllt mit Verwirbelungseinstichen
<i>Injektions- geschwindigkeit</i>	• A: 47 µl/min • B: 62 µl/min
<i>Temperatur- programm KAS 4</i>	• A: 30 °C - 12 °C/sec - 250 °C - 1 min - 12 °C/sec - 350 °C - 2 min • B: 40 °C - 12 °C/sec - 250 °C - 1 min - 12 °C/sec - 350 °C - 2 min 1 min splitless
<i>Trennsäulen</i>	• A: CP SIL 5 CB MS, 30 m, 0,32 mm I.D., 0,25 µm Filmdicke, Chrompack • B: SPB 5, 30 m, 0,32 mm I.D., 0,25 µm Filmdicke, Supelco
<i>Temperatur- programm GC</i>	50 °C - 8 min - 6 °C/min - 250 °C - 2 min
<i>Detektor</i>	ECD, 300 °C

3.3.4 Membrangesteuerte Lösemittlextraktion

Für die membrangesteuerte Lösemittlextraktion wurde das in **Abb. 3.6** dargestellte Glasgefäß entwickelt. Es dient dazu, eine flüssige Probe durch eine Flachmembran hindurch mit einer geringen Lösemittelmenge zu extrahieren. Der untere Teil des Gefäßes wurde mit 10 ml flüssiger Probe befüllt, Dichtung (PTFE / Viton, Rettberg, Göttingen) und Membran eingelegt, der Deckel aufgesetzt und das Gefäß mit Hilfe eines Bajonett-Verschlusses verschlossen. In den Deckel wurden anschließend mit einer Glasspritze 800 µl Heptan gefüllt und das Gefäß liegend auf einem Horizontalschüttler bei 200 Upm geschüttelt. Die Extraktionszeiten wurden zwischen 10 Minuten und 22 Stunden variiert. Das Volumen des unteren Gefäßsteiles war so bemessen, daß über der 10 ml-Probe ein kleiner Luftraum (ca. 5 mm) verblieb, so daß

sich die Probe während des Schüttelns bewegen konnte und so besser durchmischt wurde. Der Lösemittel-extrakt wurde nach der Extraktion mit einer Pasteurpipette in ein Autosampler-Vial überführt und mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD analysiert.

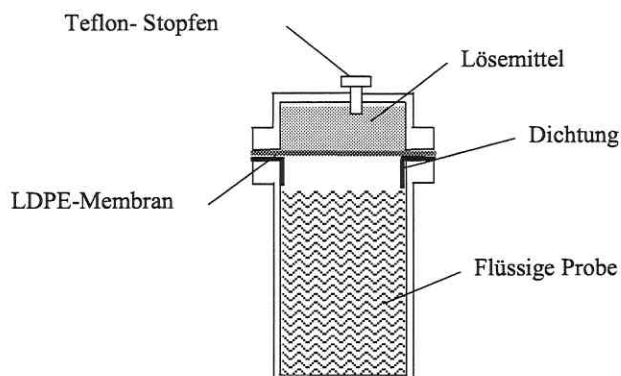


Abb. 3.6: Gefäß für die membrangesteuerte Lösemittel-extraktion

3.3.4.1 Kalibrierung und Nachweisgrenzen

Die Kalibrierung der membrangesteuerten Lösemittel-extraktion wurde durch Extraktion wässriger Standards mit einer Konzentration von $2,5 \mu\text{g/l}$ 2,4,5-Trichlortoluol als internem Standard durch eine $50 \mu\text{m}$ dicke LDPE-Folie (siehe **Tab. 3.7**) in $800 \mu\text{l}$ Heptan durchgeführt. Die Extraktionszeit betrug 1 h für Wasser- und Urinproben und 3 h für dotierte Milchproben. Von dem erhaltenen Extrakt wurden $100 \mu\text{l}$ injiziert. Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen der einzelnen Komponenten wurden mindestens fünf Extraktionen von 10 ml des undotierten entsprechenden Mediums (Wasser, Milch, Urin) durchgeführt und Mittelwert und Standardabweichung der Peakflächen bei der Retentionszeit der Analyte berechnet. Als Nachweisgrenze wurde die Summe des Mittelwertes der Blindwerte und ihrer dreifachen Standardabweichung definiert und mit den nach Extraktion entsprechend niedrig dotierter Proben erhaltenen Peakflächen verglichen. Das Injektionsvolumen des Extraktes für die Analyse mit GC-ECD betrug $100 \mu\text{l}$. Bei Wasserproben wurden die Nachweisgrenzen zusätzlich für die Injektion von $400 \mu\text{l}$ Extrakt ermittelt.

3.3.4.2 Bestimmung von Memory-Effekten

Zur Bestimmung von Memory Effekten wurden dreimal 10 ml bidestilliertes Wasser mit $1 \mu\text{g/l}$ je Komponente der Chlorbenzole und HCH dotiert und 1 h lang bei 200 rpm durch $50 \mu\text{m}$ dicke LDPE-Folie in $800 \mu\text{l}$ Heptan extrahiert. Anschließend wurden die Glasgefäße getrennt voneinander gereinigt, mit Aceton abgespült und die Membranen zweimal mit Hexan gewaschen. Nun wurden jeweils 10 ml undotiertes Wasser in die Gefäße gefüllt und die Extraktion unter den oben angegebenen Bedingungen wiederholt.

Die nach Analyse dieser Extrakte erhaltenen Peakflächen wurden zu denen der ersten Extraktion in Beziehung gesetzt.

3.3.5 Flüssig-Flüssig-Extraktion von Grundwasserproben

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde für die Bestimmung von Organochlorpestiziden in Grundwasserproben als vergleichende Extraktionsmethode zur membrangesteuerten Lösemittelextraktion eingesetzt. Jeweils 10 ml 1:1000 verdünnte Grundwasserprobe wurden dazu mit 25 µl des internen Standards 2,4,5-Trichlortoluol der Konzentration 1 ng/µl versetzt und in einem Schütteltrichter mit 5 ml Heptan dreimal zwei Minuten lang extrahiert. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, dieses abfiltriert und der Extrakt mit Hilfe einer speziellen Abblasapparatur (Turbovap II, Zymark, Idstein) bei 40 °C auf 800 µl eingengt). Für die Berechnung der Gehalte in den so erhaltenen Grundwasserextrakten wurde eine Kalibrierung nach Flüssig-Flüssig-Extraktion von sechs wässrigen Standards der Organochlorpestizide in einem Konzentrationsbereich von 0,05 - 10 µg/l erstellt.

3.3.6 Übersichtsanalysen der Grundwasserextrakte mit GC-MS

Um eine Übersicht über das mit der membrangesteuerten Lösemittelextraktion aus den Grundwasserproben extrahierbare Substanzspektrum zu erhalten, wurde eine der Probe 1:10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt, wie unter 3.3.4 beschrieben parallel mit 800 µl Heptan, Methanol und Dichlormethan durch die 50 µm dicke LDPE-Folie extrahiert und die drei Extrakte mit GC-MS im Fullscan-Modus analysiert. Die dabei verwendeten Geräte- und Meßparameter sind in **Tab. 3.9** zusammengefaßt.

Tab. 3.9: Geräte- und Meßparameter GC-MSD

<i>GC-MSD</i>	Gaschromatograph HP 6890 Series mit automatischem Probegeber, MSD 5973, Hewlett Packard, Waldbronn
<i>Trärgas</i>	Helium, 24 psi, Fluß 1,5 ml/min, constant flow
<i>Injektor</i>	250 °C, Splitless, Injektionsvolumen: 1 µl
<i>Trennsäule</i>	Optima Delta-6, 60 m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm Filmdicke, Machery-Nagel, Düren
<i>Temperaturprogramm GC</i>	50 °C - 10 min - 10 °C/min - 250 °C - 8 min - 10 °C/min - 300 °C - 15 °C/min - 150 °C
<i>Detektor</i>	MSD; Transferline: 280 °C, Quadrupol: 150 °C, Ionenquelle: 230 °C Fullscan: 30 - 350 amu

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kopplung der Membranextraktion mit dem mobilen GC-FID AirmoBTX

4.1.1 STATISCHE MEMBRANEXTRAKTION

4.1.1.1 Vergleich unterschiedlicher Polymermembranen

Als erster Schritt der Arbeit mit dem mobilen Gaschromatographen AirmoBTX wurde mit der unter 3.1.4 beschriebenen Extraktionszelle (Abb. 3.2) die Permeabilität unterschiedlicher kommerziell erhältlicher Polymere und einer selbst ausgezogenen Collodium-Membran (3.1.2) für BTEX, Chlorbenzol und Trichlorethen als Testsubstanzen untersucht. Als Membranmaterialien wurden verschiedene hydrophobe, gegen chlorierte Organika beständige Polymere ausgewählt. Die selbst gefertigte Collodium-Dodecanol-Membran wurde als Modellsystem für den Transport durch biologische Membranen innerhalb pharmakokinetischer Untersuchungen etabliert (Neubert und Fürst, 1989; Wagner, 1995). Die Polymerfilme wurden in Form von runden Flachmembranen eingesetzt, die benetzte Fläche betrug $12,6 \text{ cm}^2$, Einzelheiten zu den Herstellern sind Tab. 3.1 zu entnehmen. Von den kommerziellen Membranen wurde jeweils die geringste verfügbare Dicke getestet, wobei nicht alle Membranen in einer einheitlichen Dicke erhältlich waren. Die Testkomponenten wurden in 250 ml destilliertes Wasser dotiert, die Flachmembranen direkt in die Lösung eingetaucht und die Probe während der Extraktion mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt. Die Ergebnisse für die Extraktion von einer 10 µg/l je Komponente enthaltenden wässrigen Lösung sind in Abb. 4.1 am Beispiel von Benzol und Ethylbenzol dargestellt.

Für alle Komponenten mit Ausnahme von Benzol zeigte die Silikongummi-Membran mit 125 µm Dicke die höchste Permeabilität, gefolgt von der selbst hergestellten Collodium-Membran (ca. 20 µm Dicke) und der porösen Polypropylen-Membran ($92,5 \text{ µm}$ Dicke; Porengröße $0,1 \text{ µm}$). Benzol wurde am effizientesten durch die poröse Polypropylen-Membran extrahiert, gefolgt von der Collodium-Dodecanol-Membran und der Silikonmembran. Die Flachmembranen aus Polyethylen (50 µm Dicke), nicht-porösem Polypropylen (4 µm) und PTFE (10 µm) waren nur wenig permeabel für alle Testkomponenten, während mit der Polyimid-Membran von 8 µm Dicke und 25 µm dickem Polyetheretherketon keine Permeabilität beobachtet wurde.

Wie unter 2.3 erläutert, setzt sich die Pervaporation aus der Lösung des organischen Analyten in der Polymermembran, der Diffusion durch die Membran und der anschließenden Verdampfung in den Gasstrom zusammen. Im Falle des Benzols, der flüchtigsten der Testsubstanzen, ist die Diffusion durch die Membran offensichtlich der limitierende Faktor. Sie kann durch die Poren der Polypropylen-Membran schneller erfolgen als durch die dichte Silikonmembran. Die Natur des Polymers spielt jedoch auch für das Benzol eine Rolle. Dies zeigt der Vergleich der porösen Polyethersulfon-Membran und der porösen PP-Membran. Obwohl beide identische Porengrößen und ähnliche Dicken aufwiesen, hatte die poröse PES-Membran eine weitaus geringere Extraktionseffizienz. Die sehr gute Permeabilität von Silikongummi

für flüchtige organische Verbindungen im Vergleich zu anderen synthetischen Polymeren wurde durch mehrere Autoren bestätigt (Eustache und Histi, 1981; Nguyen und Nobe, 1987; Westover *et al.*, 1974; Baudot, und Marin, 1997).

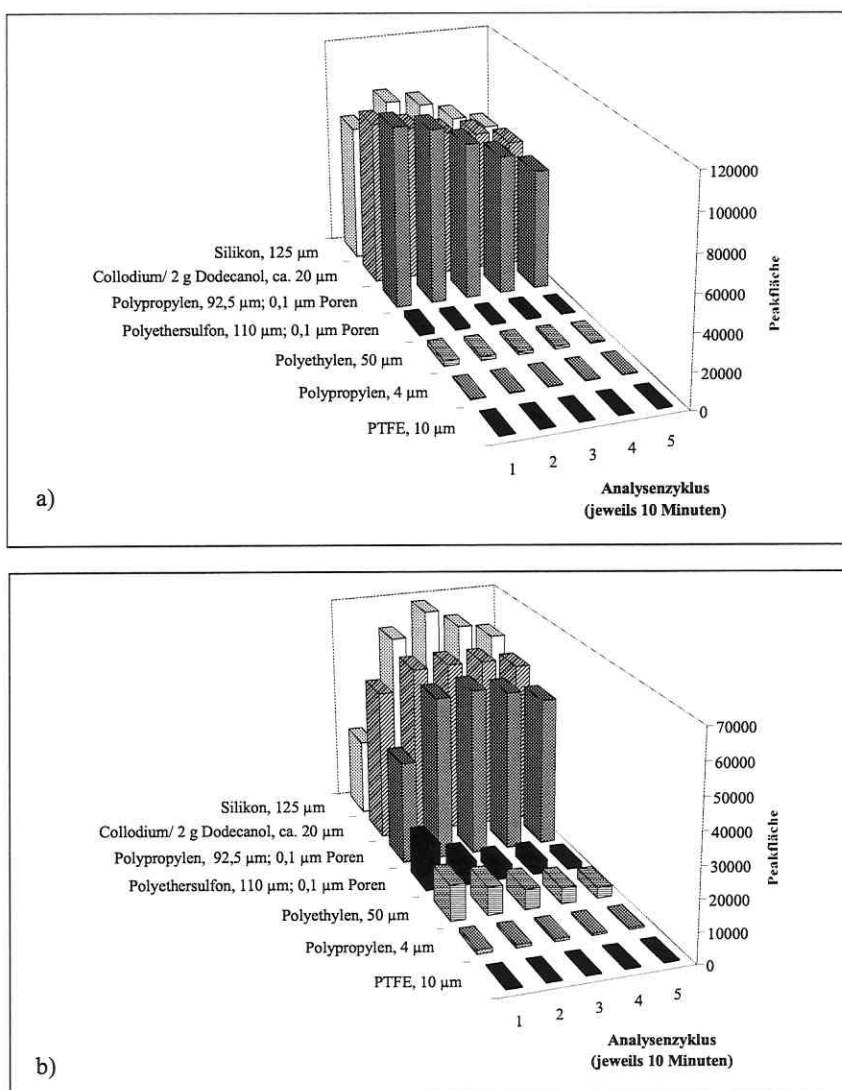


Abb. 4.1: Vergleich der Extraktionseffizienz verschiedener Flachmembranen für a) Benzol und b) Ethylbenzol (12,6 cm² benetzte Fläche, 10 µg/l je Komponente, 20 °C, 1000 Upm)

Wie aus **Abb. 4.1** ersichtlich, wird die größte Menge an Ethylbenzol innerhalb des dritten analytischen Zyklus extrahiert. Die Membranextraktion der Wasserprobe wurde unmittelbar nach Befüllen der Zelle gestartet, so daß der Anstieg der Extraktionsrate vom ersten zum dritten Zyklus darauf beruht, daß die weniger flüchtigen Verbindungen Ethylbenzol, Chlorbenzol und m- und o-Xylol einige Zeit brauchen, um

durch die Membran zu permeieren und in den Dampfraum über der Membran sowie in die Zuleitungen zu den Adsorptionsrohren zu diffundieren. Erst im dritten Zyklus (nach 30 min Extraktion) ist der Luftstrom mit den Analyten gesättigt. In den folgenden Zyklen sinkt die Extraktionsausbeute, da in der wässrigen Lösung eine Abreicherung der Komponenten stattgefunden hat. Die Extraktionskinetik der leichter flüchtigen Verbindungen Benzol und Trichlorethen unterscheidet sich aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit und schnelleren Diffusion von der des Ethylbenzols. Für Benzol und Trichlorethen wird die höchste Extraktionseffizienz mit der porösen PP-Membran und der Collodium-Membran bereits im ersten Zyklus erreicht, während die größte Menge Toluol innerhalb des zweiten Zyklus extrahiert wird.

4.1.1.2 Vergleich unterschiedlich dimensionierter Silikonhohlfasern

Wie in Kapitel 2.4 geschildert, wird bei Membranextraktionstechniken häufig mit Hohlfasern gearbeitet, da diese eine größere mechanische Stabilität und ein größeres Oberfläche-Volumen-Verhältnis aufweisen als Flachmembranen. Aus diesem Grund wurden in Verbindung mit dem AirmoBTX mit der unter 3.1.4 in Abb. 3.3 beschriebenen Extraktionszelle drei Hohlfasern aus Silikongummi mit unterschiedlichen Durchmessern für die Extraktion von BTEX aus Wasser getestet. Die höchste Extraktionseffizienz wurde für alle BTEX mit einer Silikonhohlfaser mit einem inneren Durchmesser von 0,7 mm und einer Wandstärke von 100 μm erreicht (Abb. 4.2, Beispiel Ethylbenzol). Offensichtlich war die Geometrie dieser Hohlfaser am günstigsten für die von der Probenahmepumpe generierte Flußrate (60 ml/min). Die niedrigere Extraktionseffizienz der Silikonhohlfaser mit einem inneren Durchmesser von 2,0 mm und einem äußeren von 2,4 mm kann durch die doppelt so große Wandstärke dieser Faser erklärt werden. Die dickere Polymerschicht behindert die Diffusion der Analyte und führt zu einer langsameren Extraktionskinetik. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich, wurde die größte Menge Ethylbenzol mit dieser Hohlfaser erst im fünften Extraktionszyklus extrahiert, während das Maximum der Extraktion mit den dünneren Hohlfasern im zweiten Zyklus lag. Die Extraktionskinetik der beiden Hohlfasern der Wandstärke 100 μm zeigte einen identischen Verlauf. Die höhere Effizienz der 0,7 x 0,9 mm-Faser im Vergleich zu dem 0,3 x 0,5 mm-Schlauch liegt in der größeren Oberfläche begründet, da somit eine größere Kontaktfläche für den Stoffaustausch zur Verfügung steht. Da die mit der Hohlfaser des Außendurchmessers 0,9 mm extrahierte Analytmenge auch die mit der flachen Silikonmembran extrahierte überstieg, wurde diese Hohlfaser für alle folgenden Versuche verwendet. Die Oberfläche der 1 m langen Hohlfaser betrug 28,3 cm^2 und überstieg damit die 12,6 cm^2 große benetzte Fläche der Flachmembran, so daß die höhere Effizienz der Hohlfaser schon aus dieser Tatsache heraus zu erklären ist. Außerdem ist anzunehmen, daß durch die Konstruktion der Flachmembranzelle nicht die gesamte Membranfläche für den Stoffaustausch genutzt werden kann, da der Luftstrom nur durch einen 2 mm breiten Kanal auf die Membran geleitet wird, diese dann ungerichtet überstreicht und über einen ebenfalls 2 mm breiten Kanal wieder verläßt, während er die Hohlfaser in ihrer vollen Länge passiert.

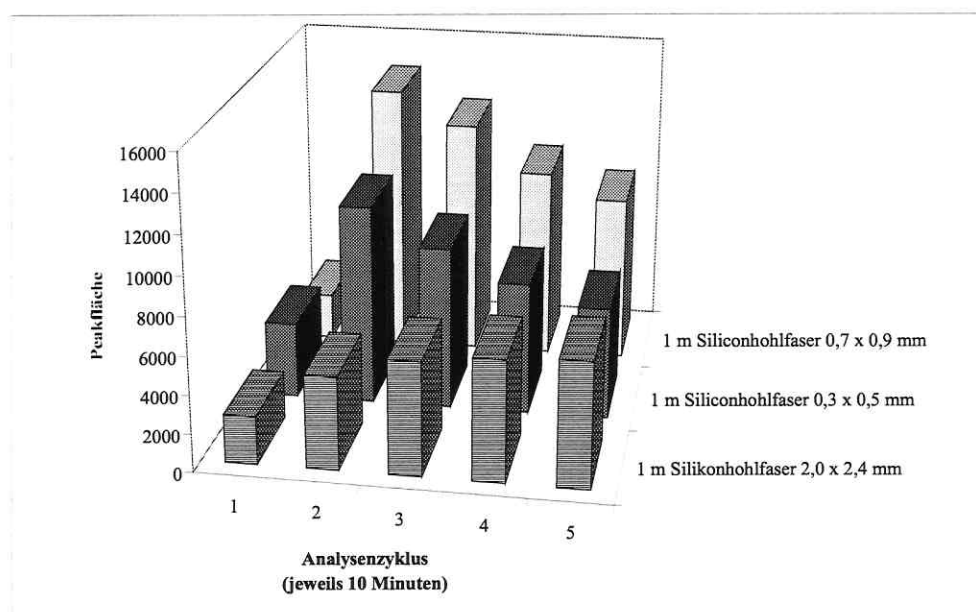


Abb. 4.2: Vergleich der Extraktionseffizienz unterschiedlich dimensionierter Siliconhohlfasern (1 µg/l Ethylbenzol, 1000 Upm, 20 °C)

Der AirmoBTX wurde für die Luftanalytik der BTEX mit Hilfe eines benzolhaltigen Gasstandards kalibriert, wobei die Flächenwerte aller BTEX anschließend auf Benzol bezogen wurden. Mit Hilfe einer solchen Kalibrierung konnten die Extraktionsraten der Membranextraktion der BTEX aus Wasser abgeschätzt werden: Demnach wurde beispielsweise bei der Extraktion von 5 µg/l BTEX in Wasser aus 250 ml Lösung mit einer 1 m langen Siliconhohlfaser mit 2,0 mm innerem und 2,4 mm äußerem Durchmesser innerhalb des ersten Zyklus (der ersten 10 Minuten) 4,8 % des eingesetzten Benzols aus Wasser extrahiert, im zweiten Zyklus 12,4 % und im dritten 11,4 %. Nach 6 Zyklen waren in der Summe 50,5 % des dotierten Benzols extrahiert worden. Daraus ist ersichtlich, daß der Abfall der Extraktionsraten ab dem dritten Extraktionszyklus wirklich auf eine Abreicherung des Benzols in der Wasserprobe zurückzuführen ist. Für o-Xylol wurden innerhalb von 6 Extraktionszyklen lediglich insgesamt 18,5 % extrahiert, so daß auch nach dem fünften Zyklus noch ein weiterer Anstieg der Extraktionsraten zu verzeichnen war. Das in **Abb. 4.2** am Beispiel des Ethylbenzols dargestellte zeitliche Extraktionsprofil mit den verschiedenen Hohlfasern entsprach dem aller übrigen Testsubstanzen (Toluol, m- und o-Xylol) mit Ausnahme von Benzol. Für Benzol wurde auch mit der 2,0 x 2,4 mm-Siliconhohlfaser - wie mit den beiden anderen Hohlfasern - die größte Analytmenge im zweiten Extraktionszyklus angereichert (**Abb. A1** im Anhang).

4.1.1.3 Einfluß der Länge der Silikonhohlfaser

Um die Abmessungen der Hohlfaser über Durchmesser und Wandstärke hinaus zu optimieren, wurde die Länge der Silikonhohlfaser mit 0,7 mm innerem und 0,9 mm äußerem Durchmesser zwischen 0,1 und 4 Metern variiert. Wie **Abb. 4.3** zeigt, wurden die höchsten Extraktionsraten für alle BTEX aus Wasser mit einer 30 cm langen Silikonhohlfaser erzielt. Der Anstieg der extrahierten Analytmenge von der 10 cm langen Hohlfaser bis zu einer Länge von 30 cm kann durch die größere Oberfläche der längeren Hohlfasern erklärt werden. Noch längere Hohlfasern resultierten jedoch in einer deutlichen Abnahme der Extraktionsraten. Dieses Phänomen könnte auf einer Rückdiffusion der extrahierten Analyte aus dem Luftstrom in den hinteren Teil der Membran und eventuell sogar durch die Membran in das Wasser beruhen. Offensichtlich ist der von der Pumpe generierte Luftstrom nicht in der Lage, die extrahierten Komponenten von der inneren Oberfläche einer längeren Schlauchmembran schnell genug zu entfernen. Die Analyte reichern sich so im vorderen Teil der Hohlfaser im Luftstrom an und lösen sich im hinteren Teil der Faser wieder im Membranmaterial, weil der Luftstrom zu lange braucht, um die Membran zu passieren.

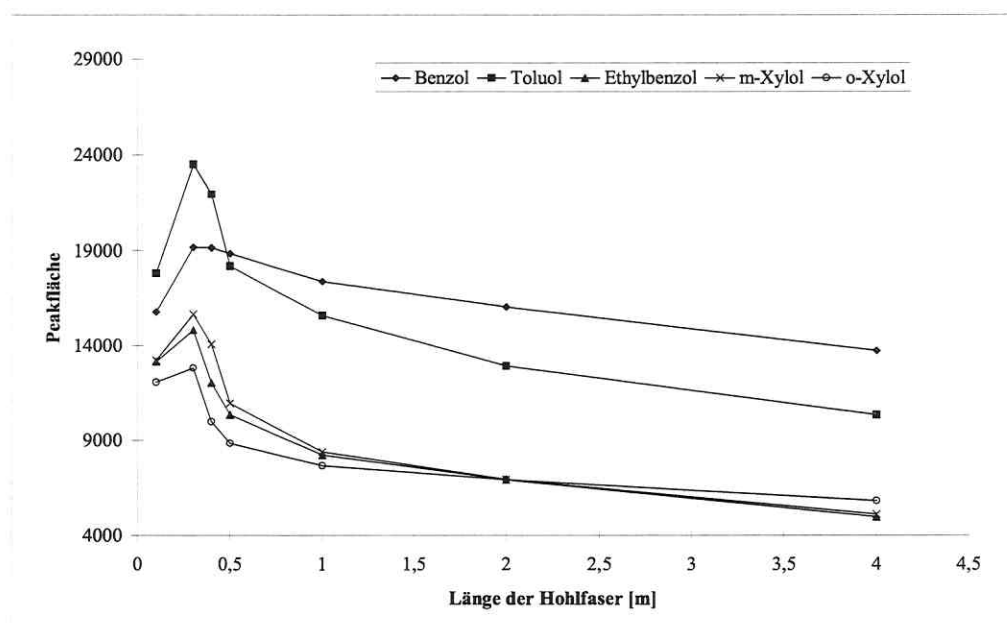


Abb. 4.3: Einfluß der Länge der Silikonhohlfaser 0,7 mm x 0,9 mm auf die Extraktion von je 1 µg/l BTEX, (1000 Upm, 20 °C, 2.Extraktionszyklus)

Über einen ähnlichen Effekt berichteten Luo *et al.* (1998). Sie stellten bei der Extraktion von BTEX aus einem Gasstrom in eine von Stickstoff durchströmte Silikonhohlfaser fest, daß die Extraktionsraten bei Verlängerung der Membran von 4 auf 8 cm nur noch weiter anstiegen, wenn gleichzeitig der Stickstoff-Fluß von 2,2 ml/min auf 5 ml/min erhöht wurde. Eine Erhöhung des Luftstromes war in Verbindung mit

dem AirmoBTX nicht möglich, da die auf die Dimensionen des Gerätes abgestimmte Pumpe nicht regelbar war. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Extraktionen mit einer 30 cm langen Silikonhohlfaser mit den Abmessungen 0,7 mm I.D. und 0,9 mm A.D. durchgeführt.

4.1.1.4 Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion

Die Effizienz zweier unterschiedlicher Membrananordnungen wurde verglichen, indem die Hohlfaser zum einen in den Dampfraum über der gerührten Wasserprobe platziert und zum anderen wie bisher direkt in die Wasserprobe eingetaucht wurde. Für die Komponenten Benzol und Trichlorethen wurden bei der Headspace-Extraktion geringfügig höhere Extraktionsraten erhalten als bei der direkten Extraktion, während für alle übrigen BTEX und Chlорbenzol die direkte Extraktion effizienter war. Es ist anzunehmen, daß sich Benzol und Trichlorethen aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit im Dampfraum über der Wasserprobe anreichern und dadurch daraus effizienter extrahiert werden können, wohingegen für die weniger flüchtigen Substanzen der direkte Kontakt der Wasserprobe mit der Membran die Lösung der Analyte im Silikongummi und so die Extraktion fördert.

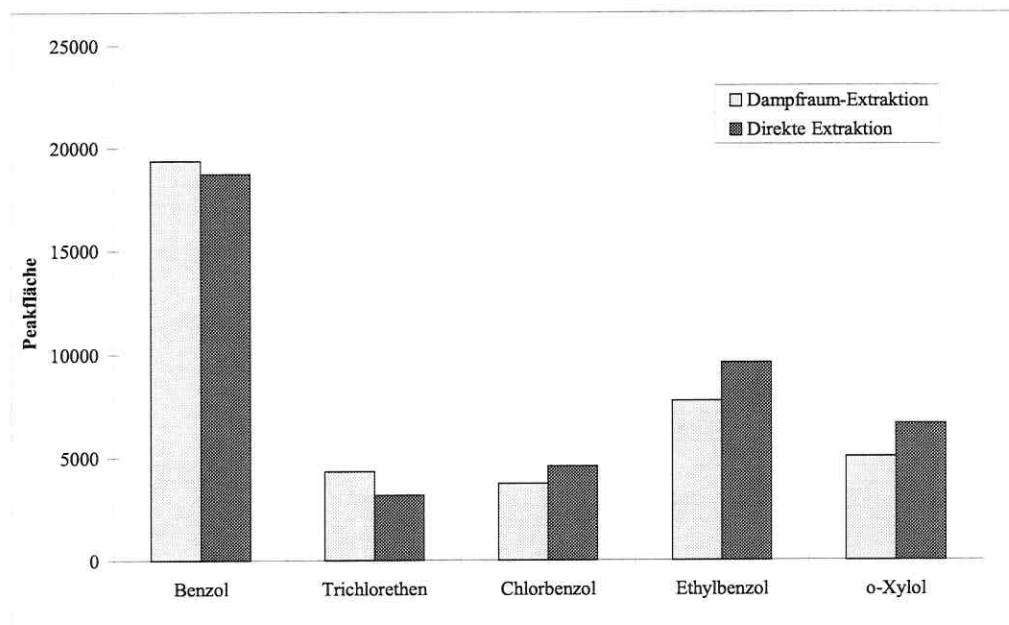


Abb. 4.4: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion
(1 µg/l je Komponente; 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, 1000 Upm, 20 °, 1. Extraktionszyklus)

In später dargestellten Untersuchungen (Kapitel 4.2) wurde die bessere Eignung der direkten Extraktion für höhersiedende Komponenten anhand der Reihe der Chlорbenzole verdeutlicht. Matz *et al.* (1999) verglichen in einer ähnlichen Anordnung wie der hier verwendeten die direkte Wasserextraktion von Toluol, Benzaldehyd, Phenol, m-Kresol, Naphthalin und Indol mittels einer 11 cm langen Silikonhohlfaser.

ser mit 1,1 mm A.D. mit der Headspace-Extraktion. Für Toluol ergaben beide Anordnungen ähnliche Signalintensitäten, während für alle anderen Substanzen die direkte Platzierung der Hohl-faser in der Wasserprobe deutlich günstiger war. Insbesondere im Falle der polareren Analyte, wie den Phenolen und Indol, wurde gegenüber der Headspace-Anordnung etwa die zehnfache Analytmenge extrahiert. Luo *et al.* (1997) zeigten, daß auch bei der direkten Platzierung der Hohl-faser in der Wasserprobe ein geringes Headspace-Volumen die Extraktion leichtflüchtiger Verbindungen fördert. Ein komprimierter Dampf-raum ermöglicht es dem Gasstrom teilweise durch die Membran zu dringen und auf ihrer Oberfläche Luftbläschen zu bilden. Diese Bläschen schaffen eine größere Austauschfläche zwischen Wasserprobe und Membran und erhöhen so den Massentransfer. Die Autoren wiesen jedoch darauf hin, daß das Volumen des Dampf-raumes bei der direkten Extraktion nicht zu groß sein sollte, da sich die Analyte sonst dort anreichern. Für alle folgenden Untersuchungen in Verbindung mit dem AirmoBTX wurde die Hohl-faser direkt in der gerührten Wasserprobe platziert.

4.1.1.5 Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Der Transport der Analyte aus der Wasserprobe zu der Oberfläche der Membran kann durch intensives Rühren der Probe gefördert werden. Wie Abb. 4.5 zeigt, stieg die Effizienz der direkten Membranextraktion von BTEX mit der Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 0 bis 750 Upm stark an. Bei weiterer Steigerung auf 1000 Upm flachte dieser Anstieg ab, eine noch höhere Rührgeschwindigkeit von 1250 Upm führte zu keiner weiteren Erhöhung der extrahierten Analytmengen. Folglich wurde für alle weiteren Extraktionen eine Rührgeschwindigkeit von 1000 Upm gewählt.

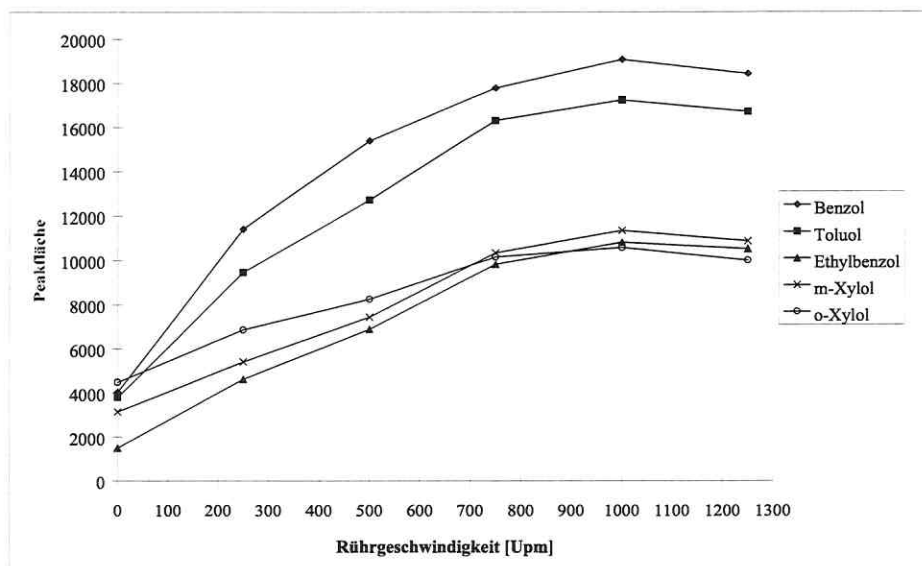


Abb. 4.5: Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Extraktion von 1 µg/l BTEX mit 1 m Silikonhohl-faser 0,7 x 0,9 mm (20 °C, 2. Extraktionszyklus)

Nach Pratt und Pawliszyn (1992 a) und Stürken (1994 b) hat für die Permeation unpolarer, flüchtiger Organika aus Wasser durch PDMS der Massentransferwiderstand in der Flüssigkeit gegenüber den Widerständen bei der Passage durch die hydrophobe Membran und in den Gasstrom den größten Anteil am Gesamttransportwiderstand. Durch intensives Rühren oder einen turbulenten Fluß der Wasserprobe kann der Transportwiderstand in der flüssigen Phase herabgesetzt werden, so daß mehr Analyt pro Zeiteinheit in Kontakt mit der Membran kommt. Yang *et al.* (1996 c) zeigten, daß durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit während einer statischen Extraktion nicht nur die extrahierte Analytmenge steigt, sondern auch die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Extraktionsausbeute verkürzt wird.

4.1.1.6 Einfluß der Temperatur

Eine Erhöhung der Wassertemperatur beschleunigt bei in die Probe eingetauchter Hohlfaser die Molekularbewegung sowohl im Wasser als auch in der Membran und in dem die Membran passierenden Luftstrom, so daß die Diffusionskoeffizienten und der Dampfdruck der Analyte zunehmen. Infolgedessen stieg die extrahierte Menge aller Testverbindungen mit Zunahme der Temperatur im Bereich von 10 bis 50 °C stark an, wobei sich dies für die weniger flüchtigen Komponenten am deutlichsten auswirkte. Während sich die Peakfläche durch Temperaturerhöhung von 10 auf 50 °C für Benzol nur etwa verdoppelte, verdreifachte sie sich für Toluol und verfünffachte sich für m- und o-Xylol (Abb. 4.6). Gleichzeitig nahm jedoch die durch die Hohlfaser permeierende Wassermenge stark zu, was sich durch Kondensation von Wasserdampf in der Zuleitung zum Probeneinlaß des AirmoBTX und ein erhöhtes Peak tailing in den Chromatogrammen äußerte. Um eine Schädigung der chromatographischen Säule und eventuell sogar ein Löschen des FID zu vermeiden, wurde für die folgenden Versuche 20 °C als Extraktionstemperatur gewählt. Um den Temperatureffekt für eine Erhöhung der Extraktionsraten in Verbindung mit dem AirmoBTX zu nutzen, müßte der Luftstrom vor der Beladung der Adsorptionsröhrchen getrocknet werden. Eine solche Trockenvorrichtung würde jedoch zusätzliche Sorptionsflächen mit sich bringen und so unter Umständen zu Analytverlusten führen. Da auch bei 20 °C gute Nachweisgrenzen erzielt wurden (siehe 4.1.1.7), konnte auf diese zusätzliche Modifikation verzichtet werden.

Auch Xu und Mitra (1994) beschrieben für die Membranextraktion von Chloroform, Trichlorethan und Dichlormethan aus Wasser einen Anstieg der extrahierten Analytmenge von 0 bis 60 bzw. 80°C, eine weitere Temperaturerhöhung führte bei allen Testkomponenten zu einem Abfall der Signalintensitäten. Wie unter 2.3 erläutert, steigt der Diffusionskoeffizient bei Temperaturerhöhung, während die Löslichkeit der organischen Verbindungen in der Membran abnimmt. Nachdem also zunächst der Anstieg des Diffusionskoeffizienten dominierte, überwog bei weiterer Temperaturerhöhung die Abnahme der Löslichkeit in der Membran. Auch andere Autoren bestätigten die Erhöhung der von der Membran extrahierten Analytmenge mit zunehmender Temperatur (Burger *et al.* 1996; Yang *et al.* 1996 c), wobei Lee und Hardy (1999) schon oberhalb einer Wassertemperatur von 25 °C ein erniedrigtes Signal / Rauschverhältnis und oberhalb von 36 °C ein häufiges Erlöschen des FID beobachteten. Auch Shoemaker *et al.* (1993) stellten

bei höheren Wassertemperaturen zwar eine zunehmende Empfindlichkeit ihres Systems, jedoch auch Retentionszeitverschiebungen und ein stärkeres Peaktiling infolge der zunehmenden Wasserdampfpermeation fest. Luo *et al.* (1997) zeigten, daß bei der Membranextraktion von Benzol aus Wasser die Extraktionsrate mit steigender Wassertemperatur zunimmt, wohingegen sie bei Extraktion von Benzol aus Luft mit zunehmender Lufttemperatur sinkt (Luo *et al.*, 1998). Ob der Einfluß der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten oder auf die Löslichkeit dominiert, hängt also sowohl von der Probenmatrix, als auch von der Natur des Analyten und der Polymermembran ab.

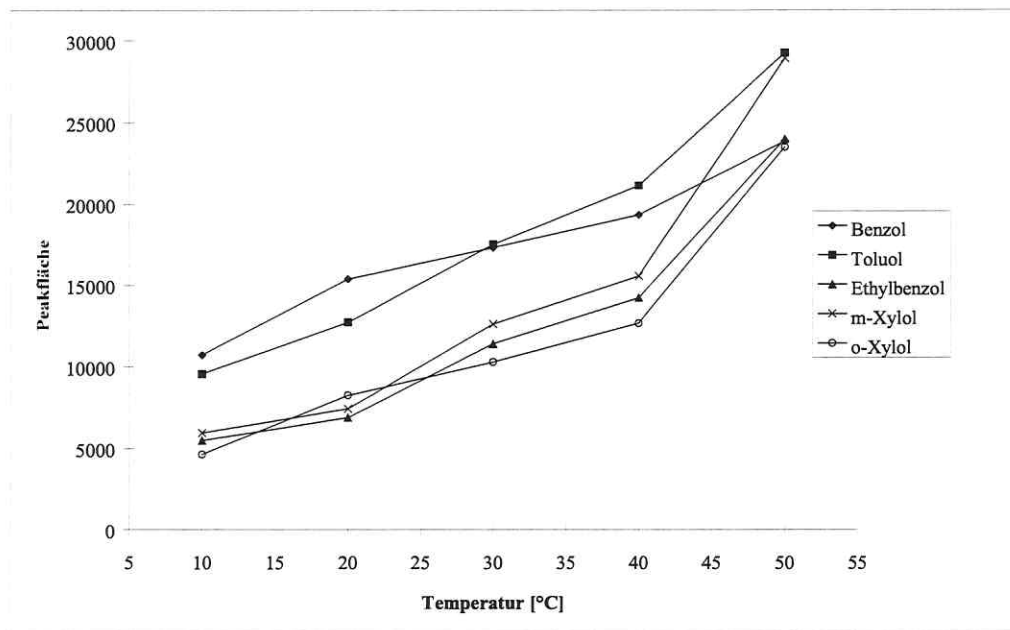


Abb. 4.6: Einfluß der Wassertemperatur auf die Extraktion von 1 µg/l BTEX mit 1 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (500 Upm, 2. Extraktionszyklus)

4.1.1.7 Leistungsparameter

4.1.1.7.1 Linearer Bereich und Nachweisgrenzen

Der lineare dynamische Bereich der Kombination der Hohlfaserextraktion mit dem mobilen GC-FID AirmoBTX umfasste unter optimierten Bedingungen zwei Größenordnungen für alle Testkomponenten mit Ausnahme von Trichlorethen. Einige Kalibriergeraden sind beispielhaft in **Abb. A2** dargestellt. Der Linearbereich war bei Konzentrationen oberhalb von 10 µg/l je Komponente in Wasser durch die Kapazität des Flammenionisationsdetektors begrenzt. **Abb. 4.7** zeigt ein nach Extraktion einer wässrigen BTEX-Lösung der Konzentration 5 µg/l je Komponente erhaltenes Chromatogramm. Für alle Verbindungen wurden schmale, basisliniengetrennte Peaks erhalten, die bei einer Wassertemperatur von 20 °C kein durch Wasserdampf verursachtes Peaktiling zeigten.

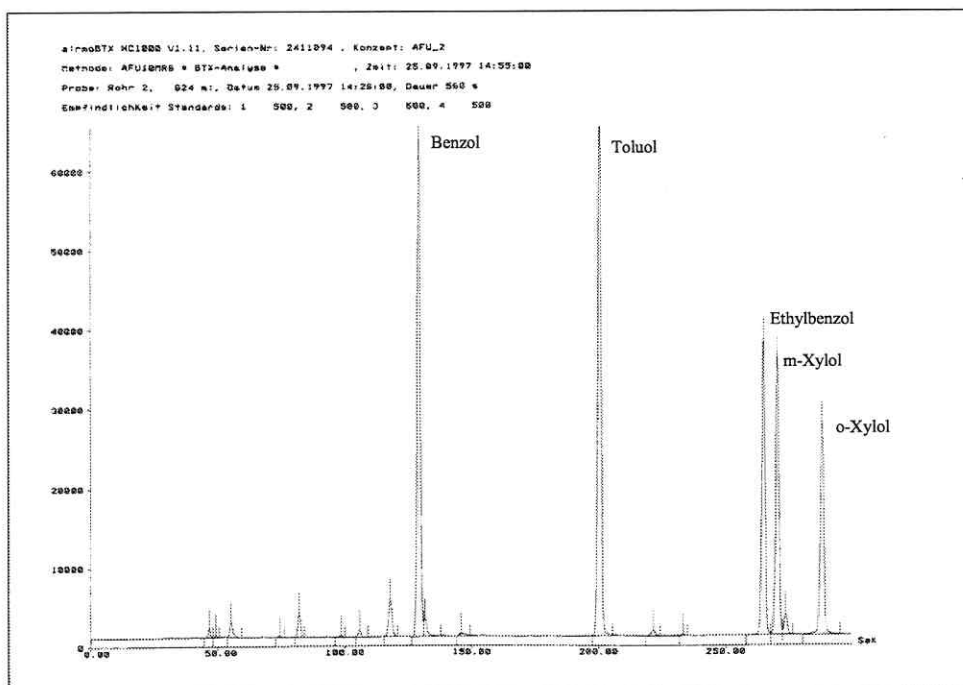


Abb. 4.7: Chromatogramm nach Extraktion von je 5 µg/l BTEX in 250 ml Wasser mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (20 °C, 1000 Upm, 2. Extraktionszyklus)

Die Nachweisgrenzen wurden nach 3.1.4.1 durch direkte Extraktion von 250 ml niedrig dotierter Wasserprobe bestimmt und betrugen 0,05 - 0,1 µg/l. Diese in Tab. 4.1 aufgeführten Nachweisgrenzen wurden unabhängig davon erreicht, ob für die Auswertung der Peakflächen der erste, zweite oder dritte Extraktionszyklus herangezogen wurde. Mit der optimierten Methode ist demzufolge die Bestimmung von Benzol und Trichlorethen nach den Vorgaben der deutschen Trinkwasserverordnung und nach EU-Richtlinien (Grenzwerte 1,0 µg/l Benzol und 10 µg/l Trichlorethen) möglich. Die Nachweisgrenzen waren vor allem durch das Auftreten von Blindwerten begrenzt, so daß die Nachweisgrenze häufig auch der Bestimmungsgrenze des Verfahrens entsprach. Blindwerte resultierten vermutlich aus einer Adsorption der Analyte in der Membran und an den Wänden der Zuleitung zwischen Extraktionszelle und Probeneinlaß des AirmoBTX, so daß nach Extraktion von höher konzentrierten Lösungen die Hohlfaser und die Zuleitungen ca. 20 Minuten mit Luft gespült werden mußten. Im Fall von Toluol, das innerhalb der Labore in größeren Mengen als Extraktionsmittel eingesetzt wurde, kamen an manchen Tagen Blindwerte aus der Umgebungsluft hinzu, die auch durch die Vorreinigung des die Membran passierenden Luftstroms mit Aktivkohle nicht vollständig beseitigt werden konnten. Es kann daher angenommen werden, daß Toluol aus der Umgebungsluft durch den für die Verbindung der Extraktionszelle mit dem Probeneinlaß des AirmoBTX verwendeten Nalgene®-Schlauch diffundieren konnte. Aus diesem Grund wurden zu Beginn jeder Meßreihe Blindwerte durch die Extraktion von undotiertem destilliertem Wasser bestimmt und diese bei quantitativen Bestimmungen von den Analysewerten abgezogen.

Tab. 4.1: Linearbereich und Nachweisgrenzen der Kopplung statische Membranextraktion - AirmoBTX unter optimierten Bedingungen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 250 ml Wasserprobe, 1000 Upm, 20 °C, Extraktionszeit 10 Minuten)

Verbindung	Nachweisgrenze [$\mu\text{g/l}$]	Linearer Bereich [$\mu\text{g/l}$]	Korrelationskoeffizient für linearen Bereich
Benzol	0,05	0,05 - 10	0,9987
Trichlorethen	0,1	0,1 - 5	0,9995
Toluol	0,05	0,05 - 8	0,9989
Chlorbenzol	0,1	0,1 - 10	0,9924
Ethylbenzol	0,05	0,05 - 10	0,9982
m-Xylol	0,05	0,1 - 10	0,9996
o-Xylol	0,05	0,1 - 10	0,9912

4.1.1.7.2 Reproduzierbarkeit

In **Tabelle 4.2** ist die relative Standardabweichung von sechs unabhängigen Hohlfaserextraktionen unter optimierten Bedingungen jeweils für die ersten drei Extraktionszyklen dargestellt. Um die Reproduzierbarkeit der gesamten Methode inklusive der Herstellung der wässrigen Kalibrierstandards zu ermitteln, wurden sechs Wasserproben einzeln mit den methanolischen Standards der BTEX und des 1-Brom-2-chlorethans als internem Standard dotiert und extrahiert. Die relative Standardabweichung der sechs Messungen wurde auf Basis der Peakflächen errechnet, die für die interne Standardisierung auf die jeweilige Peakfläche des 1-Brom-2-chlorethans bezogen wurden. Die Reproduzierbarkeit der Methode variierte zwischen 3,3 und 21,1 % und verbesserte sich in der Regel durch die Einbeziehung des internen Standards. In den meisten Fällen war eine leichte Verbesserung der Reproduzierbarkeit vom ersten zum dritten Analysezyklus zu verzeichnen, da nach 30 Minuten Extraktion ein stabileres Gleichgewicht zwischen Wasser, Membran und Luftstrom bestand als nach 10 Minuten.

Die insgesamt schlechtere Reproduzierbarkeit der o-Xylol-Extraktion, das ganz am Ende des chromatographischen Laufs eluierte, könnte vermutlich durch eine Erhöhung der Säulenendtemperatur gesteigert werden. Dies war jedoch nicht im Sinne der angestrebten kurzen Analysenzeiten.

Tab. 4.2: Reproduzierbarkeit der statischen Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX (n = 6; 1 $\mu\text{g/l}$ BTEX und 17,3 $\mu\text{g/l}$ 1-Brom-2-chlorethan in 250 ml Wasser; 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, 20 °C, 1000 Upm); ISTD = interne Standardisierung, ESTD = externe Standardisierung

Verbindung	[% RSD] Zyklus 1		[% RSD] Zyklus 2		[% RSD] Zyklus 3	
	ESTD	ISTD	ESTD	ISTD	ESTD	ISTD
Benzol	9,4	5,1	12,6	4,8	13,2	3,3
Toluol	8,4	7,7	7,7	6,9	10,6	5,1
Ethylbenzol	13,4	7,4	7,6	10,2	11,9	5,7
m-Xylol	12,1	6,8	6,2	10,5	10,8	5,1
o-Xylol	21,1	12,7	14,5	15,4	13,1	5,3

4.1.1.8 Matrixeffekte

Der Einfluß unterschiedlicher Matrixkomponenten und pH-Werte auf die Membranextraktion von BTEX aus Wasser wurde untersucht (Abb. 4.8). Neben Natriumchlorid, wurden Natriumdodecylsulfat (SDS = sodium dodecylsulphate), ein Volumenprozent Methanol und zwei verschiedene Huminsäurekonzentrationen als Matrixkomponenten eingesetzt. Der verwendete niedrigere Huminsäure-Gehalt von 17 mg/l entspricht etwa dem in ostdeutschen Fluß- und Oberflächenwässern, während die höhere Konzentration von 130 mg/l für Abwasser mit einer hohen organischen Belastung stand. Die zunehmende Ionenstärke durch Sättigung der wässrigen BTEX-Lösung mit Natriumchlorid führte für alle Komponenten zu einer deutlichen Erhöhung der extrahierten Analytmengen. Dieser „Aussalzeffekt“ beruht auf der bevorzugten Solvatisierung der Salzionen durch die Wassermoleküle, wodurch es zu einer Löslichkeitserniedrigung der neutralen Analyte in der wässrigen Phase und damit zu einer Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes zugunsten der unpolaren Membran kommt. Die Verbesserung der Extrahierbarkeit organischer Verbindungen aus Wasser durch Zusatz von Salz wird ebenfalls innerhalb vieler anderer Probenvorbereitungstechniken wie z.B. der SPME, der Flüssig-Flüssig-Extraktion oder der Headspace-Methode genutzt. Auch bei der Pervaporation von Aromastoffen wurde für die meisten Komponenten nach Salzzusatz eine erhöhte Flüchtigkeit beobachtet (Baudot, Marin, 1997).

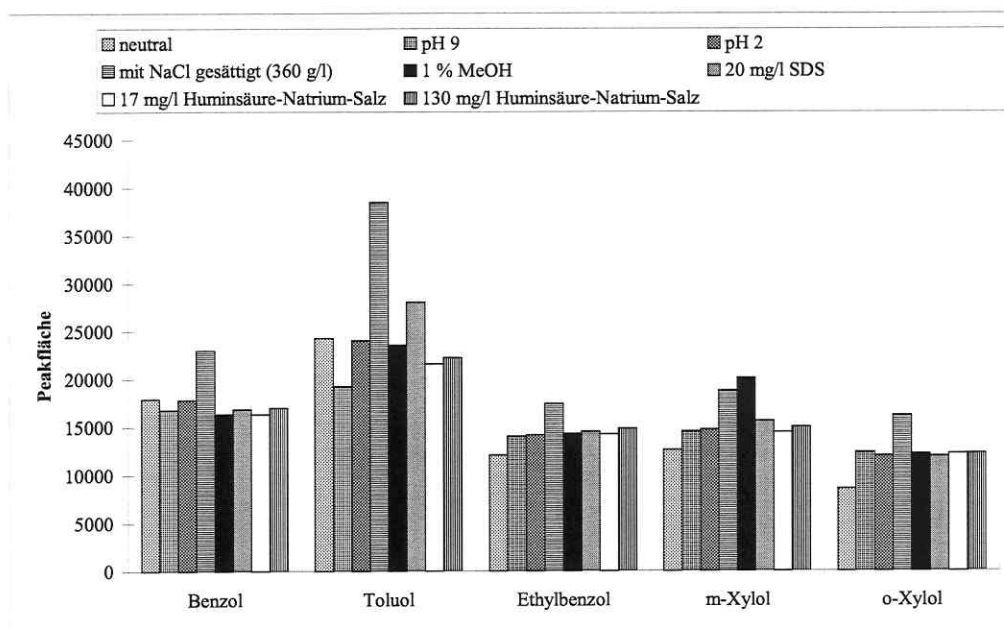


Abb. 4.8: Matrixeffekte auf die Extraktion von 1 µg/l BTEX mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (20 °C, 1000 rpm, 2. Extraktionszyklus)

Der Einfluß des pH-Wertes und der Zusätze von Detergenz, Methanol und Huminsäure war relativ gering auf die Extraktionsraten von Benzol und Toluol, während die Peakflächen von Ethylbenzol, und m- und o-Xylol um 10 - 30 % anstiegen. Die Matrixkomponenten beeinflussten die Verteilung der weniger flüchtigen Testkomponenten also stärker. Da es sich, bis auf das Methanol, um ionische Komponenten handelte, könnte dies ebenfalls auf einen Aussalzeffekt zurückzuführen sein. Der Anstieg der Peakfläche des m-Xylols bei Methanolzusatz lag an einer Verunreinigung des Methanols, die bei der GC-Trennung mit dem m-Xylol koeluierte.

Lee und Hardy (1999) beobachteten bei der Membranextraktion von Chlorbenzolen und Nitrotoluolen durch eine Silikon-Polycarbonat-Membran keine Beeinflussung der Wiederfindung aus gespiktem Abwasser einer Kläranlage im Vergleich zu destilliertem Wasser. Dagegen wiesen Baudot und Marin (1997) jedoch auf eine Verringerung der Pervaporationsrate von Aromastoffen durch Bindung an in den Medien vorliegende Proteine und Lipide hin. Bei der Membranextraktion stark matrixbelasteter Proben müssen daher solche Effekte durch Verwendung eines internen Standards oder die Methode der Standardaddition berücksichtigt werden.

4.1.1.9 Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich mit Headspace / GC-FID

Die Kombination Silikonhohlfaser-Extraktion-AirmoBTX wurde unter optimierten Bedingungen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, 20 °C, 1000 Upm, direkte Extraktion von 250 ml Wasserprobe) für die Untersuchung von fünf Grundwasserproben eingesetzt und die Ergebnisse mit denen einer als Referenzmethode verwendeten konventionellen Headspace / GC-FID (apparative Bedingungen siehe 3.2.7) verglichen. Innerhalb beider Methoden wurde eine methanolische Lösung von 1-Brom-2-chlorethan den wässrigen Kalibrierstandards und den Proben als interner Standard zugesetzt. Bei den Pegelproben 15, 16, 19 und 20 handelte es sich um stark mit Benzol und verschiedenen Chlororganika kontaminierte Grundwasser aus dem Raum Bitterfeld, die im Rahmen des Verbundprojektes »Safira« am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle untersucht wurden. Die weiträumige Kontamination des Grundwassers im Raum Bitterfeld ist die Folge einer jahrelangen unkontrollierten Ablagerung von Produktionsrückständen der früher dort ansässigen chemischen Industrie. Das Verbundprojekt »Safira« erprobt unterschiedliche physikalische und biologische Ansätze der in-situ-Reinigung dieses Grundwassers, die untersuchten Proben wurden jeweils dem Zulauf verschiedener Säulen-Abbauversuche entnommen. Die in **Tab. 4.3** als H₂S-Quelle bezeichnete Probe stammte aus dem Grundwasser eines stillgelegten Bitterfelder Tagebaues. Die mit beiden Methoden in den Proben bestimmten Gehalte an Benzol, Trichlorethen und Chlorbenzol sind in **Tab. 4.3** gegenübergestellt. Obwohl beide Methoden unterschiedliche Linearbereiche haben und die Proben aus diesem Grund für die Membranextraktion um den Faktor 100 stärker verdünnt werden mußten, stimmten die Ergebnisse der Kopplung Membranextraktion - mobiler GC-FID AirmoBTX mit denen der Headspace / GC-FID gut überein. Während die Headspace / GC-FID aufgrund ihres schlechteren Nachweisvermögens im Bereich 5 - 500 µg/l kalibriert wurde, lag der Linearbereich der Membranex-

traktion etwa zwischen 0,05 und 10 µg/l. Die Analysen der Grundwasserproben zeigen, daß mit der dem mobilen Gaschromatographen AirmoBTX vorgeschalteten Hohl-faser-Extraktion verlässliche quantitative VOC-Bestimmungen möglich sind.

Tab. 4.3: Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich statische Membranextraktion-AirmoBTX mit Headspace / GC-FID (- = nicht nachweisbar)

Probe	Analysenmethode	Benzol [mg/l]	Trichlorethen [mg/l]	Chlorbenzol [mg/l]
Bitterfeld Tagebau	<i>Membranextraktion</i>	0,009	-	-
H ₂ S-Quelle	<i>Headspace</i>	0,008	-	-
Bitterfeld	<i>Membranextraktion</i>	0,15	0,39	31,53
Pegel 19/97	<i>Headspace</i>	0,26	0,67	32,43
Bitterfeld	<i>Membranextraktion</i>	1,32	-	28,70
Pegel 20/97	<i>Headspace</i>	1,91	-	30,49
Bitterfeld	<i>Membranextraktion</i>	0,20	0,38	25,22
Pegel 15/97	<i>Headspace</i>	0,21	0,39	26,40
Bitterfeld	<i>Membranextraktion</i>	1,02	10,50	0,55
Pegel 16/97	<i>Headspace</i>	1,20	11,80	0,24

Die Ergebnisse der Kombination der statischen Membranextraktion mit dem AirmoBTX sind unter Hauser *et al.* (1999 a) publiziert.

4.1.2 DYNAMISCHE MEMBRANEXTRAKTION

Im Gegensatz zu der bisher beschriebenen statischen Membranextraktion einzelner gerührter Wasserproben sollte durch die Konstruktion der in **Abb. 3.4** beschriebenen Durchflußzelle die dynamische Membranextraktion aus einem Wasserstrom erfolgen, um so den für kontinuierliche Luftmessungen konzipierten AirmoBTX auch für ein kontinuierliches Monitoring von Wasserströmen einsetzen zu können. Die Länge der Durchflußzelle wurde mit 30 cm so gewählt, daß mit der unter **4.1.1.2** und **4.1.1.3** optimierten 30 cm langen Silikonhohlfaser mit 0,7 mm Innendurchmesser und 100 µm Wandstärke gearbeitet werden konnte. Während mit dieser Hohlfaser in der statischen Extraktionszelle zeitliche Extraktionsprofile mit einem Maximum im 2. Zyklus (nach 20 Minuten Extraktion) erhalten wurden (siehe **Abb. 4.2**), waren die extrahierten Analytmengen bei Verwendung der Durchflußzelle weitgehend konstant, solange das Glasrohr vor Beginn der Extraktion mit dotierter Wasserprobe gefüllt und diese anschließend mit konstanter Flußrate durch die Zelle gefördert wurde. Die dargestellten Ergebnisse wurden für die Durchflußzelle aus diesem Grund über mehrere Extraktionszyklen gemittelt.

4.1.2.1 Einfluß der Flußrate des Wassers

Die Flußrate des VOC-haltigen Wasserstromes durch die Membran-Durchflußzelle wurde mittels der peristaltischen Pumpe von 1 bis 30 ml/min variiert. Wie Abb. 4.9 zeigt, war bei Steigerung der Flußrate eine deutliche Zunahme der extrahierten VOC-Mengen zu verzeichnen. Durch eine höhere Wasserflußrate gelangt innerhalb des gleichen Zeitraums eine größere Probemenge in Kontakt mit der Silikonhohlfaser, so daß diese eine größere Menge Analyt extrahieren kann. Gleichzeitig bringt eine schnellere Wasserströmung eine bessere Durchmischung und damit eine Verringerung des wasserseitigen Grenzflächenwiderstandes mit sich. Bei niedrigen Flußraten kommt es zur Ausbildung laminarer Grenzschichten, die die Diffusion der Analyte behindern (Bier *et al.*, 1990; Eustache und Histi, 1981).

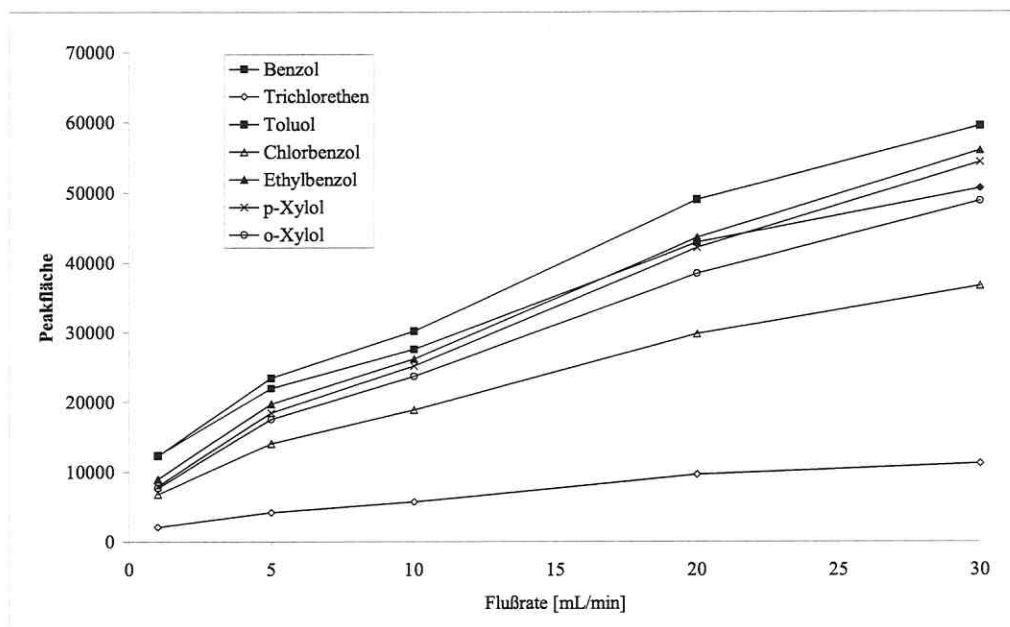


Abb. 4.9: Einfluß der Flußrate des Wassers bei der dynamischen Extraktion mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (20 µg/l je Komponente in Wasser)

Das Ergebnis dieses Versuches wird durch die Literatur bestätigt. Xu und Mitra (1994) untersuchten den Einfluß der Wasserflußrate mit einer sehr ähnlichen Anordnung wie der hier verwendeten. Innerhalb ihres Aufbaus passierte die mit verschiedenen VOC dotierte Wasserprobe eine Silikonhohlfaser, während der Trägergasstrom eines GC-FID gegenläufig durch ein Glasrohr über das Äußere der Hohlfaser einem Adsorptionsrohr zugeleitet wurde. Dieses Adsorptionsrohr war als Injektionssystem direkt mit dem GC verbunden, so daß der das Membranmodul passierende Gasstrom mit der kapillaren Trennsäule des GC kompatibel sein mußte und daher nur wenige ml/min betragen konnte. Mit diesem System beobachteten die Autoren einen steigenden Response des FID mit Zunahme der Wasserflußrate bis zu einem Fluß von

3 ml/min, hier wurde ein Plateau erreicht. Der Gasfluß betrug 4 ml/min, so daß bei einem Wasserfluß von 3 ml/min der Massentransfer durch die Membran bereits der begrenzende Faktor sein dürfte. Auch andere Autoren beobachteten eine Steigerung der extrahierten Substanzmenge bei Erhöhung der Wasserflußrate nur bis der Wert der Flußrate des Gasstroms auf der anderen Membranseite erreicht war (Shoemaker *et al.*, 1993). Diese Steigerung der Extraktionsrate war mit einer Verringerung der Extraktionseffizienz verbunden. Da bei höheren Flußraten die Verweilzeit der Probe im Membranmodul abnahm, verringerte sich die Kontaktzeit zwischen Analyten und Membran, so daß ein geringerer Prozentsatz aus der Wasserprobe extrahiert wurde (Mitra und Guo, 1998). Die abnehmende Extraktionseffizienz mit zunehmender Flußrate der Probe galt gleichermaßen für die Membranextraktion von VOC aus einem Wasserstrom wie aus einem Gasstrom (Mitra *et al.*, 1996 a). Dieser Sachverhalt wurde von Pratt und Pawliszyn (1992 a) mathematisch modelliert.

Wie anhand von **Abb. 4.9** dargestellt, stiegen in dem hier untersuchten Bereich die Peakflächen der extrahierten VOC kontinuierlich mit der Wasserflußrate an, das Plateau dieser Kurve wurde noch nicht erreicht. Aufgrund der Literaturdaten ist anzunehmen, daß es im Bereich von 60 ml/min, also des verwendeten Luftstroms durch die Hohlfaser, liegen dürfte. Mit der verwendeten peristaltischen Pumpe konnte jedoch kein höherer Wasserfluß als 35 ml/min eingestellt werden. Zudem würden höhere Flußraten zu große Probevolumina erfordern, die zum einen schlecht handhabbar und zum anderen oft nicht verfügbar sind.

4.1.2.2 Ansprechverhalten des Systems auf eine Stoßbelastung

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß der mobile Gaschromatograph AirmoBTX in Verbindung mit der Durchflußzelle für die kontinuierliche Analytik eines Wasserstroms eingesetzt werden kann. Um das Ansprechverhalten des Systems auf eine plötzliche Konzentrationsänderung zu ermitteln, wurde eine Stoßbelastung mit 20 µg/l wässriger VOC-Mischung simuliert. Dazu wurde im ersten Schritt mehrere Extraktionszyklen lang undotiertes destilliertes Wasser über die Silikonhohlfaser durch das Membranmodul gefördert. Anschließend wurde 10 Minuten lang die dotierte VOC-Lösung durch die Zelle geleitet und diese im dritten Schritt wieder durch undotiertes destilliertes Wasser ersetzt. Die Wasserflußrate betrug während des gesamten Versuches 10 ml/min. Das Ergebnis ist in **Abb. 4.10** dargestellt.

Für die drei am leichtesten flüchtigen Testverbindungen Benzol, Trichlorethen und Toluol stiegen die Peakflächen mit Einsatz des Konzentrationspulses (in der Grafik bei 50 Minuten) sofort an und fielen in dem darauffolgenden Zyklus (ab 60 Minuten), während dessen der VOC-Strom wieder durch undotiertes destilliertes Wasser ersetzt wurde, deutlich ab. Bereits 10 Minuten nach Ende des Stoßbelastung wurde die ursprüngliche Basislinie wieder erreicht. Das System zeigte für diese Verbindungen also sowohl ein schnelles Ansprechen auf die plötzliche Konzentrationsänderung, als auch einen raschen Abfall der Peakflächen nach Ende der Belastung.

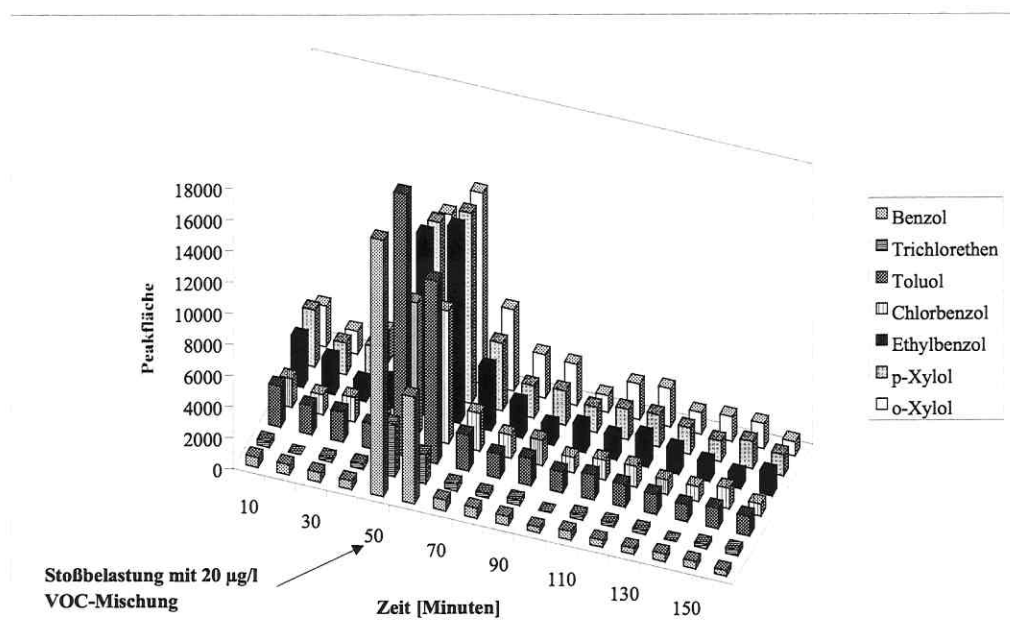


Abb. 4.10: Ansprechverhalten der dynamischen Hohlfaserextraktion auf eine Stoßbelastung (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, Wasserflußrate: 10 ml/min, 10 minütige Stoßbelastung mit 20 µg/l VOC-Mischung nach 40 Minuten)

Im Unterschied dazu stiegen die Peakflächen für die weniger flüchtigen Komponenten Ethylbenzol, p- und o-Xylol nach Ende der Stoßbelastung noch leicht an und waren erst nach 20 Minuten wieder auf dem Niveau der Basislinie. Diese Komponenten benötigten also länger, um aus dem Wasserstrom durch die Membran zu permeieren. Auch nach dem Ersetzen der wässrigen VOC-Mischung durch destilliertes Wasser waren zunächst noch größere Substanzmengen in der Membran und der Zuleitung zu den Adsorptionsröhrchen vorhanden, so daß das System mit einer zeitlichen Verzögerung auf die Konzentrationsänderung ansprach. Für die kontinuierliche Analytik von Prozessen, bei denen es auf die zeitgenaue Erfassung punktueller Belastungen ankommt, müßte also ein zeitlicher Nachlauf von 20 Minuten für die weniger flüchtigen Verbindungen berücksichtigt werden. Das Auftreten von Memory-Effekten wird dabei umso mehr zum Tragen kommen, je geringer die Wasserflußrate und je höher die Stoßbelastung ist.

Guo und Mitra (1998) bestimmten mit ihrem System eine Nachlauf-Zeit von über 40 Minuten bis sich eine plötzliche Konzentrationsabnahme von Benzol von 45 µg/l auf 14,5 µg/l in einem Wasserfluß von 1 ml/min voll ausgewirkt hatte und ein stabiles Signal erreicht wurde. Der Gasstrom über die Silikonhohlfaser betrug in diesem Versuch 5 ml/min. Die Autoren wiesen darauf hin, daß durch Fließinjektion von 0,4 - 2 ml/min VOC-haltiger Wasserproben in einen kontinuierlichen Strom von destilliertem Wasser wesentlich kürzere Ansprechzeiten von 5 - 12 Minuten erreicht werden konnten. Auch innerhalb der Arbeiten von Yang *et al.* (1994 a) mit einer ähnlich konzipierten Hohl-faser-Durchflußzelle wurde ein Memory-Effekt nach Extraktion von 1 mg/l Trichlorethen in Wasser konstatiert, der erst nach

5-minütigen Spülen der Zelle eine unbeeinflusste Messung der nächsten Probe ermöglichte. Memory-Effekte und eine gewisse zeitliche Verzögerung der Permeation müssen bei der Membranextraktion also berücksichtigt werden.

4.1.2.3 Leistungsparameter bei verschiedenen Wasserflußraten

4.1.2.3.1 Linearer Bereich

Der Linearbereich der dynamischen Membranextraktion hing von der verwendeten Flußrate ab, mit der die Wasserproben durch die Durchflußzelle gepumpt wurden, und erstreckte sich über fast zwei Größenordnungen. Die Steigung der Kalibriergeraden war für alle Testkomponenten umso größer, je höher die Wasserflußrate eingestellt wurde (**Abb. 4.11**). Während bei der statischen Membranextraktion von 250 ml Wasserprobe höchstens 10 µg/l BTEX bestimmt werden konnten, da bei höheren Konzentrationen der FID überlastet war, konnte der Kalibrierbereich innerhalb der dynamischen Membranextraktion durch eine Verringerung der Wasserflußrate auf 1 ml/min auf 250 µg/l erweitert werden. Dies ist damit zu erklären, daß bei einer Wasserflußrate von 1 ml/min innerhalb eines 10-minütigen Extraktionszyklus nur 10 ml dotierte Wasserprobe in Kontakt mit der Membran kommen, so daß 25-mal weniger Analyt extrahiert werden kann als bei der statischen Extraktion von 250 ml Wasser. Die Kalibriergeraden hatten, unabhängig von der gewählten Wasserflußrate, durchweg hohe Korrelationskoeffizienten (**Tab. 4.4**).

Tab. 4.4: Linearbereich der Kopplung dynamische Membranextraktion - AirmoBTX bei verschiedenen Wasserflußraten (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, Raumtemperatur, Extraktionszeit 10 Minuten)

Verbindung	Wasserflußrate 1 ml/min		Wasserflußrate 10 ml/min		Wasserflußrate 30 ml/min	
	Linearer Bereich [µg/l]	Korr.koeff. für linearen Bereich	Linearer Bereich [µg/l]	Korr.koeff. für linearen Bereich	Linearer Bereich [µg/l]	Korr.koeff. für linearen Bereich
Benzol	5 - 250	0,9932	1 - 50	0,9989	1 - 20	1,0000
Trichlorethen	5 - 250	0,9955	1 - 50	0,9976	1 - 30	0,9921
Toluol	5 - 250	0,9979	1 - 50	0,9986	1 - 20	0,9989
Chlorbenzol	5 - 250	0,9969	1 - 50	0,9981	1 - 20	0,9997
Ethylbenzol	5 - 250	0,9972	1 - 50	0,9984	1 - 20	1,0000
p-Xylol	5 - 250	0,9955	1 - 50	0,9983	1 - 20	0,9997
o-Xylol	5 - 250	0,9970	1 - 50	0,9995	1 - 20	0,9954

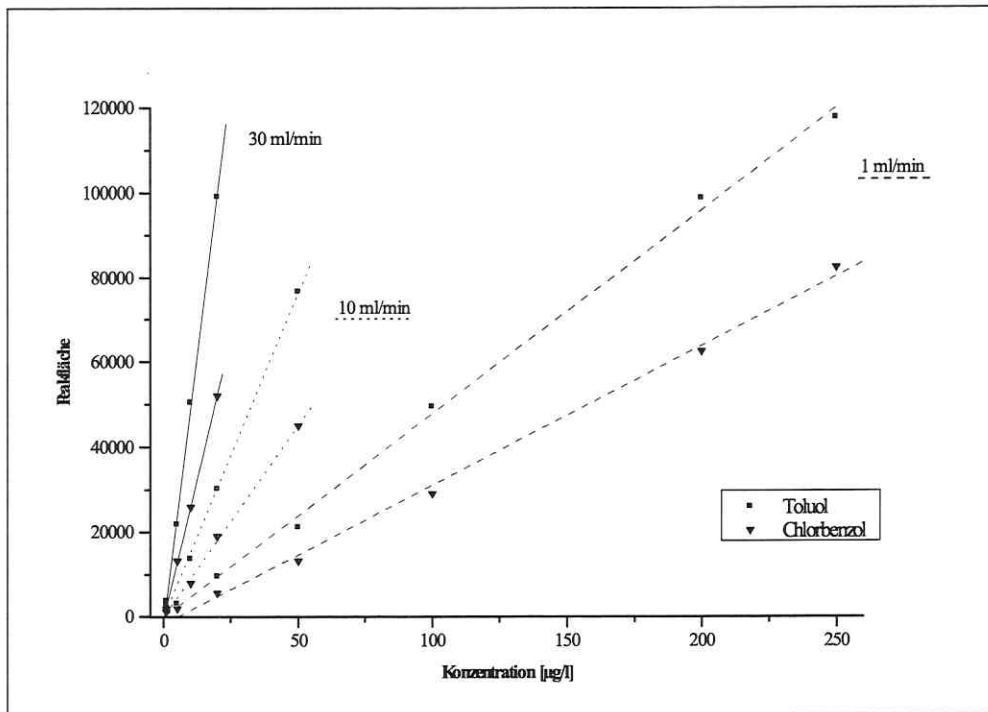


Abb. 4.11: Kalibrierung der dynamischen Membranextraktion mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm bei verschiedenen Wasserflüßraten (Raumtemperatur, Extraktionszeit 10 Minuten, Korrelationskoeffizienten siehe Tab. 4.4)

4.1.2.3.2 Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen

Die Reproduzierbarkeit der dynamischen Membranextraktion wurde mit zwei verschiedenen Wasserflüßraten erprobt (Tab. 4.5). Eine wässrige VOC-Lösung wurde durch Verdünnen eines methanolischen Mischstandards mit Wasser hergestellt und 70 Minuten lang (entsprechend 7 Analysenzyklen) mit der peristaltischen Pumpe zu der Durchflüßzelle gefördert. Mit Ausnahme der Testverbindung Trichlorethen lagen alle relativen Standardabweichungen unter 10 %, wobei keine Abhängigkeit der Reproduzierbarkeit von der Wasserflüßrate zu erkennen war. Die schlechtere Reproduzierbarkeit der Trichlorethen-Extraktion könnte daran liegen, daß das in den Adsorptionsröhrchen des AirmoBTX verwendete Adsorbens Carbotrap vom Gerätehersteller auf die Anreicherung von BTEX-Aromaten aus Luft abgestimmt wurde und für Trichlorethen aufgrund eines geringeren Durchbruchvolumens nicht optimal war. Insgesamt zeigte die dynamische Membranextraktion eine etwas bessere Reproduzierbarkeit als die statische (6,4 - 21,1 % bei externer Standardisierung; siehe Tab. 4.2).

Tab. 4.5: Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Kopplung dynamische Membranextraktion - AirmoBTX bei verschiedenen Wasserflußraten (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, Raumtemperatur, Extraktionszeit 10 Minuten)

Verbindung	Nachweisgrenze [$\mu\text{g/l}$]		Reproduzierbarkeit [% RSD] (n = 7)	
	1 ml/min	30 ml/min	1 ml/min ^{a)}	30 ml/min ^{b)}
Benzol	2	0,1	2,5	3,1
Trichlorethen	5	1,0	12,4	12,8
Toluol	5	0,5	5,4	4,5
Chlorbenzol	2	0,5	5,8	4,6
Ethylbenzol	2	0,5	4,5	6,7
p-Xylol	5	1,0	5,0	6,7
o-Xylol	5	0,5	9,8	5,5

Wasserstrom dotiert mit ^{a)} 10 $\mu\text{g/l}$ je Komponente, ^{b)} 20 $\mu\text{g/l}$ je Komponente

Auch die Nachweisgrenzen sanken mit Zunahme der Wasserflußrate. Während mit einer Flußrate von 1 ml/min 2 - 5 $\mu\text{g/l}$ an BTEX, Trichlorethen und Chlorbenzol nachgewiesen werden konnten, waren es bei einer Wasserflußrate von 30 ml/min 0,1 - 1 $\mu\text{g/l}$. Für einen Vergleich des Nachweisvermögens der statischen Membranextraktion mit der dynamischen Betriebsweise kann die Bestimmung bei einer Wasserflußrate von 30 ml/min herangezogen werden, da unter diesen Bedingungen etwa das gleiche Wasservolumen (300 ml) innerhalb eines Analysenzyklus mit der Silikonhohlfaser in Kontakt kam wie bei der statischen Extraktion (250 ml). Die Nachweisgrenzen der dynamischen Membranextraktion lagen etwa um Faktor 10 über denen der statischen (0,05 - 0,1 $\mu\text{g/l}$ Tab. 4.1). Dies könnte an der besseren Durchmischung der Wasserproben durch das intensive Rühren mit dem Magentrührer bei der statischen Membranextraktion liegen. Durch das Rühren wird eine größere Turbulenz erzeugt, als im Wasserstrom durch das Glasrohr der Durchflußzelle, so daß die Diffusionsgrenzschichten an der Kontaktfläche Wasser / Membran effektiver durchbrochen und häufiger neue Probelösung zur Membran transportiert wird. Eine intensive Durchmischung der Wasserprobe ist ein bedeutender Aspekt bei der Membranextraktion, da, wie bereits diskutiert, der größte Massentransferwiderstand des gesamten Stofftransports unpolarer Analyte aus dem Wasser durch die Membran in den Gasstrom in der wässrigen Phase liegt (Pratt und Pawliszyn, 1992 a). Analog zu den hier dargestellten Ergebnissen erzielten Matz *et al.* (1999) für die Extraktion von Toluol mit einer Silikonhohlfaser aus 15 ml gerührter Wasserprobe höhere Ausbeuten als aus einem 2,5 ml/min schnell fließenden Wasserstrom. Die Analyte wurden in beiden Anordnungen in einen Stickstoffstrom von 20 ml/min extrahiert und 10 Minuten lang auf einem externen Tenaxrohr angereichert. Für polare Analyte wie Phenol und Kresol wurden dagegen mit der Durchflußzelle höhere Ausbeuten erzielt, da für diese Substanzen der Transport durch die Silikonmembran der begrenzende Faktor ist und durch die kontinuierliche Zufuhr von neuer Probelösung in der Durchflußzelle ein höherer Konzentrationsgradient über die Membran und damit eine größere Triebkraft für die Permeation erzeugt wird als in der gerührten Wasserprobe.

4.1.2.4 Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich mit Headspace / GC-FID

Die dynamische Membranextraktion wurde in Verbindung mit dem AirmoBTX im Rahmen einer Meßkampagne im Raum Leipzig für die Vor-Ort-Analytik von verschiedenen Wässern erprobt. Die Wasserproben wurden jeweils vor Ort in 1 Liter-Glasflaschen abgefüllt, gegebenenfalls mit destilliertem Wasser verdünnt, und aus der Flasche in die Extraktionszelle gepumpt. Der gesamte Aufbau erwies sich als gut handhabbar, ist mittels eines Kastenwagens transportabel und konnte ca. innerhalb einer halben Stunde vor Ort installiert werden. Abb. 4.12 zeigt eine Photographie der innerhalb des Kastenwagens aufgebauten Apparatur.

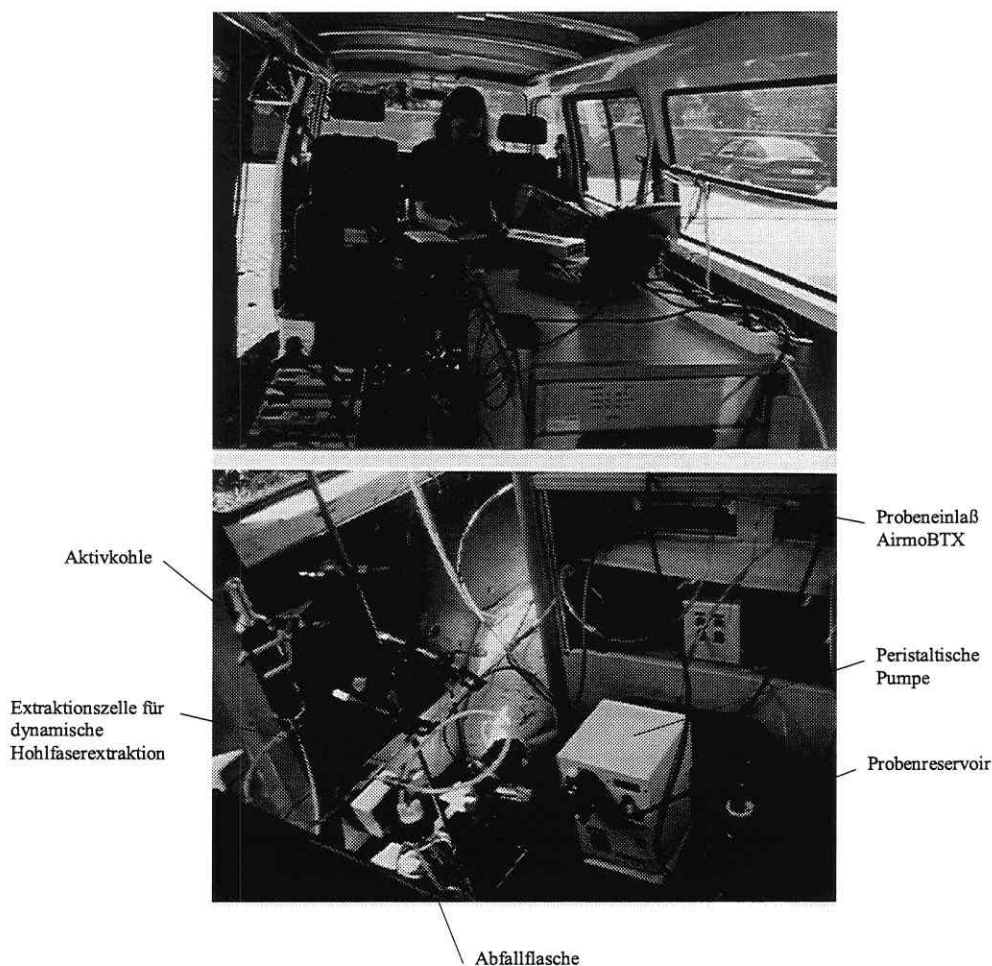


Abb. 4.12: Fotos von der Meßkampagne, Aufbau des AirmoBTX in Kombination mit der dynamischen Membranextraktion

Bei der Meßkampagne wurde zunächst eine Grundwasserprobe aus dem Safira-Projekt (Pegel 7) direkt nach dem Abpumpen vor dem Meßcontainer in Bitterfeld analysiert. Die Probe wurde mit einer Wasserflußrate von 10 ml/min über die Silikonhohlfaser durch die Extraktionszelle gefördert und mußte, um innerhalb des Kalibrierbereiches zu bleiben, für die Benzol-Bestimmung 1:100 und für die Chlorbenzol-Bestimmung 1:1000 verdünnt werden. Ein Aliquot der Probe wurde später im Labor mit der Headspace-GC-FID als Referenzmethode analysiert. Die Werte beider Methoden sind in **Tab. 4.6** aufgeführt. Die Differenz des mit den beiden Methoden bestimmten Chlorbenzol-Gehaltes könnte auf die unterschiedliche Temperatur der Wasserprobe vor Ort (ca. 4 °C) und der für die Kalibrierung der Membranextraktion im Labor verwendeten Lösungen (ca. 20°C) zurückzuführen sein.

Als weitere Proben wurde Oberflächenwasser aus dem jetzt gefluteten ehemaligen Tagebau Goitsche, sowie Teichwasser aus der Schrebergartenanlage »Große Eiche« und eine Wasserprobe aus einem Biotop Leinestraße / Ecke Markleebergerstraße in Leipzig untersucht. In keiner dieser drei Proben waren mit dem AirmoBTX Trichlorethen, Chlorbenzol oder die BTEX nachweisbar, die Chromatogramme zeigten auch keine Hinweise auf andere leichtflüchtige Verbindungen. In der aus dem Tagebaurestsee Goitsche entnommenen Wasserprobe konnten später im Labor mit Hilfe der unter 4.2 beschriebenen Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS jedoch 0,3 µg/l cis-1,2-Dichlorethen; 0,19 µg/l Trichlorethen; 0,11 µg/l Chlorbenzol und 0,34 µg/l 1,1,2,2-Tetrachlorethan bestimmt werden. Zusätzlich wurden qualitativ 1,2-Dichlorethan und 1,1,2-Trichlorethan nachgewiesen. Für diese Probe reichten also die Nachweisgrenzen der Kombination dynamische Membranextraktion / AirmoBTX bei der gewählten Wasserflußrate (2 - 5 µg/l) nicht aus.

Tab. 4.6: Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich dynamische Membranextraktion-AirmoBTX mit Headspace / GC-FID (- = nicht nachweisbar)

Probe	Analysenmethode	Benzol [mg/l]	Toluol [mg/l]	Chlorbenzol [mg/l]	Ethylbenzol [mg/l]	p-Xylol [mg/l]	o-Xylol [mg/l]
Safira Pegel 7/97 vom 17.05.99	<i>Membranextraktion</i>	0,2	-	16,5	-	-	-
	<i>Headspace</i>	0,1	-	24,4	-	-	-
Zeitz OA0014/00 vom 02.03.00	<i>Membranextraktion</i>	203	0,43	-	0,43	0,62	0,18
	<i>Headspace</i>	190	0,48	-	0,53	0,8	0,17

Zu einem späteren Zeitpunkt wurden - allerdings nicht vor Ort, sondern im Labor - einige Grundwasserproben aus Zeitz mit der dynamischen Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX und zeitgleich mit der Headspace / GC-FID untersucht. Bei den Proben handelte es sich um Grundwasser unter einem ehemaligen Hydrierwerk in Zeitz. Diese Grundwasserproben mußten aufgrund des begrenzten Kalibrierbereiches für die Bestimmung des Benzols 1:1000 und für alle anderen Komponenten 1:10 verdünnt werden; für die Analytik mit Headspace-GC-FID war eine Verdünnung von 1:2 ausreichend. Die Flußrate der Wasserproben betrug hier während der dynamischen Membranextraktion 1,5 ml/min.

Wie **Tab. 4.6** zeigt, war die Übereinstimmung der mit beiden Methoden bestimmten Gehalte für die mit der Nummer OA 0014/00 bezeichnete Probe gut. Bei den anderen Grundwasserproben aus Zeitz traten jedoch größere Abweichungen auf. Eine mögliche Ursache ist die unvollständige Beseitigung von Memory-Effekten nach Extraktion hochbelasteter Proben. Diese konnten durch Spülen der Zelle mit destilliertem Wasser nur sehr langsam reduziert werden. Deshalb wurde zusätzlich Aceton eingesetzt und Zelle und Hohlfaser mit einem starken Luftstrom gereinigt. Neben der Anreicherung in der Membran können bei der dynamischen Membranextraktion auch Adsorptionseffekte in dem Viton-Schlauch der peristaltischen Pumpe auftreten. Die Entfernung von Substanzresten war demgegenüber bei der statischen Membranextraktionszelle einfacher und wurde häufig schon dadurch erreicht, daß die Zelle beim Wechsel der Proben vollständig geöffnet und die Membran dabei einige Zeit der Raumluft ausgesetzt war. Insgesamt erscheint die dynamische Membranextraktion daher für eine quantitative VOC-Bestimmung in Einzelproben weniger geeignet als die statische Membranextraktion, bei der eine bessere Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der Headspace / GC-FID gegeben war (**4.1.1.9**). Also ist der Einsatzbereich der dynamischen Membranextraktion vor allem im kontinuierlichen Monitoring von Abwasserströmen zu sehen.

4.1.3 **Schlußfolgerungen**

Der Einsatzbereich des mobilen Gaschromatographen AirmoBTX konnte in Verbindung mit verschiedenen Membranextraktionsmodulen unter verhältnismäßig geringem apparativen Aufwand von Luft- auf Wasseranalytik erweitert werden. Das System gestattete den reproduzierbaren und empfindlichen Nachweis von Trichlorethen, Chlorbenzol und den BTEX-Komponenten in Wasser. Für diese Verbindungen wurden unter Verwendung einer Silikonhohlfaser unter optimierten Bedingungen bereits nach 10-minütiger **statischer Extraktion** von 250 ml Wasserprobe Nachweisgrenzen von 0,05 – 0,1 µg/l erzielt. Diese Nachweisgrenzen könnten durch Salzzusatz und eine Verlängerung des Analysenzyklus und damit der Anreicherungszeit weiter gesenkt werden, liegen aber auch unter den angewandten Bedingungen schon im Bereich konventioneller Verfahren für die VOC-Analytik in Wasser. Mit der Festphasenmikroextraktion in Kombination mit GC-FID konnten verschiedene substituierte Benzole beispielsweise im Bereich 1 – 3 µg/l nachgewiesen werden (Arthur *et al.*, 1992). Durch die Verwendung einer mit 80 µm Carboxen / PDMS beschichteten SPME-Faser wurden für die BTEX nach direkter Exposition in 5 ml Wasserprobe noch niedrigere Nachweisgrenzen von 35 – 45 ng/l erzielt, die Analytik erfolgte hier ebenfalls mit GC-FID (Popp und Paschke, 1997). Auch die innerhalb von Purge-and-Trap-Verfahren erzielten Nachweisgrenzen übertreffen die der hier vorgestellten Membranmethode nicht, wenn ein Flammenionisationsdetektor verwendet wird. Das in der Abteilung „Organische Analytik“ des UFZ verwendete Purge-and-Trap-Verfahren hat eine Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l für BTEX aus 20 ml Wasserprobe. Von der EPA werden nach den Purge-and-Trap Methoden 8260 und 524.2 Nachweisgrenzen von 0,04 - 0,11 µg/l gefordert (Mitra und Guo, 1998), wobei hier sogar GC-MS als Analysenmethode vorge-

sehen ist. Die innerhalb dieser Arbeit als Referenzmethode eingesetzte statische Headspace Technik hat, wie bereits erwähnt, mit 5 µg/l eine schlechtere Nachweisgrenzen für die BTEX (nach DIN 38407 Teil 9) als die statische Membranextraktion. Hinsichtlich des Zeitaufwandes ist die Membranextraktion mit der SPME und der Purge-and-Trap-Technik vergleichbar, kann für die Laboranalytik jedoch nicht mit Autosampler-Varianten dieser Verfahren konkurrieren.

Die Nachweisgrenzen der **dynamischen Membranextraktion** in Verbindung mit dem AirmoBTX lagen bei einer Wasserflußrate von 30 ml/min bei 0,1 – 1 µg/l und waren somit der von Yang und Pawliszyn (1996 b) mit dem **MESI**-Verfahren (Membrane extraction with a sorbent interface, siehe auch 2.4.4) für Trichlorethen erzielten Nachweisgrenze von 1 µg/l vergleichbar. Xu und Mitra (1994) konnten mit einem ähnlichen Membranmodul mit 20 cm langer Silikonhohlfaser bei einer Wasserflußrate von nur 1 ml/min und einer Anreicherungszeit von 2 min auf Carbotrap mit GC-FID noch etwas niedrigere Konzentrationen von beispielsweise 0,042 µg/l Toluol und 0,28 µg/l Trichlorethan nachweisen. Vermutlich lag die höhere Empfindlichkeit an der Temperierung des Membranmoduls auf 80 °C. Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung wurde von den Autoren durch Fließinjektion von 0,4 ml Probe in einen kontinuierlich durch ein Modul von 20 Hohlfasern passierenden Strom von destilliertem Wasser erzielt. Mit dieser Konfiguration gaben sie Nachweisgrenzen von 3,1 ng/l Benzol; 6,8 ng/l Toluol und 3,5 ng/l Chlorbenzol an (Guo und Mitra, 1998). Als wesentlicher Vorteil wurde betont, daß in dieser Anordnung die Probe jeweils mit einer völlig unbelasteten Membran in Kontakt kam und die Membran dadurch eine höhere Extraktionskapazität hatte. Eine solches Membran-Fließinjektionssystem könnte auch für einen Einsatz des AirmoBTX innerhalb der Prozeßanalytik genutzt werden.

Als einziges wirklich mobiles und bereits in der Vor-Ort-Analytik erprobtes Membran-Analysenverfahren ist das von Matz *et al.* (1993) unter dem Namen **TMDA** (thermal desorption membrane application, siehe auch 2.4.5) etablierte System zu nennen. Die mit diesem Aufbau erzielten Nachweisgrenzen waren allerdings relativ hoch, da nach der Membranextraktion keine zusätzliche Anreicherung der Analyte erfolgt. In der TMDA wird eine Silikonhohlfaser zunächst von der Wasserprobe umspült und die Membran selbst anschließend thermisch desorbiert, ohne daß die von der Membran extrahierten Verbindungen vor der Analyse mit GC-MS auf einem Adsorptionsmedium gesammelt werden. Nach 2-minütiger Anreicherung aus einem Wasserstrom von 50 ml/min konnten so beispielsweise lediglich 0,25 mg/l Toluol oder 0,05 mg/l Naphthalin nachgewiesen werden. Durch das Fehlen einer Zwischenfokussierung nach der Desorption der Membran werden zudem nur schlecht aufgelöste Chromatogramme erhalten. Einen Vorteil gegenüber dem in dieser Arbeit entwickelten System stellt jedoch die Minimierung von Memory-Effekten infolge des Beheizens der Membran dar, außerdem kann diese zwischen zwei Analysen im Gegenstrom mit Gas gereinigt werden.

Das nach Weiterentwicklung des **MESI**-Systems entstandene von Segal *et al.* (2000) mit einem tragbaren GC-WLD gekoppelte Flachmembranmodul hatte für BTEX in Wasser einen Linearbereich von 1 - 100 µg/l und wies mit einer Nachweisgrenze von 0,06 µg/l eine ähnlich hohe Empfindlichkeit auf, wie

das in dieser Arbeit vorgestellte mobile System. Die Störungen der Wärmeleitfähigkeitsdetektion aufgrund von permeierendem Wasser und Sauerstoff stellen jedoch eine Limitierung dieses Aufbaus dar.

Der Anwendungsbereich der Kombination von Membranextraktion mit dem AirmoBTX ist vor allem in der Vor-Ort-Analytik von VOC in Wässern zu sehen. Da das Gerät von der Firma Airmotec auch mit einem ECD sowie mit einem schwefelsensitiven Detektor angeboten wird, kann mit der Technik eine breite Palette organischer Verbindungen sehr empfindlich erfaßt werden. Für die Anreicherung sehr flüchtiger Analyte können geeignete Adsorbentien in den Thermodesorptionsröhrchen eingesetzt und die Kryosäule zudem mittels festem CO₂ gekühlt werden. Durch einige wenig kostenintensive Zusätze, die auch kommerziell leicht herstellbar sein sollten, kann das Gerät von Luft- auf Wasseranalytik umgerüstet werden. Auf diese Weise können bei Meßkampagnen vor Ort beide Medien mit dem gleichen Gerät analysiert werden. Eine weitere apparative Verbesserung würde die Verwendung von Metallzuleitungen für den Luftstrom zwischen Aktivkohle-Vorreinigung und Extraktionszelle sowie Extraktionszelle und Probeneinlaß des AirmoBTX bedeuten, da somit bei der Wasserextraktion vermutlich die Einträge aus der Umgebungsluft durch die bisher verwendeten Polymerschläuche beseitigt werden könnten.

Als Einsatzbereiche des Verfahrens wäre beispielsweise die Überwachung des Abwassers von Kläranlagen und die Verfolgung der Wasserqualität bei der Trinkwasserchlorierung oder bei der Flutung von Tagebaurestseen denkbar. Durch Variation der Wasserflußrate durch das Membranmodul kann der Linearbereich der Methode fallorientiert beeinflußt werden. Für die zeitgenaue Erfassung plötzlicher Konzentrationsänderung in dem zu überwachenden Wasserstrom muß – je nach Flüchtigkeit des Analyten - ein zeitlicher Nachlauf des Systems von 10 - 20 Minuten berücksichtigt werden. Um die Technik auch für die Analytik von semivolatilen Verbindungen in Wasser einsetzen zu können, wäre die Konstruktion eines beheizbaren Membranmoduls notwendig. Dies würde jedoch eine Trocknung des das Modul verlassenden Luftstroms vor der Beladung der Adsorptionsröhrchen erfordern und eine umfangreiche Modifizierung des bestehenden Gerätes inklusive der Steuerung durch den Laptop bedingen.

4.2 Kopplung der Membranextraktion mit Thermodesorption / GC-MS

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Membranextraktion mit einem kommerziellen Thermodesorber der Firma Gerstel gekoppelt, der als Probenaufgabesystem eines GC-MS verwendet wurde. Dazu wurden die organischen Analyte mit der unter 3.2.6 in Abb. 3.5 dargestellten Extraktionszelle aus 50 ml wässriger Probe auf externe Thermodesorptionsröhrchen extrahiert und diese anschließend in den Thermodesorber plaziert, desorbiert und analysiert. Zur Etablierung der Methode wurden die Extraktionsparameter dieses Aufbaus zunächst mit verschiedenen leichtflüchtigen Verbindungen als Modellsubstanzen optimiert, wobei die in Kapitel 4.1 zusammen mit dem AirmoBTX verwendete Silikonhohlfaser zum Einsatz kam. Die optimierte Methode wurde für die Bestimmung verschiedener VOC in stark kontaminierten Grundwässern erprobt und die Ergebnisse mit denen einer konventionellen Headspace / GC-FID verglichen. Zusätzlich zu der Silikonhohlfaser wurde eine Reihe von Flachmembranen auf ihre Selektivität gegenüber einem wässrigen VOC-Gemisch getestet. Weiterhin sollte die Anwendbarkeit der Silikonhohlfaser-Extraktion für semivolatile Verbindungen am Beispiel der Chlorbenzole von den Trichlorbenzolen bis zum Hexachlorbenzol erprobt werden. Dabei wurde die Möglichkeit geprüft, durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur Extraktionsausbeuten und Nachweisgrenzen zu verbessern, sowie Memory-Effekte zu minimieren. Als dritte Gruppe wurden stellvertretend für polare VOC einige niedrig siedende Phenole untersucht. Für diese Substanzen wurden verschiedene für die selektive Pervaporation von Phenolen entwickelte Membranen getestet und überprüft, inwiefern die Selektivität der Membranen mit dem hier verwendeten Aufbau genutzt werden konnte. Die Leistungsparameter der Phenolextraktion wurden ermittelt. Da bei der Arbeit mit einem Massenspektrometer nicht mit einer exakt gleichbleibenden Meßempfindlichkeit gerechnet werden kann, wurde Perchlorethen als interner Standard nach jeder Extraktion nach 3.2.5 auf das jeweilige Thermodesorptionsrohr dotiert. In den Diagrammen dieses Kapitels sind jeweils die auf den internen Standard bezogenen Peakflächenverhältnisse dargestellt.

4.2.1 MEMBRANEXTRAKTION VON LEICHTFLÜCHTIGEN VERBINDUNGEN

4.2.1.1 Kalibrierung der Thermodesorption leichtflüchtiger Verbindungen

Für die Anreicherung leichtflüchtiger Verbindungen wurden mit Carbotrap und Carbotrap C gepackte, konditionierte (3.2.2) Adsorptionsröhrchen verwendet. Um die Eignung dieser Adsorbentien sowie der Meßmethoden von Thermodesorber und GC-MS zu überprüfen, wurde nach 3.2.5 eine Kalibrierung durch direkte Dotierung der methanolischen VOC-Mischstandards auf die Röhrchen erstellt. Die Standards wurden dabei so aufgegeben, daß das Carbotrap C-Bett zuerst durchströmt wurde, während bei der Desorption der Gasfluß umgekehrt von dem stärkeren Adsorbens Carbotrap zum Carbotrap C verlief. Die ermittelten absoluten Nachweisgrenzen bei Detektion der in Tab. 3.5 aufgelisteten Ionen im SIM-Modus, sowie der Linearbereich und die Regressionskoeffizienten sind in Tab. 4.7 angegeben. Auch nach Dotierung der am höchsten konzentrierten Kalibrierlösung war durch das gewählte Temperaturprogramm eine

quantitative Desorption aller Komponenten - mit Ausnahme des Benzols - gewährleistet. Die gegenüber den anderen Testsubstanzen schlechtere Nachweisgrenze des Benzols liegt in einem Benzol-Blindwert auf beiden verwendeten Carbotrap / Carbotrap C-Röhrchen begründet, der nach mehrfacher Desorption der Röhrchen zwar abnahm, aber nicht vollständig zu beseitigen war.

Tab. 4.7: Kalibrierung der Thermodesorption von leichtflüchtigen Verbindungen nach Dotierung auf Carbotrap/ Carbotrap C (Meßparameter siehe **Tab. 3.4**)

Verbindung	Nachweisgrenze [ng]	Linearer Bereich [ng]	Korrelations-koeffizient für linearen Bereich
Benzol	0,5	0,5 - 200	0,9974
Trichlorethen	0,1	0,1 – 200	0,9963
Chlorbenzol	0,1	0,1 – 200	0,9926
Ethylbenzol	0,1	0,1 – 200	0,9979
1,2-Dichlorbenzol	0,1	0,1 - 200	0,9985

Die Optimierung der Extraktionsparameter für die Membranextraktion mit nachfolgender Thermodesorption / GC-MS wurde mit den in **Tab. 4.7** aufgeführten Modellsubstanzen durchgeführt. Als Membran wurde die 0,3 m lange Silikonhohlfaser mit 0,7 mm Innendurchmesser und 100 µm Wanddicke verwendet, die sich unter **4.1.1.2** und **4.1.1.3** in Verbindung mit dem AirmoBTX als optimal herausgestellt hatte. Diese Schlauchmembran wurde wie unter **3.2.6** beschrieben direkt in 50 ml mit den methanolischen Standards dotierte Wasserprobe eingetaucht, die gerührt und auf 20 °C temperiert wurde. Die Parameter Flußrate des Stickstoffstroms, Rührgeschwindigkeit, Anreicherungszeit und Hohlfaserlänge wurden optimiert. In den Diagrammen wurde der Übersichtlichkeit wegen auf die Darstellung der für das Ethylbenzol erhaltenen Ergebnisse verzichtet, da die Kurven meist mit denen des Chlorbenzols deckungsgleich waren.

4.2.1.2 Einfluß der Flußrate des Stickstoffstroms durch die Silikonhohlfaser

Die Flußrate des Stickstoffstroms, der die Analyte bei der Membranextraktion mit der Silikonhohlfaser von der inneren Oberfläche der Schlauchmembran zum auf die Extraktionszelle montierten Adsorptionsrohr transportierte, wurde zwischen 10 und 100 ml/min variiert. Wie **Abb. 4.13** zeigt, stieg die extrahierte Analytmenge für alle Substanzen mit Zunahme der Flußrate des Stickstoffstromes. Dieser Effekt war für die Substanzen Benzol und Trichlorethen deutlicher ausgeprägt als für die weniger flüchtigen Analyte Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol. Der Konzentrationsgradient zwischen der wässrigen Phase und dem Gasraum im Inneren der Hohlfaser stellt die Triebkraft für die Diffusion der flüchtigen Analyte durch die Silikonmembran dar. Durch eine schnellere Stickstoffströmung werden die Analyte effektiver von der inneren Oberfläche der Membran entfernt, so daß ein steilerer Konzentrationsgradient entsteht und so die Effizienz der Extraktion gefördert wird.

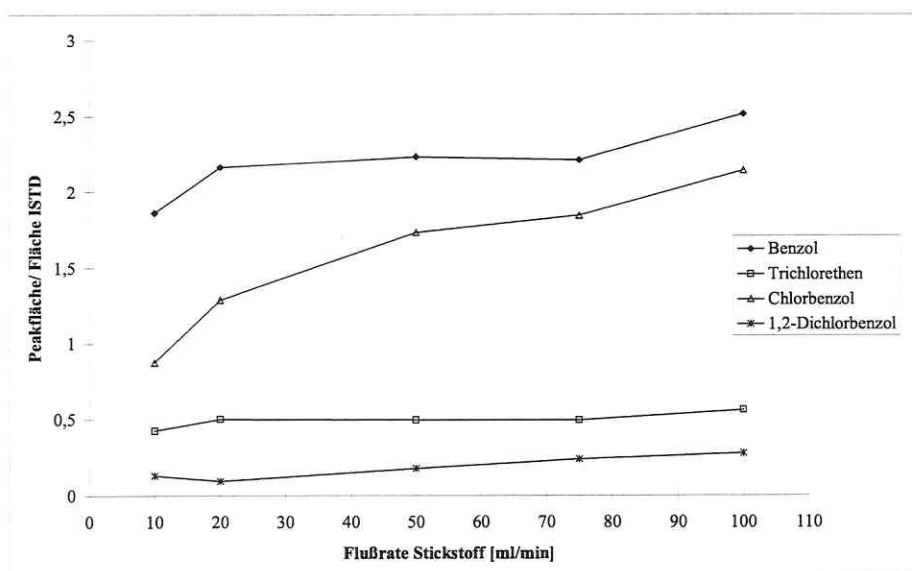


Abb. 4.13: Einfluß der Flußrate des Stickstoffstromes durch die Hohlaser (0,3 m Silikonhohlaser 0,7 x 0,9 mm, 2 µg/l je Komponente, 1250 Upm, 20 °C, 30 min Anreicherung)

Eine weitere Steigerung der Flußrate des Stickstoffs war mit dem verwendeten Massenfluß-Regler nicht möglich. Folglich wurde für alle folgenden Versuche mit einem Stickstoff-Fluß von 100 ml/min gearbeitet. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis beobachteten Shoemaker *et al.* (1993) bei Steigerung des Gasflusses durch eine Flachmembran-Durchflußzelle mit direkt gekoppeltem Tenax-Adsorptionsrohr und GC-MS einen Anstieg der extrahierten Analytmengen semivolatiler Organika aus Wasser bis zu einem Optimum von 30 ml/min. Den Abfall der Signalintensitäten bei noch höheren Helium-Flußraten führten die Autoren auf den Durchbruch der Komponenten durch das Tenax-Rohr zurück. Für die Beladung von Thermodesorptionsröhrchen der innerhalb der vorliegenden Arbeit verwendeten Dimension und Adsorbensmenge mit Luftproben wird eine maximale Flußrate von 200 ml/min empfohlen (Woelfenden, 1997; Compendium method TO-17, EPA), das theoretische Optimum für 1/4 inch-Röhrchen liegt bei 50 ml/min (Brown und Purnell, 1979).

4.2.1.3 Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Bei Steigerung der Rührgeschwindigkeit in der Membranextraktionszelle wurde von 0 bis 500 Upm ein deutlicher Anstieg der extrahierten Analytmengen aller Komponenten beobachtet. Für Benzol flachte dieser Anstieg schon bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 Upm ab, während er sich für die anderen Testkomponenten noch bis 750 Upm fortsetzte, anschließend wurde ein Plateau erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Massentransfer der organischen Analyte aus dem Wasser zur äußeren Membranoberfläche durch intensives Rühren der Wasserprobe gefördert und so die Ausbildung von Grenzschichten infolge von Konzentrationspolarisation verringert wird (siehe auch 4.1.1.5).

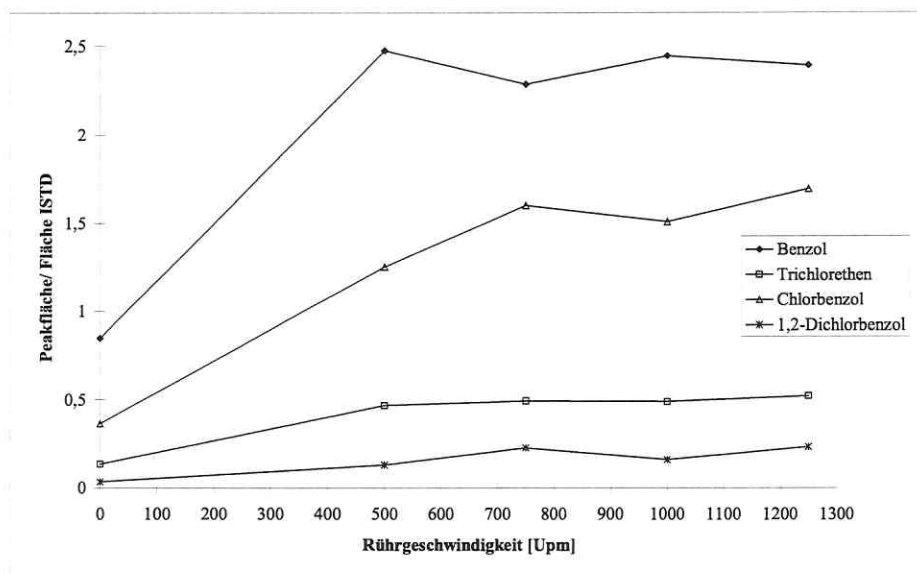


Abb. 4.14: Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Extraktion von je 2 µg/l VOC mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (100 ml/min N₂, 20 °C, 30 min Anreicherung)

Um den Transport aller Komponenten zur Schlauchmembran optimal zu unterstützen, wurden alle folgenden Extraktionen mit der mit Hilfe des verwendeten Magentrührers maximal möglichen Rührgeschwindigkeit von 1250 Upm durchgeführt.

4.2.1.4 Einfluß der Anreicherungszeit

Für die Optimierung der Anreicherungszeit wurden jeweils 50 ml wässrige VOC-Lösung mit je 2 µg/l je Komponente unterschiedlich lange mit der Silikonhohlfaser extrahiert und die dannach auf den Carbotrap / Carbotrap C-Röhrchen angereicherten Verbindungen mittels Thermodesorption / GC-MS analysiert. Innerhalb dieser Versuche wurde für die Anreicherungszeiten 30 und 120 min zusätzlich der Durchbruch bestimmt, indem ein zweites identisches Adsorptionsröhrchen auf das unmittelbar auf der Extraktionszelle montierte aufgesteckt und anschließend ebenfalls thermodesorbiert wurde. Wie **Abb. 4.15** zeigt, wurde bei Verlängerung der Anreicherungszeit von 10 auf 30 Minuten eine deutliche Zunahme der extrahierten Analytmengen erreicht. Eine weitere Verlängerung der Extraktionszeit führte demgegenüber zu einem geringeren Anstieg der Extraktionsausbeuten, nach 120 min näherten sich die Kurven asymptotisch einem konstanten Wert an. Um zu überprüfen, ob das Erreichen dieses Plateaus nach 120 min Extraktion auf die Abreicherung der Komponenten in der Wasserprobe zurückzuführen war, wurden mit Hilfe einer nach 4.2.1.1 erstellten Kalibrierung die Extraktionsausbeuten der Komponenten nach den verschiedenen Anreicherungszeiten errechnet. Für Benzol waren demnach nach 10 min

12 % der dotierten Menge extrahiert worden, nach 120 min wurde eine Extraktionsausbeute von 29 % erreicht. Demgegenüber waren nach 10 min 18,9 % des dotierten Chlorbenzols auf dem Adsorptionsrohr angereichert, die Ausbeute nach 120 min betrug 43,8 %. Diese Zahlen zeigen, daß nach 120 min Extraktion die Wasserprobe um etwa ein Drittel der zu Beginn der Extraktion vorhandenen VOC abgereichert war. Das Abflachen der Kurve ist also darauf zurückzuführen, daß selbst wenn von einem gleichbleibenden prozentualen Austrag der Komponenten ausgegangen wird, durch diese Abreicherung die absolute Menge der extrahierbaren Substanzen in der Wasserprobe im Verlauf der Extraktion immer mehr abnimmt. Eine 100%ige Extraktionsausbeute wäre also nur durch unakzeptabel lange Extraktionszeiten zu erreichen.

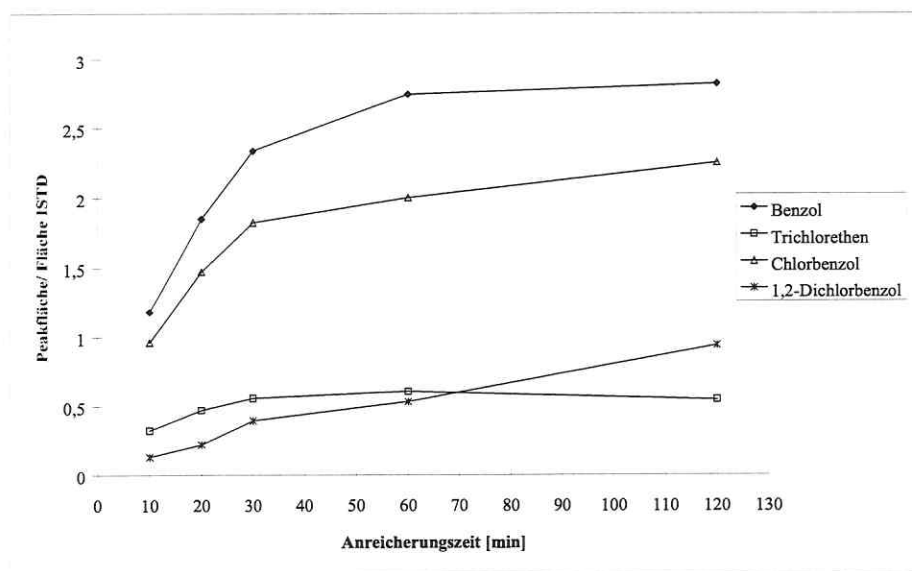


Abb. 4.15: Einfluß der Anreicherungszeit (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, 2 µg/l je Komponente in 50 ml Wasser, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm)

Der prozentuale Durchbruch auf das zweite Adsorptionsrohr ist in **Tab. 4.8** aufgeführt. Die Peakflächen nach Desorption des ersten unmittelbar auf der Extraktionszelle montierten Adsorptionsrohres wurden als 100 % gesetzt. Der Durchbruch lag für alle Verbindungen außer Benzol unter 0,5 % und nahm mit Verlängerung der Extraktionszeit nicht zu, so daß das Abflachen der Anreicherungszeit-Kurven nicht daran lag, daß die Komponenten bei Verlängerung der Extraktionszeit durchbrachen. Der scheinbare Durchbruch von Benzol ist auf den bereits erwähnten Benzol-Blindwert auf den Adsorptionsröhrchen zurückzuführen. Auch die nach Desorption des zweiten Adsorptionsrohres erhaltenen Peakflächen der übrigen Komponenten lagen im Bereich der üblicherweise vorhandenen Blindwerte, so daß von einer quantitativen Retention der mit der Silikonhohlfaser extrahierten Komponenten auf dem ersten Adsorptionsrohr ausgegangen werden kann. Da eine Verlängerung der Extraktionszeit über 30 Minuten hinaus für die

meisten Komponenten keine erhebliche Steigerung der Extraktionsausbeute mehr erbrachte, und um parallel zu der 30-minütigen GC-MS-Analyse jeweils eine Extraktion durchführen zu können, wurde für alle folgenden Versuche eine Anreicherungszeit von 30 Minuten gewählt.

Tab. 4.8: Prozentualer Durchbruch der VOC auf ein zweites Adsorptionsrohr nach 30 bzw. 120 min Extraktion (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 2 µg/l je Komponente in 50 ml Wasser, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm)

Verbindung	Durchbruch nach 30 min [%]	Durchbruch nach 120 min [%]
Benzol	5,15	3,5
Trichlorethen	0,22	0,12
Chlorbenzol	0,13	0,06
Ethylbenzol	0,31	0,31
1,2-Dichlorbenzol	0,15	0,04

4.2.1.5 Einfluß der Länge der Silikonhohlfaser

Die Länge der für die Extraktion verwendeten Silikonhohlfaser wurde zwischen 10 und 100 cm variiert. Anders als in Verbindung mit dem mobilen Gaschromatographen AirmoBTX (4.1.1.3) wurde hier bis zu einer Länge der Schlauchmembran von 80 cm eine leichte Zunahme der extrahierten Analytmengen registriert. Dieser Effekt war für das Benzol am deutlichsten, wobei sich die Peakflächen jedoch auch hier nur um den Faktor 1,5 erhöhten. Im Laufe der folgenden Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß die Reproduzierbarkeit der Membranextraktion mit einer 80 cm langen Hohlfaser wesentlich schlechter war als mit einer Membranlänge von 30 cm. So wurde bei fünfmaliger Extraktion einer 2 µg/l enthaltenen wässrigen VOC-Lösung mit der 80 cm langen Silikonhohlfaser eine relative Standardabweichung von 14 % für Ethylbenzol und sogar von 31 % für 1,2-Dichlorbenzol ermittelt. Außerdem wurde bei einem Kalibrierversuch mit dem 80 cm-Schlauch ein relativ schlechter Korrelationskoeffizient (0,981) für 1,2-Dichlorbenzol erhalten. Diese Ergebnisse können vermutlich auf die stärkeren Memory-Effekte in dem längeren Schlauch zurückgeführt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für alle folgenden Versuche eine Schlauchlänge von 30 cm verwendet.

4.2.1.6 Vergleich von Dampfraum-Extraktion und direkter Extraktion

Für die weitere Optimierung der Membranextraktion leichtflüchtiger Verbindungen innerhalb der für die Thermodesorption / GC-MS konstruierten Extraktionszelle wurde die Effizienz einer im Dampfraum über der gerührten Wasserprobe platzierten Silikonhohlfaser mit einer direkt in das Wasser eingetauchten Hohlfaser verglichen (Abb. A.3).

Das Volumen der Wasserprobe und des Dampfraums betrug in der verwendeten Extraktionszelle jeweils 50 ml. Im Gegensatz zu der in Verbindung mit dem AirmoBTX verwendeten Zelle konnte mit dieser kleineren 50 ml-Zelle eine reine Dampfraum-Extraktion allerdings nicht realisiert werden. Durch das

intensive Rühren der Wasserprobe wurde die im Dampfraum platzierte Membran während der Extraktion von Wasserspritzern benetzt. Während sich für die Substanzen Benzol und Trichlorethen so kein signifikanter Unterschied der Extraktionseffizienz zwischen den beiden Membrananordnungen ergab, wurden im Falle des Ethylbenzols, Chlorbenzols und 1,2-Dichlorbenzols durch direkte Exposition der Membran in der Wasserprobe etwas höhere Extraktionsausbeuten erzielt. Dieses Ergebnis entspricht dem in Verbindung mit dem AirmoBTX erhaltenen (4.1.1.4). Da für die Membranextraktion der semivolatilen Chlorbenzole und Phenole mit höheren Ausbeuten der direkten Extraktion zu rechnen war (siehe auch 4.2.2.2), wurde die Silikonhohlfaser in allen folgenden Versuchen direkt in die zu extrahierende Wasserprobe eingetaucht.

4.2.1.7 Leistungsparameter für die Membranextraktion leichtflüchtiger Verbindungen

4.2.1.7.1 Linearbereich und Nachweisgrenzen

Die Leistungsparameter der Extraktion mit der 0,3 m langen Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm unter den optimierten Bedingungen sind in Tab. 4.9 und 4.10 aufgeführt.

Tab. 4.9: Linearbereich und Nachweisgrenzen der Kopplung Membranextraktion - Thermodesorption / GC-MS unter optimierten Bedingungen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 50 ml Wasserprobe, direkte Extraktion, 100 ml/min N₂, 20 °C bzw. 80 °C, 1250 Upm Extraktionszeit 30 Minuten)

Verbindung	Nachweisgrenze [µg/l] 20 °C	Linearer Bereich [µg/l] 20 °C	Korr.koeff. für linearen Bereich 20 °C	Nachweisgrenze [µg/l] 80 °C 360 g/l NaCl
trans-1,2-Dichlorethen	0,01	0,02 - 10	0,9982	0,002
cis- 1,2-Dichlorethen	0,01	0,02 - 10	0,9975	0,002
Benzol	0,01	0,2 - 10	0,9993	0,002
Trichlorethen	0,02	0,02 - 10	0,9957	0,002
Chlorbenzol	0,01	0,02 - 10	0,9952	0,002
Brombenzol	0,01	0,02 - 10	0,9930	0,002
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,01	0,02 - 10	0,9985	0,01
1,4-Dichlorbenzol	0,02	0,02 - 10	0,9970	0,002
1,2-Dichlorbenzol	0,02	0,02 - 10	0,9981	0,002

Die Nachweisgrenzen wurden wie unter 3.2.6.1 beschrieben bestimmt. Sie lagen bei einer Wassertemperatur von 20 °C zwischen 10 und 20 ng/l. Damit sind sie deutlich niedriger als nach den Vorgaben der deutschen Trinkwasserverordnung gefordert (1 µg/l Benzol, 10 µg/l Trichlorethen, insgesamt 10 µg/l Trihalogenmethane). Nach Sättigen der Wasserprobe mit Salz (360 g/l) und Erhöhung der Extraktionstemperatur auf 80 °C, konnten die meisten VOC bereits in einer Konzentration von 2 ng/l nachgewiesen werden. Dies entspricht einer Verbesserung des Nachweisvermögens um fast eine Größenordnung. Es ist

allerdings anzunehmen, daß bei so hohen Wassertemperaturen die Reproduzierbarkeit der VOC-Extraktion durch Substanzverluste verschlechtert wird, so daß für quantitative Bestimmungen die Wasserprobe entweder erst nach Verschließen der Zelle erwärmt werden oder doch bei moderaten Temperaturen gearbeitet werden sollte. Die Erhöhung der Wassertemperatur bei der Extraktion hatte keine zu große Beladung der Adsorptionsröhrchen mit Wasser zur Folge (siehe auch 4.2.2.4). Der Linearbereich der Methode erstreckte sich bei 20 °C Wassertemperatur über fast drei Größenordnungen, wobei die höchste Kalibrierkonzentration von 10 µg/l (absolut 500 ng auf 50 ml Wasser dotiert) noch nicht die Kapazitätsgrenze des Analysesystems darstellte. Die Korrelationskoeffizienten bewegten sich zwischen 0,993 und 0,9993, die Methode wies in dem untersuchten Bereich also lineare Extraktionsausbeuten auf. Einige Kalibriergeraden sind beispielhaft in **Abb. A 4** im Anhang dargestellt.

4.2.1.7.2 Reproduzierbarkeit

Für die Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Membranextraktion in Kombination mit Thermodesorption / GC-MS wurden sechs Wasserproben getrennt voneinander mit den methanolischen Standards der Modellsubstanzen und dem internen Standard Perchlorethen in einer Konzentration von je 2 µg/l dotiert und unter den optimierten Bedingungen extrahiert. Die relative Standardabweichung der sechs Messungen variierte zwischen 3,7 - 11,4 % ohne und 5,2 - 10,5 % mit Einbeziehung des internen Standards (**Tab. 4.10**), zeigte also keinen signifikanten Unterschied zwischen beiden Standardisierungs-Methoden.

Tab. 4.10: Reproduzierbarkeit der Silikonhohlfaser-Extraktion in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 2 µg/l je Komponente, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung), ESTD = externe Standardisierung, ISTD = interne Standardisierung

Verbindung	% RSD (n = 6)	
	ESTD	ISTD
Benzol	3,7	5,2
Trichlorethen	3,9	5,3
Chlorbenzol	7,6	8,3
Ethylbenzol	11,4	10,5
1,2-Dichlorbenzol	9,3	9,3

4.2.1.7.3 Extraktionsausbeuten und Memory-Effekte

Die Extraktionsausbeuten für die Silikonhohlfaser-Extraktion einer 2 µg/l je Komponente enthaltenden wässrigen Lösung wurden mit Hilfe der durch direktes Aufgeben der Standards auf die Thermodesorptions-Röhrchen erstellten Kalibrierung (4.2.1.1) errechnet. Sie betrugen nach einer Anreicherungszeit von 30 Minuten 24,3 - 36,3 % (**Tab. 4.11**) und könnten, wie für die Steigerung der Nachweisgrenzen getestet, durch Temperaturerhöhung und Salzzusatz wesentlich gesteigert werden.

Tab. 4.11: Extraktionsausbeuten und Memory-Effekte der Silikonhohlfaser-Extraktion bei 20 °C Wassertemperatur (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

Verbindung	Extraktionsausbeute [%] ^{a)}	Memory-Effekt [%] ^{b)}
Benzol	24,3	1,1
Trichlorethen	22,8	0,1
Chlorbenzol	36,8	0,1
Ethylbenzol	31,7	0,2
1,2-Dichlorbenzol	36,3	0,6

^{a)} nach Extraktion von 2 µg/l je Komponente bei 20 °C

^{b)} Memory-Effekt nach Exposition von 10 µg/l je Komponente und 30-minütigem Spülen der Hohlfaser mit 1 Liter Luft/min

Die Bestimmung von Memory-Effekten erfolgte wie unter 3.2.6.2 beschrieben nach Extraktion relativ hoch konzentrierter VOC-Lösungen (10 µg/l je Komponente) durch eine darauffolgende Extraktion von undotiertem destilliertem Wasser. **Abb. 4.16** zeigt die zeitliche Abnahme des Memory-Effektes nachdem die VOC-Lösung durch destilliertes Wasser ersetzt wurde.

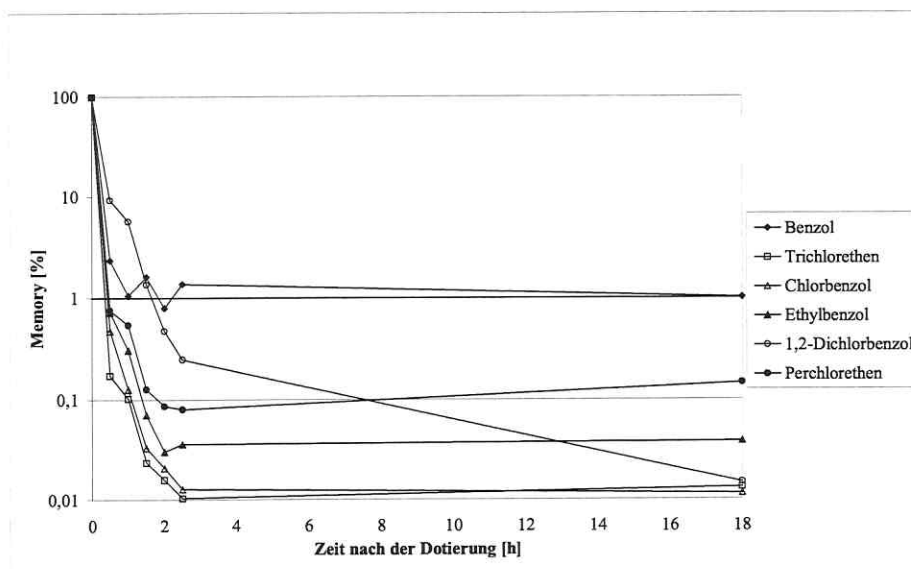


Abb. 4.16: Zeitliche Abnahme des prozentualen Memory-Effektes nach Dotierung von 10 µg/l je Komponente und 2 µg/l Perchlorethen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, kontinuierlich 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, je 30 min Anreicherung)

In diesem Versuch wurden Extraktionszelle und Silikonhohlfaser nach der Exposition in der 10 µg/l VOC-Lösung mit destilliertem Wasser gespült, die Zelle anschließend mit undotiertem Wasser befüllt und kontinuierlich ein Stickstoffstrom von 100 ml/min durch die Hohlfaser geleitet, wobei ein auf der Zelle montiertes Adsorptionsrohr alle 30 Minuten analysiert wurde. Der Memory-Effekt betrug für die

Substanzen Trichlorethen, Chlorbenzol und Ethylbenzol schon in der ersten Kontroll-Extraktion weniger als ein Prozent der Dotierung. Während der Memory-Effekt für Trichlorethen jedoch bereits nach einer halben Stunde nur noch etwa 0,2 % betrug, dauerte es bei Chlorbenzol eine Stunde und bei Ethylbenzol und Perchlorethen 1½ Stunden bis der Memory-Effekt auf Werte um 0,1 % abgesunken war. Für Benzol pendelte sich der Memory nach 1 Stunde auf etwa ein Prozent ein, da, wie bereits erwähnt, für diese Substanz ein dauerhafter Blindwert auf den Thermodesorptionsröhrchen vorhanden war. Um Reste von 1,2-Dichlorbenzol weitgehend zu entfernen, mußte die Schlauchmembran 2 Stunden lang mit Stickstoff gespült werden, wobei der Memory-Effekt dann immer noch etwa 0,5 % betrug.

Im Laufe der Arbeit wurden mehrere Möglichkeiten erprobt, die Memory-Effekte zu lokalisieren und schneller zu beseitigen. Sie waren vorwiegend auf eine unvollständige Entfernung der Komponenten aus der Membran zurückzuführen. Als ausreichend effektiv stellte sich ein 30-minütiges Spülen der Membran mit einem starken Luftstrom von 1 l Luft/min heraus - die danach noch vorhandenen Memory-Effekte lagen - mit Ausnahme von Benzol - deutlich unter einem Prozent und sind in **Tab. 4.11** angegeben. Ein zusätzliches Spülen der Membran mit Aceton verringerte sie nicht wesentlich.

Daher wurde das Konditionieren der Silikonhohlfaser mit Luft routinemäßig nach jeder Extraktion in die Probenvorbereitung integriert. Auch Da Rocha *et al.* (1999) wiesen auf die Notwendigkeit eines Zwischenspülens der Silikonhohlfaser mit Gas nach Kontakt mit höher konzentrierten VOC-Lösungen hin und empfahlen für diesen Zweck einen auf 60 °C temperierten Stickstoffstrom von 35 ml/min. Sie konnten auf diese Weise, nachdem die Hohlfaser für die Extraktion einer 50 mg/l VOC enthaltenen wässrigen Lösung verwendet worden war, 98-100 % der Substanzreste innerhalb von 10-15 Minuten entfernen.

4.2.1.8 Analytik von Grundwasserproben – Methodenvergleich mit Headspace / GC-FID

Die Silikonhohlfaser-Extraktion mit anschließender Thermodesorption / GC-MS der Carbotrap / Carbotrap C-Adsorptionsröhrchen wurde unter optimierten Bedingungen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm direkt in der Probe exponiert, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung) für die quantitative Bestimmung verschiedener VOC in Bitterfelder Grundwässern eingesetzt und die Ergebnisse mit denen der Headspace / GC-FID (3.2.7) als Referenzmethode verglichen. Die Proben stammten wie die unter 4.1.1.9 untersuchten aus dem Verbundprojekt »Safira«. Es handelte sich dabei um den noch unbehandelten Zulauf verschiedener Säulen-Abbauversuche, sowie um das Grundwasser nach Passage durch ein Kiesbett. Mit beiden Methoden wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Für die Quantifizierung mit der Membranextraktion wurde die unter 4.2.1.7.1 dargestellte Kalibrierung verwendet, Perchlorethen wurde in einer Konzentration von 2 µg/l sowohl den Proben als auch den Kalibrierstandards zugesetzt und die Gehalte über interne Standardisierung berechnet. Die Grundwasserproben mußten für die Membranextraktion je nach zu bestimmender Substanz um den Faktor 50 - 10000 verdünnt werden, während sie für die Analytik mittels Headspace / GC-FID unverdünnt eingesetzt werden konnten. Wie **Tab. 4.12** zeigt, stimmten die mit beiden Methoden bestimmten Gehalte der Proben sehr

gut überein, so daß die Kombination Membranextraktion-Thermodesorption-GC-MS als eine geeignete Methode zur zuverlässigen quantitativen Bestimmung von VOC in Wässern angesehen werden kann.

Tab. 4.12: Analytik von Grundwasserproben - Methodenvergleich Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS mit Headspace / GC-FID (- = nicht nachweisbar)

Proben	Zulauf 04.08.98		Kiespassage 04.08.98		Zulauf 11.08.98		Kiespassage 11.08.98	
Analysenmethode / Verbindungen	Membran- extraktion [mg/l]	Headspace GC-FID [mg/l]	Membran- extraktion [mg/l]	Headspace GC-FID [mg/l]	Membran- extraktion [mg/l]	Headspace GC-FID [mg/l]	Membran- extraktion [mg/l]	Headspace GC-FID [mg/l]
trans-1,2-DCE ^{a)}	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02
cis-1,2-DCE ^{a)}	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04
Benzol	0,18	0,11	0,16	0,13	0,14	0,14	0,14	0,13
Trichlorethen	0,01	0,04	0,01	0,05	0,003	-	0,003	-
Chlorbenzol	15,06	19,63	32,32	22,39	32,08	26,41	33,46	22,82
1,4-Dichlorbenzol	0,49	0,26	0,31	0,22	0,41	0,34	0,34	0,24
1,2-Dichlorbenzol	0,08	0,05	0,06	0,05	0,07	0,07	0,06	0,06

^{a)} 1,2-DCE = Dichlorethen

Ein im Full-Scan-Modus erhaltenes Chromatogramm der Zulauf-Probe vom 04.08.98 ist in **Abb. 4.17** dargestellt. Es verdeutlicht die Dominanz der Substanz Chlorbenzol in den Grundwasserproben, neben der alle übrigen VOC in vergleichsweise geringen Konzentrationen vorkamen. Die numerierten Peaks sind in **Tab. 4.13** aufgeschlüsselt. **Abb. 4.18** zeigt das Totalionen-Chromatogramm eines nur qualitativ analysierten Grundwassers aus Bitterfeld, das sehr stark mit einer breiten Palette von unterschiedlichen leichtflüchtigen Verbindungen kontaminiert war. Die Verbindungen wurden jeweils über den Vergleich der erhaltenen Massenspektren mit den Bibliotheksspektren der MS-Software (HPChemStation, NIST64k-Bibliothek) identifiziert, wobei für die in den Abbildungen numerierten Verbindungen eine über 90%ige Übereinstimmung der Spektren gegeben war. Die Plausibilität der Zuordnung der Bibliotheksspektren wurde zusätzlich über einen Vergleich der Siedepunkte der identifizierten Substanzen mit der Elutionsreihenfolge der kalibrierten VOC überprüft. Anhand beider Chromatogramme ist ersichtlich, daß mit der etablierten Membranextraktions-Methode eine Vielzahl von volatilen Verbindungen von den LHKW bis zu den Dichlorbenzolen analysiert werden kann und die Methode damit auch für qualitative Übersichtsanalysen gut geeignet ist.

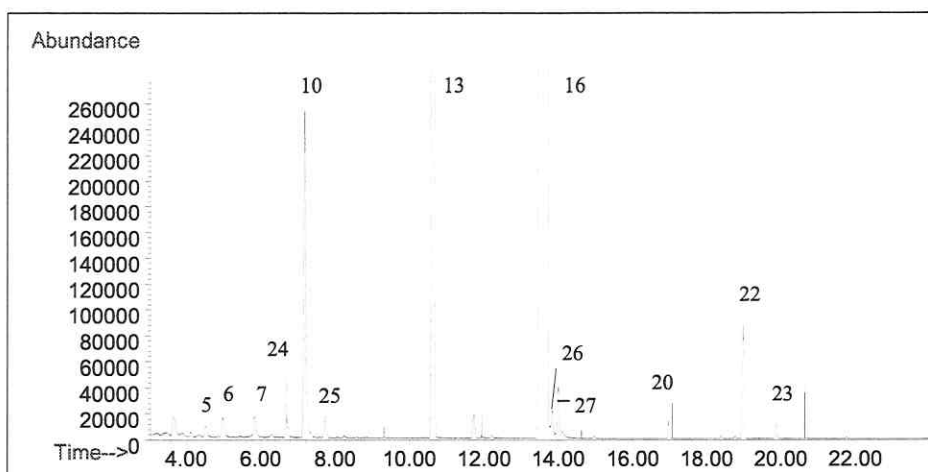


Abb. 4.17: Totalionen-Chromatogramm des Grundwasser-Zulaufs der Säulenversuche Safira von 04.08.1998 gemessen im Full-Scan 30 - 300 amu, Verdünnung 1:100 mit dest. H₂O, (numerierte Peaks sind in **Tab. 4.13** aufgelistet)

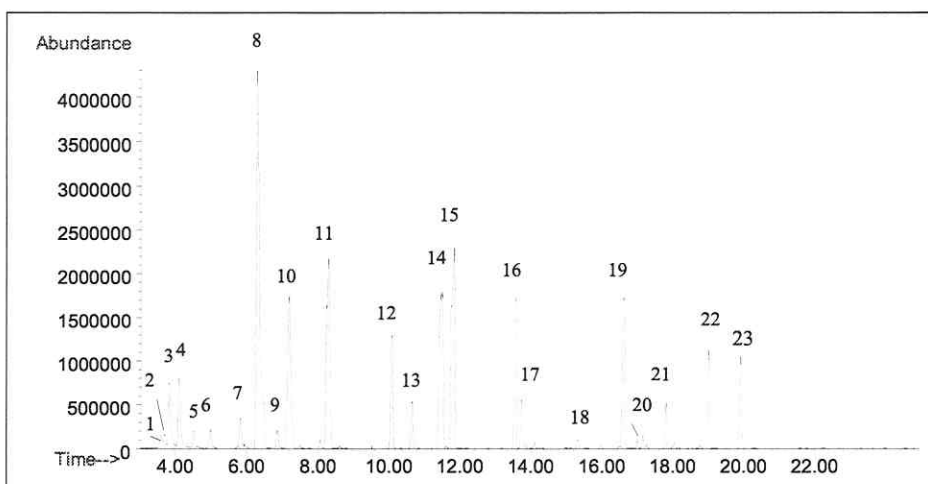


Abb. 4.18: Totalionen-Chromatogramm der Grundwasserprobe GWM 19 vom 05.08.98 gemessen im Full-Scan 30 - 300 amu, Verdünnung 1:100 mit dest. H₂O, (numerierte Peaks sind in **Tab. 4.13** aufgelistet)

Tab. 4.13: Liste der in den Chromatogrammen **Abb. 4.17** und **4.18** identifizierten Verbindungen

Nr	Verbindung (Kp [°C])	Nr	Verbindung (Kp [°C])	Nr	Verbindung (Kp [°C])	Nr	Verbindung (Kp [°C])
1	1,1-Dichlorethen (32)	8	Chloroform (61)	15	Tetrachlorethen (121)	22	1,4-Dichlorbenzol (172)
2	Dimethylsulfid (38)	9	Tetrachlormethan (77)	16	Chlorbenzol (132)	23	1,2-Dichlorbenzol (180)
3	Schwefelkohlenstoff (46)	10	Benzol (80)	17	1,1,1,2-Tetrachlorethan (138)	24	Cyclohexan (81)
4	Dichlormethan (40)	11	Trichlorethen (87)	18	1,3-Dichlor-1-propen (108)	25	Heptan (98)
5	trans-1,2-Dichlorethen (48)	12	Dimethyldisulfid (109)	19	1,1,2,2-Tetrachlorethan (147)	26	Ethylbenzol (136)
6	Hexan (69)	13	Toluol (111)	20	1-Chlor-3-methylbenzol (159)	27	2-Chlorthiophen (129)
7	cis-1,2-Dichlorethen (60)	14	1,1,2-Trichlorethan(114)	21	Dimethyltrisulfid		

4.2.1.9 Vergleich verschiedener Flachmembranen

Durch den Vergleich verschiedener Polymermaterialien sollte untersucht werden, ob durch die Wahl des Membranmaterials eine Selektivität bei der Extraktion einer wässrigen VOC-Lösung erzielt werden kann. Dazu konnte die für die Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX für den Einsatz von Flachmembranen konstruierte Extraktionszelle (siehe 3.1.4, Abb. 3.2) wie unter 3.2.6 beschrieben für die Anreicherung auf externen Adsorptionsröhrchen umgerüstet werden. Als Membranen kamen eine homogene 0,125 mm dicke Silikongummifolie, eine selbst ausgezogene Collodium-Folie und eine poröse Polypropylen-Filtermembran zum Einsatz, die bereits in Verbindung mit dem AirmoBTX vergleichsweise hohe Extraktionsausbeuten für die BTEX erzielt hatten. Zusätzlich wurden verschiedene an der GKSS hergestellte Kompositmembranen getestet, die jeweils aus einer 1-10 µm dicken PDMS- oder POMS (Polyoctylmethylsiloxan) -Trennschicht auf einer dickeren porösen PVDF-Trägerschicht bestanden. Außerdem wurde die poröse PP-Filtermembran nach 3.2.3 mit einem dünnen Film der stationären GC-Phasen SE 30 und OV 225 beschichtet und mit der unbeschichteten PP-Folie verglichen. Details zu den Membrandicken und Herstellern sind 3.2.3 zu entnehmen. Die mit den verschiedenen Flachmembranen nach einer direkten und einer Headspace-Extraktion erzielten Peakflächen sind, bezogen auf die Peakfläche des internen Standards Perchlorethen, in den Abb. 4.19 und 4.20 dargestellt. Für den Membranvergleich wurde der interne Standard jeweils nach der Extraktion auf das Adsorptionsrohr dotiert.

Insgesamt bestanden keine signifikanten Unterschiede in der Extraktionseffizienz der verwendeten Flachmembranen. Mit Ausnahme der relativ dicken (0,125 mm) homogenen Silikongummi-Folie, die für die Extraktion der weniger flüchtigen Komponenten Chlorbenzol, Brombenzol, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und der beiden Dichlorbenzole bei direktem Kontakt zwischen Membran und Wasserprobe höhere Ausbeuten erbrachte, erwies sich bei allen anderen Flachmembranen die Anordnung der Membran im Dampfraum der Probe als der effizientere Extraktionsmodus. Um Dampfraum- und direkte Extraktion unmittelbar vergleichen zu können, sind die mit den beiden Membrananordnungen nach Extraktion, Anreicherung und Desorption erzielten Peakflächen nebeneinander für einige der getesteten Flachmembranen getrennt (0,125 mm Silikon; 1 µm PDMS / PVDF; 10 µm POMS / PVDF und poröse PP) im Anhang Abb. A5 - A8 dargestellt.

Vergleichsweise schlecht geeignet für die Dampfraum-Extraktion waren die 0,125 mm dicke homogene Silikonfolie und die selbst ausgezogene Collodium-Membran. Den Herstellerangaben zufolge soll POMS (Polyoctylmethylsiloxan) aufgrund der längeren raumerfüllenden Alkylketten Wasser effektiver ausschließen (Stürken, 1994 b) und eine höhere Selektivität für kleine leichtflüchtige Verbindungen haben als PDMS (Polydimethylsiloxan) (Bengtsson, 1998). Dies konnte für die Dampfraum-Extraktion der Dichlorethene, von Benzol, Trichlorethen und Chlorbenzol bestätigt werden. Hier ergab die POMS / PVDF-Kompositmembran etwas höhere Extraktionsausbeuten als die mit PDMS beschichteten Kompositmembranen.

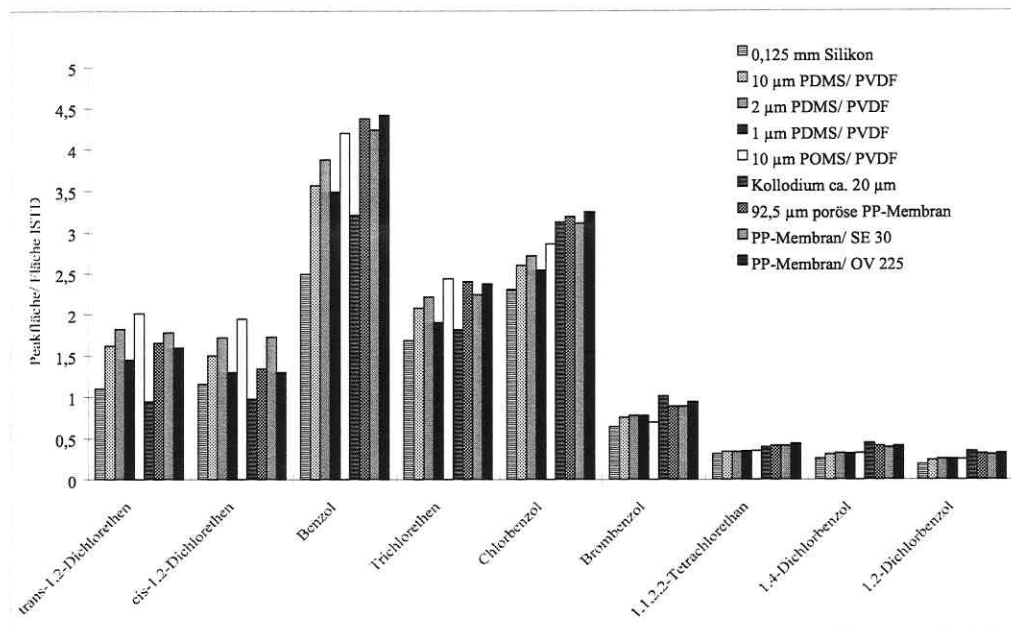


Abb. 4.19: Vergleich verschiedener Flachmembranen für die Headspace-Extraktion von je 2 µg/l VOC aus 250 ml Wasser (100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

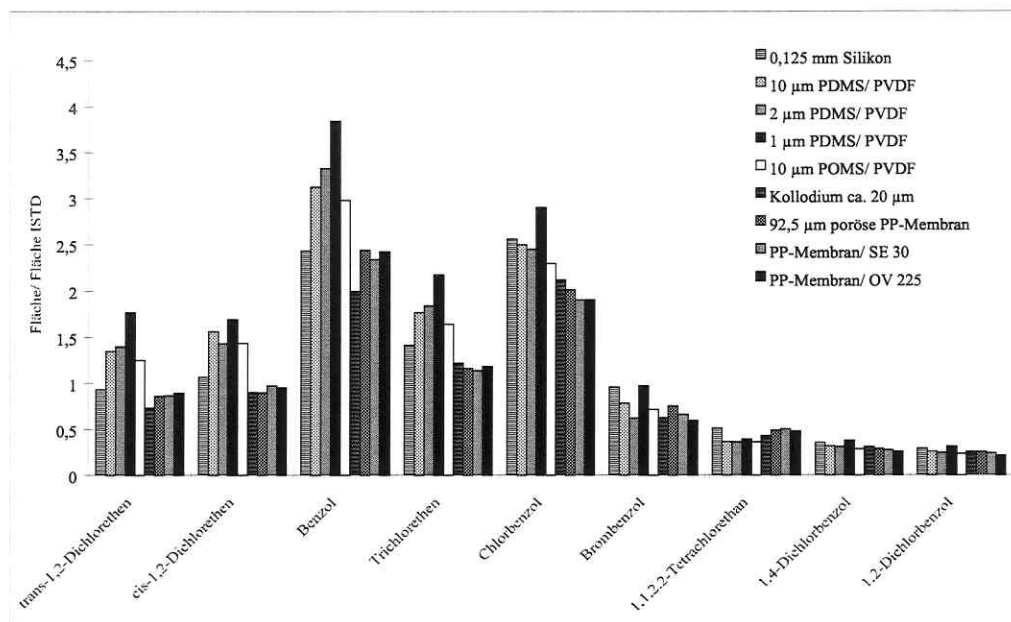


Abb. 4.20: Vergleich verschiedener Flachmembranen für die direkte Extraktion von je 2 µg/l VOC aus 250 ml Wasser (100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

Für die direkte Extraktion der VOC erzielte dagegen die mit einem 1 µm dicken PDMS-Film beschichtete Kompositmembran die höchsten Extraktionsausbeuten. Bei den mit PDMS beschichteten Komposit-Membranen war eine Zunahme der extrahierten Substanzmengen mit Abnahme der Schichtdicke der Trennschicht festzustellen. Dieses Ergebnis wurde durch Experimente von Yang *et al.* (1996 c) bestätigt und stimmt mit der Theorie der Pervaporation überein, nach der der Permeatfluß durch eine Membran umgekehrt proportional zu ihrer Dicke ist (2.3). Die porösen Polypropylen-Membranen zeigten hohe Extraktionsausbeuten innerhalb der Dampfraum-Extraktion und übertrafen in dieser Anordnung auch die Komposit-Membranen der GKSS. Dies dürfte auf die vergleichsweise ungehinderte Diffusion der VOC durch die Poren der PP-Membranen zurückzuführen sein, da die Diffusion durch die Membran bei der Headspace-Extraktion vermutlich der limitierende Faktor ist. Demgegenüber zeigten die PP-Membranen bei direkter Positionierung in der Wasserprobe gegenüber den GKSS-Membranen etwas geringere Extraktionsausbeuten, da bei direktem Kontakt von Wasserprobe und Membran die Löslichkeit der VOC im Polymer eine größere Rolle für die Pervaporation spielt als bei der Headspace-Extraktion. Die Beschichtung der PP-Membranen mit den Silikon SE 30 und OV 225 zeigte keinen Einfluß auf die Pervaporations-Eigenschaften der Membranen.

Die Extraktionseffizienzen der bisher verwendeten Silikonhohlfaser und der Flachmembranen konnten nicht unter Verwendung derselben Extraktionszelle verglichen werden, da die für die Flachmembranen konzipierte Zelle für 250 ml Wasserprobe ausgelegt war (Gesamtvolumen der Zelle 500 ml), die Extraktionszelle für die Verwendung von Hohlfasern jedoch nur für ein Probenvolumen von 50 ml (Gesamtvolumen der Zelle 100 ml). Also wurde eine Dampfraum-Extraktion von jeweils 50 ml Wasserprobe mit der Silikonhohlfaser in dem 100 ml Gefäß und der Flachmembran in dem 500 ml Gefäß verglichen. Bei diesem Versuch waren die Volumina der Dampf Räume somit unterschiedlich. In **Abb. 4.21** sind diese beiden 50 ml-Extraktionen der Dampfraum-Extraktion von 250 ml Probe mit der Flachmembran gegenübergestellt. Für diesen Vergleich wurden die mit SE 30 beschichtete PP-Membran ausgewählt, da sie innerhalb des Vergleiches der unterschiedlichen Flachmembranen für die meisten Testverbindungen bei der Headspace-Extraktion die besten Resultate ergeben hatte. Die Darstellung zeigt, daß bei Vorliegen identischer Probenvolumina, also auch identischer absoluter Analytmengen, mit der beschichteten PP-Membran und der Silikonhohlfaser etwa gleiche Substanzmengen der VOC aus den Proben extrahiert wurden. Trotz ihrer größeren absoluten Fläche (12,6 cm²) war die Flachmembran also nicht effizienter als die Silikonhohlfaser, die bei 30 cm Länge eine äußere Oberfläche von 8,5 cm² aufwies. Die Gegenüberstellung der Peakflächen nach Extraktion von 250 ml Probe zu denen nach Extraktion von 50 ml ergab, daß für die leichter flüchtigen Verbindungen Dichlorethen, Benzol und Trichlorethen die Verfünfachung des Probenvolumens und damit der extrahierbaren Analytmenge etwa zu einer Vervierfachung der extrahierten Substanzmengen führte, während für Chlorbenzol nur eine Verdoppelung der extrahierten Analytmengen gemessen wurde. Für die weniger flüchtigen Analyte Brombenzol, 1,1,2,2-Tetrachlorethan und die Dichlorbenzole brachte die Vergrößerung des Probenvolumens eine noch erheblich geringere Steigerung der angereicherten Analytmengen mit sich. Die Anreicherungszeit von 30 Minuten war somit nicht

ausreichend, um 250 ml Probe genauso effizient zu extrahieren wie ein Volumen von 50 ml. Als Konsequenz ergibt sich, daß die Extraktionszellen für die Membranextraktion möglichst klein dimensioniert werden sollten, wobei Hohlfasern gegenüber Flachmembranen vorzuziehen sind, da Hohlfasern besser durchströmt werden können und somit eine optimalere Nutzung der Membranfläche für die Extraktion ermöglichen.

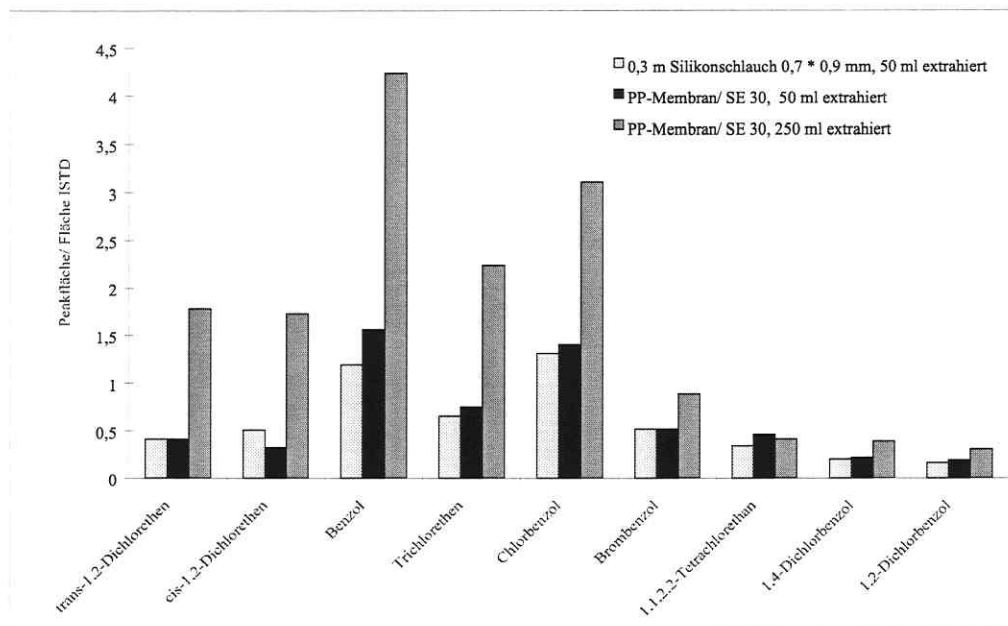


Abb. 4.21: Vergleich der mit SE 30 beschichteten porösen PP-Flachmembran mit der 0,3 m langen Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm für die Headspace-Extraktion von 50 bzw. 250 ml Wasserprobe mit je 2 µg/l VOC (100 ml/min N₂, 20°C, 1250 Upm)

4.2.2 MEMBRANEXTRAKTION VON CHLORBENZOLEN

4.2.2.1 Kalibrierung der Thermodesorption von Chlorbenzolen

Für die Anreicherung der Tri- und Tetra-, sowie des Penta- und des Hexachlorbenzols wurden mit Tenax TA gepackte Adsorptionsröhrchen verwendet. Um die Eignung dieses Adsorbens sowie der Meßmethoden von Thermodesorber und GC-MS zu überprüfen, wurde nach 3.2.5 eine Kalibrierung durch direkte Dotierung der Röhrchen mit methanolischen Chlorbenzol-Mischstandards erstellt. Die ermittelten absoluten Nachweisgrenzen bei Detektion der in Tab. 3.5 aufgelisteten Ionen im SIM-Modus, sowie der Linearbereich und die Regressionskoeffizienten sind in Tab. 4.13 angegeben. Der Linearbereich erstreckte sich über fast drei Größenordnungen von 5 - 1000 ng Substanz/Thermodesorptionsrohr, wobei hohe Korrelationskoeffizienten im Bereich von 0,991 - 0,999 erhalten wurden. Die absoluten Nachweisgrenzen verschlechterten sich mit Zunahme des Chlorierungsgrades der Benzole, da die nach Desorption

der Verbindungen detektierten Peakflächen vom Tri- zum Hexachlorbenzol etwa um den Faktor 10 abnahmen. Dies ist auf eine Diskriminierung bei der Thermodesorption zurückzuführen. Auch nach Dotierung der am höchsten konzentrierten Kalibrierlösung war durch das gewählte Temperaturprogramm jedoch eine quantitative Desorption aller Komponenten gewährleistet - die Memory-Effekte bei einer 2. Desorption des dotierten Tenax-Röhrchen lagen im Bereich von nur 0,03 -0,06 %. Perchlorethen wurde für die Kalibrierung der Thermodesorption und nach allen Membranextraktionen der Chlorbenzole als „Einspritzkorrektur“ zum Abgleich eventueller Schwankungen der Meßempfindlichkeit des MSD in einer Konzentration von 40 ng/µl (Dotiervolumen 1 µl) auf die Tenax-Röhrchen aufgegeben. Die beiden Tetrachlorbenzol-Isomere 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol konnten mit der verwendeten Säule chromatographisch nicht getrennt werden, so daß beide Substanzen gemeinsam kalibriert wurden.

Tab. 4.13: Kalibrierung der Thermodesorption von Chlorbenzolen nach Dotierung auf Tenax TA (Meßparameter siehe Tab. 3.4)

Verbindung	Nachweisgrenze [ng]	Linearer Bereich [ng]	Korrelations- koeffizient für linearen Bereich
1,2,4-Trichlorbenzol	0,5	5 - 1000	0,995
1,2,3-Trichlorbenzol	0,5	5 - 1000	0,995
1,2,3,5-/ 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1	5 - 1000	0,992
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	1	5 - 1000	0,991
Pentachlorbenzol	1	5 - 1000	0,996
Hexachlorbenzol	5	5 - 1000	0,999

4.2.2.2 Vergleich von Dampfraum-Extraktion und direkter Extraktion

Um zu überprüfen, ob die Membranextraktion auch als effektive Anreicherungs-methode für semivolatile Verbindungen genutzt werden kann, wurden zunächst die Extraktionsausbeuten der Plazierung der Membran im Dampfraum über 50 ml gerührter Wasserprobe mit der direkten Exposition der Membran in der wässrigen Phase für Tri- bis Hexachlorbenzol als Modellsubstanzen bei 20 °C Wassertemperatur verglichen. Dazu wurde die 0,3 m lange Silikonhohlfaser mit 0,7 mm Innendurchmesser und 100 µm Wandstärke eingesetzt, da diese sich in den bisherigen Untersuchungen im Vergleich zu den getesteten Flachmembranen für die Extraktion leichtflüchtiger Verbindungen als besser geeignet erwiesen hatte (siehe 4.2.1.9). Der direkte Kontakt der Membran mit der Wasserprobe führte für alle Chlorbenzole zu einer effizienteren Extraktion, wobei für die beiden Trichlorbenzole eine Vergrößerung der Peakflächen um den Faktor 1,2, für die Tetrachlorbenzole um das 1,5 - 1,75-fache; für das Pentachlorbenzol um Faktor 2 und für das Hexachlorbenzol um das 2,3-fache zu verzeichnen war (Abb. A 9). Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nimmt der Dampfdruck der Chlorbenzole ab, so daß sie sich deshalb immer weniger im Dampfraum anreichern und somit die Headspace-Extraktion beim Übergang vom Tri- zum Hexachlor-

benzol immer ineffizienter wird. Folglich wurde die Silikonhohlfaser für die folgenden Untersuchungen der Chlorbenzole direkt in der Wasserprobe plaziert.

Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von Matz *et al.* (1999) bestätigt. Sie wiesen in einer der hier verwendeten sehr ähnlichen Anordnung nach, daß der direkte Kontakt zwischen Silikonhohlfaser und Wasserprobe umso wichtiger war, je weniger flüchtig und je polarer die zu extrahierenden Analyte waren und erzielten beispielweise für Phenol und Indol durch direkte Extraktion gegenüber der Headspace-Anordnung die zehnfachen Ausbeuten.

4.2.2.3 Leistungsparameter der Membranextraktion von Chlorbenzolen bei 20 °C Wassertemperatur

Um die Leistungsfähigkeit der Silikonhohlfaserextraktion für Chlorbenzole zu überprüfen, wurden bei einer Wassertemperatur von 20 °C die Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte, Nachweisgrenzen und der Linearbereich für die Reihe der Chlorbenzole bestimmt und mit den bereits ermittelten Leistungsparametern für Mono- und Dichlorbenzol (4.2.1.7) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.14 zusammengestellt. Für die Bestimmung von Extraktionsausbeuten und Memory-Effekten der Trichlorbenzole bis zum Hexachlorbenzol mußten wesentlich höhere Konzentrationen in den Wasserproben eingestellt werden als für Mono- und Dichlorbenzol, um auch den Hexachlorbenzol-Peak noch erfassen und integrieren zu können. Die Berechnung der prozentualen Extraktionsausbeuten erfolgte mit Hilfe der unter 4.2.1.1 und 4.2.2.1 erstellten Kalibrierungen, über die den nach Membranextraktion erhaltenen Peakflächen Absolutmengen zugeordnet und so errechnet werden konnte, welcher Anteil der dotierten Substanzen durch die 30-minütige Extraktion auf den Thermodesorptions-Röhrchen angereichert worden war. Wie Tab. 4.14 zeigt, nahmen die Extraktionsausbeuten von etwa 36 % für Mono- und Dichlorbenzol über 13 - 16 % für die Trichlorbenzole, rund 4 % für die Tetrachlorbenzole bis auf nur 0,6 % für das Hexachlorbenzol ab. Damit halbierten sich die Extraktionsausbeuten mit Zunahme des Chlorierungsgrad um jedes Chloratom vom Di- bis zum Hexachlorbenzol in etwa. Die Abnahme der Extraktionsausbeuten ging mit einer drastischen Zunahme der Memory-Effekte einher. Memory-Effekte wurden bestimmt, indem zunächst eine relativ hoch konzentrierte wässrige Chlorbenzol-Lösung (10 µg/l je Komponente für Chlor- und Dichlorbenzol; 100 µg/l je Komponente für Tri- bis Hexachlorbenzol) 30 Minuten lang extrahiert wurde. Die nach Desorption des dabei zur Anreicherung verwendeten Tenax-Rohres erhaltenen Peakflächen wurden als 100 %-Wert gesetzt. Anschließend wurden Gefäß und Hohlfaser gespült bzw. mit destilliertem Wasser abgespritzt, die Silikonhohlfaser wurde 30 min lang mit einem Luftstrom von 1 Liter/min gespült und dann eine zweite 30-minütige Extraktion von undotiertem destilliertem Wasser ausgeführt. Die nach der Kontroll-Extraktion erhaltenen Peakflächen wurden zu denen der ersten (dotiertes Wasser) in Beziehung gesetzt. Während die Memory-Effekte für Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol nach 4.2.1.7.3 mit 0,1 bzw. 0,6 % in einem akzeptablen Rahmen blieben, nahmen sie bei den höher chlorierten Benzolen von 4,1 % für 1,2,4-Trichlorbenzol über 51,5 - 72,9 % für die Tetrachlorbenzole bis zu 131,4 % für

Hexachlorbenzol stark zu. Dies zeigt, daß der Stickstoff-Strom bei einer Wassertemperatur von 20 °C nicht ausreichte, um die von der Silikonhohlfaser gelösten Chlorbenzole ausreichend zu mobilisieren und zu dem Tenax-Adsorptionsrohr zu transportieren. Insbesondere Hexachlorbenzol wurde von dem Silikon-gummi so stark festgehalten, daß bei der zweiten Extraktion (undotiertes Wasser) ein größerer Anteil aus der Membran mobilisiert wurde als während der ersten Extraktion, so daß rechnerisch ein Memory-Effekt von über 100 % resultierte.

Tab. 4.14: Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte, Nachweisgrenzen und Linearbereich bei der Extraktion von Chlorbenzolen mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

Verbindungen	Extraktions- ausbeute [%]	Memory nach 30 min Spülen mit Luftstrom [%]	Memory nach Wa- schen mit MeOH ^{e)} [%]	Nachweis- grenze [µg/l]	Linear- bereich [µg/l]	Korr.koeff. für linearen Bereich
Chlorbenzol	36,8 ^{a)}	0,1 ^{c)}	n.b.	0,01	0,02- 10	0,9952
1,2-Dichlorbenzol	36,3 ^{a)}	0,6 ^{c)}	n.b.	0,02	0,02- 10	0,9981
1,2,4- Trichlorbenzol	16 ^{b)}	4,1 ^{d)}	0,1	0,2	0,2 -100	0,9892
1,2,3- Trichlorbenzol	13,2 ^{b)}	7,9 ^{d)}	0,1	0,2	0,2 -100	0,9883
1,2,3,5 / 1,2,4,5- Tetrachlorbenzol	4,7 ^{b)}	51,5 ^{d)}	0,3	0,6	0,2 -100	0,9892
1,2,3,4- Tetrachlorbenzol	3,7 ^{b)}	72,9 ^{d)}	0,5	0,6	0,2 -100	0,9899
Pentachlorbenzol	1,5 ^{b)}	90,6 ^{d)}	1,6	6	6 -100	0,9940
Hexachlorbenzol	0,6 ^{b)}	131,4 ^{d)}	22,6	40	40 -100	0,9989

^{a)} Extraktion von 2 µg/l je Komponente; ^{b)} Extraktion von 100 µg/l je Komponente; ^{c,d,e)} Memory nach Exposition von ^{c)} 10 µg/l je Komponente, ^{d,e)} 100 µg/l je Komponente und 30minütigem Spülen der Hohlfaser mit 1 Liter Luft/min; ^{e)} Hohlfaser zusätzlich mit Methanol gewaschen

Die nach der ersten Extraktion in der Membran verbliebenen Substanzen konnten durch Waschen der Hohlfaser mit Methanol relativ effektiv entfernt werden (Tab. 4.14, 3. Spalte). Die Hohlfaser wurde hierzu während des Spülens mit dem Luftstrom in Methanol eingetaucht und die Lösung dabei intensiv gerührt. Durch dieses Vorgehen konnten die Memory-Effekte für die Tri- und Tetrachlorbenzole auf unter 0,5 % und für Pentachlorbenzol auf 1,6 % reduziert werden. Für Hexachlorbenzol betrug der Memory-Effekt allerdings immer noch 22,6 %. Wie bei der Kalibrierung der Thermodesorption untersucht (4.2.2.1) sind diese Effekte nicht auf eine unvollständige Desorption des Tenax- oder des Glasverdampferrohres zurückzuführen. Die abnehmenden Extraktionsraten in der Reihe der Chlorbenzole gingen mit einer deutlichen Verschlechterung der Nachweisempfindlichkeit einher. Während die Tri- und Tetrachlorbenzole noch in einer Konzentration von 0,2 bzw. 0,6 µg/l nachgewiesen werden konnten, waren

für das Pentachlorbenzol 6 µg/l und für Hexachlorbenzol sogar 40 µg/l notwendig, um das 3σ-Kriterium zu erfüllen. Mit der Verschlechterung der Nachweisgrenzen verkleinerte sich der Linearbereich. Die für die Kalibrierung erhaltenen Korrelationskoeffizienten waren insbesondere für die Tri- und Tetrachlorbenzole nicht zufriedenstellend ($r^2 < 0,98$). Eine Erweiterung des Linearbereiches zu höheren Konzentrationen wäre für Penta- und Hexachlorbenzol eventuell möglich gewesen, wurde wegen des Überschreitens des Wasserlöslichkeit von Hexachlorbenzol (4,7 µg/l, Yalkowsky *et al.*, 1992) jedoch nicht als sinnvoll angesehen. Insgesamt kann die Membranextraktion unter den angewandten Bedingungen nur vom Mono- bis zu den Tetrachlorbenzolen als effektive Anreicherungstechnik mit akzeptablen Nachweisgrenzen betrachtet werden. Insbesondere die Notwendigkeit der Beseitigung von Memory-Effekten durch Reinigen der Hohl-faser mit 30 - 50 ml Lösemittel nach jeder Extraktion stellt die sinnvolle Anwendung der Technik jedoch auch schon für die Tri- und Tetrachlorbenzole in Frage, da ein wesentlicher Vorteil der Membranextraktion eigentlich die lösemittelfreie Probenvorbereitung darstellt. Aus diesem Grund sollte im folgenden die Möglichkeit geprüft werden, Extraktionsausbeuten und Nachweisgrenzen durch eine Erhöhung der Wassertemperatur während der Membranextraktion zu verbessern, sowie Memory-Effekte zu minimieren.

4.2.2.4 Einfluß der Temperatur

Die mit der Silikonhohlfaser extrahierten Mengen der Chlorbenzole stiegen mit Erhöhung der Wassertemperatur von 20 auf 80 °C überproportional an (Abb. 4.22). Während dabei für die Trichlorbenzole nach Extraktion bei 80 °C gegenüber einer Temperatur von 20 °C die drei- bis vierfachen Peakflächen erhalten wurden, konnten die Extraktionsraten für Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzol ca. um den Faktor 10 gesteigert werden.

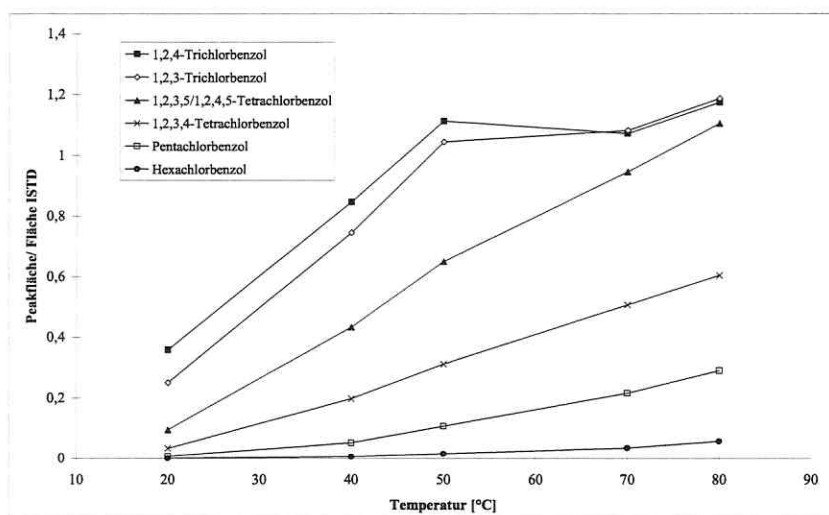


Abb. 4.22: Einfluß der Wassertemperatur auf die Extraktion von je 10 µg/l Chlorbenzol mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (100 ml/min N₂, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

Wie für die BTEX (4.1.1.6) überwog für die Chlorbenzole also die temperaturbedingte Erhöhung der Dampfdruckes deutlich gegenüber der Abnahme der Löslichkeit der Substanzen in dem Membranmaterial. Im Gegensatz zu dem in Verbindung mit dem AirmoBTX verwendeten Versuchsaufbau (4.1.1.6) wirkte sich bei der Membranextraktion mit dem Stickstoffstrom auf das externe Thermodesorptionsröhrchen die Erhöhung der Wassertemperatur jedoch nicht nachteilig aus. Es wurde auch bei 80 °C Wassertemperatur weder eine Kondensation von permeierendem Wasserdampf auf den Adsorptionsröhrchen noch eine Beeinflussung von Retentionszeiten oder Peakform nach der Desorption beobachtet. Offensichtlich wurde der bei höheren Temperaturen verstärkt permeierende Wasserdampf aufgrund der hydrophoben Eigenschaft des Tenax nicht auf dem Adsorptionsröhrchen zurückgehalten, sondern von dem Stickstoffstrom durch das Adsorbensbett in die Umgebungsluft abgeführt. Der Temperatureffekt konnte mit der für die anschließende Thermodesorption / GC-MS konstruierten Extraktionszelle also ohne Einschränkung genutzt werden. Da somit durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur eine Verbesserung der Leistungsparameter der Membranextraktion semivolatiler Verbindungen zu erwarten war, wurden diese für die Chlorbenzole bei einer Temperatur von 80 °C erneut bestimmt.

4.2.2.5 Leistungsparameter der Membranextraktion von Chlorbenzolen bei 80 °C Wassertemperatur

Durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur auf 80 °C konnten die Extraktionsausbeuten der höher chlorierten Benzole entscheidend verbessert und aneinander angeglichen werden (Tab. 4.15). Während die prozentualen Ausbeuten der Extraktion bei 20 °C von den Trichlorbenzolen zum Hexachlorbenzol deutlich abfielen, betrugen sie innerhalb der 80 °C-Extraktion vom Tri- bis zum Pentachlorbenzol gleichermaßen etwa 50 % und für das Hexachlorbenzol 34 %. Da bei der höheren Temperatur ein größerer Anteil der in der Membran gelösten Analyte durch den Stickstoffstrom auf das Thermodesorptionsrohr überführt werden konnte, waren auch die Memory-Effekte in der Silikonhohlfaser nach der Extraktion bei 80 °C deutlich kleiner als bei einer Wassertemperatur von 20 °C. Sie betrugen für die Tetrachlorbenzole jedoch immer noch über 1 %, für Pentachlorbenzol 14,9 % und für Hexachlorbenzol sogar 52,6 %, so daß auf eine zusätzliche Reinigung der Silikonhohlfaser mit Methanol nicht verzichtet werden konnte. Das Waschen der Membran mit Methanol reduzierte die Memory-Effekte für alle Substanzen bis auf das Hexachlorbenzol auf unter 1 %, so daß diese Reinigungsoperation für alle weiteren Untersuchungen in die Probenvorbereitung integriert wurde.

Die Nachweisgrenzen verbesserten sich durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur ebenfalls erheblich und lagen mit 0,05 - 0,5 µg/l in einem ähnlichen Bereich wie die der bisher untersuchten leichtflüchtigen Komponenten (0,01 - 0,02 µg/l; 4.2.1.7.1). Die relative Standardabweichung einer wiederholten Extraktion von je 10 µg/l der Chlorbenzole betrug 9,1 - 30,5 %, wobei die Reproduzierbarkeit für die höher chlorierten Verbindungen Penta- und Hexachlorbenzol deutlich schlechter war als für die Tri- und Tetrachlorbenzole. Insbesondere dieser Aspekt macht deutlich, daß die Membranextraktion für Penta- und

Hexachlorbenzol auch bei erhöhter Wassertemperatur nicht mehr als geeignete Probenvorbereitung für eine quantitative Analyse empfohlen werden kann. Durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur konnte der Anwendungsbereich der Methode jedoch mit deutlich verbesserten Nachweisgrenzen auf die Tri- und Tetrachlorbenzole erweitert werden.

Tab. 4.15: Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Extraktion von Chlorbenzolen mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (100 ml/min N₂, 80 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

Verbindungen	Extraktions- ausbeute	Memory nach 30 min Spülen mit Luftstrom	Memory nach Waschen mit MeOH ^{c)}	Nachweis- grenze	Reproduzier- barkeit mit ISTD
	[%]	[%]	[%]	[µg/l]	[%] (n = 5) ^{a)}
1,2,4-Trichlorbenzol	46,7 ^{a)}	0,3 ^{b)}	0,2	0,05	9,6
1,2,3-Trichlorbenzol	51 ^{a)}	0,3 ^{b)}	0,2	0,05	9,1
1,2,3,5 / 1,2,4,5- Tetrachlorbenzol	49 ^{a)}	1,5 ^{b)}	0,4	0,1	10,4
1,2,3,4- Tetrachlorbenzol	53,8 ^{a)}	2,8 ^{b)}	0,4	0,1	10,1
Pentachlorbenzol	52,8 ^{a)}	14,9 ^{b)}	0,6	0,2	16,1
Hexachlorbenzol	33,9 ^{a)}	52,6 ^{b)}	1,5	0,5	30,5

^{a)} Extraktion von 10 µg/l je Komponente; ^{b,c)} Memory nach Exposition von 10 µg/l je Komponente und 30-minütigem Spülen der Hohlfaser mit 1 Liter Luft/min; ^{c)} Hohlfaser zusätzlich mit Methanol gewaschen

4.2.3 MEMBRANEXTRAKTION VON PHENOLEN

Um die Anwendbarkeit der Kombination Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS für die Analytik von Phenolen zu überprüfen, wurden einige niedrig siedende Phenole (Phenol, 2-Chlorphenol, 2-Methylphenol, 2,4-Dichlorphenol, 4-Chlorphenol) als Modellsubstanzen ausgewählt. Da die Abtrennung von Phenolen aus Prozeßabwässern für die chemische Industrie relevant ist, sind von mehreren Forschungsgruppen speziell für die selektive Pervaporation von Phenolen modifizierte Polymermembranen hergestellt worden. Einige vor der GKSS in Geesthacht entwickelte Kompositmembranen, sowie einige funktionalisierte PDMS-Membranen wurden in dieser Arbeit getestet.

4.2.3.1 Kalibrierung der Thermodesorption von Phenolen

Niedrig siedende Phenole wurden auf mit Carbotrap C gepackten Adsorptionsröhrchen angereichert, da dieses Adsorbens von der Firma Supelco für die Thermodesorption von Phenolen empfohlen wurde. Im Vergleich zu Tenax TA konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede der Peakformen und -flächen nach Desorption festgestellt werden. Mit beiden Materialien wurden schmale Peaks mit nur einem geringen Tailing erhalten. Vorversuche zeigten, daß die Phenole nur unvollständig von dem mit Carbopack B

gefüllten Glasverdampferrohr desorbiert wurden. Nach Austausch dieses Adsorbens durch Glaswolle erhöhten sich die Peakflächen aller Substanzen mit Ausnahme des Phenols deutlich und hatten nun für alle Testverbindungen dieselbe Größenordnung. Dennoch waren - auch nach Verlängerung der Desorptionszeit bei 350 °C von 5 auf 10 Minuten vor allem für das Phenol noch geringe Memory-Effekte zu verzeichnen (**Tab. 4.16**). Memory-Effekte auf dem Glasverdampferrohr wurden auch von anderen Autoren als Ursache von Blindwerten bei der Thermodesorption polarer Verbindungen - wie Estern, Aldehyden und Ketonen - festgestellt (Hallama *et al.*, 1998). Um die Eignung der Meßmethoden von Thermodesorber und GC-MS für quantitative Messungen zu überprüfen, wurde nach 3.2.5 eine Kalibrierung durch direkte Dotierung der methanolischen Phenol-Mischstandards auf die Carbotrap C-Röhrchen erstellt. Die ermittelten absoluten Nachweisgrenzen bei Detektion der in **Tab. 3.5** aufgelisteten Ionen im SIM-Modus, sowie der Linearbereich und die Regressionskoeffizienten sind in **Tab. 4.16** angegeben. Auch für die Thermodesorption von Phenolen wurde je 40 ng Perchlorethen als interner Standard auf jedes Carbotrap C-Rohr dotiert, um unterschiedliche Meßempfindlichkeiten des MS auszugleichen.

Tab. 4.16: Kalibrierung der Thermodesorption von Phenolen auf Carbotrap C (Meßparameter siehe **Tab. 3.4**)

Verbindungen	Nachweisgrenze [ng]	Linearer Bereich [ng]	Korr.koeff. für linearen Bereich	Memory nach Dotierung von 100 ng [%]	Memory nach Dotierung von 10 ng [%]
2-Chlorphenol	0,5	1 - 500	0,9922	0,03	0
Phenol	0,5	1 - 500	0,9956	1,07	5,08
2-Methylphenol	0,5	1 - 500	0,9917	0,13	0,72
2,4-Dichlorphenol	0,5	1 - 500	0,9981	0,07	0,31
4-Chlorphenol	0,5	1 - 500	0,9986	n.b.	n.b.

2,4- DCP = 2,4-Dichlorphenol; n.b. = nicht bestimmt

4.2.3.2 Vergleich verschiedener Flachmembranen für die direkte Extraktion von Phenolen

Für die Extraktion von Phenolen aus Wasser wurden verschiedene Flachmembranen verglichen. Dabei kamen eine homogene Silikonmembran, verschiedene PDMS bzw. POMS-Kompositmembranen, beschichtete poröse PP-Membranen, sowie von einer Forschungsgruppe der GKSS für die Pervaporation von Phenolen hergestellte PEBA-Kompositmembranen (Polyetherblockamid) zum Einsatz. Die durch die Membranen extrahierten Substanzmengen der Phenole nahmen vom 2-Chlorphenol über 2,4-Dichlorphenol und 2-Methylphenol bis zum Phenol und 4-Chlorphenol ab. Die Effizienz der Anreicherung stieg also je niedriger der Siedepunkt und die Wasserlöslichkeit und je höher der Dampfdruck der Komponenten war (Substanzdaten siehe **Tab. A 1** im Anhang). Die Anordnung der Membran im Dampfraum über der Wasserprobe ergab für alle getesteten Membranen wesentlich geringere Extraktionsausbeuten als der direkte Kontakt zwischen Wasser und Membran. Die höchste Extraktionseffizienz wurde bei direkt in die

Wasserprobe eingetauchter Membran für alle Substanzen bis auf Phenol mit der 0,125 mm dicken homogenen Silikonmembran erzielt (**Abb. A 10**). Weniger gut geeignet waren die mit PDMS und POMS beschichteten Kompositmembranen der GKSS, wobei hier die POMS / PVDF-Membran geringfügig höhere Extraktionsausbeuten ergab. Die selbst ausgezogene Kollodium-Membran extrahierte von allen getesteten Folien die geringsten Analytmengen. Relativ hohe Ausbeuten wurden mit den porösen Polypropylen-Membranen erreicht, die selbst aufgetragenen Beschichtungen von SE 30 (Methylsilikon) und OV 225 (Cyanopropyl-methylphenyl-methylsiloxan) beeinflussten die Pervaporationseigenschaften der Membran dabei nicht merklich.

Die an der GKSS für die Pervaporation von Phenolen entwickelten PEBA-Kompositmembranen bestehen aus mit Polyamid chemisch vernetztem Polyether, aufgebracht auf einen porösen Polyester-Träger. Die eigentliche Trennphase, in der sich die Phenole aufgrund ähnlicher Polarität gut lösen, ist der Polyether. Für die PEBA-Membranen wurde in der Literatur eine deutlich höhere Flußdichte für Phenole beschrieben als für PDMS-Membranen (Böddeker *et al.*; 1990; Stürken, 1994 b), wobei die Permeabilität für Phenole mit dem Polyether-Anteil stieg. Im Gegensatz zu diesen Literaturdaten wurde mit den PEBA-Membranen in dieser Arbeit jedoch eine wesentlich geringere Anreicherung der substituierten Phenole erzielt als mit den PDMS-Membranen. Der Grund dafür besteht in den unterschiedlichen Versuchsanordnungen. Stürken (1994 b) stellte für die Pervaporation ein Transportmodell unter Berücksichtigung von drei Widerständen (in Grenzschicht Zulauf / Membran, Polymerfilm und Desorption) auf und zeigte, daß für die Pervaporation von Phenol durch PDMS der Polymerfilm-Widerstand bestimmend ist, während beim Durchgang durch PEBA der Desorptionswiderstand dominiert. Dieser Desorptionswiderstand konnte nur durch das Anlegen eines Vakuums (unter 1 mbar) auf der Permeatseite überwunden werden (Böddeker *et al.*, 1990). Der in dieser Arbeit verwendete Stickstoffstrom reichte dazu offenbar nicht aus. Da der Desorptionswiderstand aus PDMS im Gegensatz zu PEBA deutlich geringer ist (Stürken, 1994 b), sind PDMS-Membranen für die hier gewählte Versuchsanordnung geeigneter.

Aus diesem Grund wurden für die Extraktion der Phenole modifizierte PDMS-Membranen mit höherer Polarität erprobt. Dafür stellte die Arbeitsgruppe von Prof. R.W. Field (University of Bath) einige funktionalisierten PDMS-Membranen zur Verfügung, die über Copolymerisierung von unterschiedlich substituierten Siloxanen hergestellt wurden. Diese gezielt modifizierten Siloxane wurden zur mechanischen Stabilisierung der Membran auf einen porösen PP-Träger (Celgard 2500) aufgebracht. Die Funktionalisierung mit Ethylether soll über die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen die Selektivität der Pervaporation von Phenolen aus Wasser fördern. Die Einbindung von Aminogruppen führt dagegen über Säure-Base-Wechselwirkungen zu einer verstärkten Phenolpervaporation. Bennett *et al.* (1997) erzielten unter Verwendung von mit 20 % Ethylether bzw. 20 % Dimethylaminogruppen beladenen PDMS-Membranen ca. 1,6 - 1,7 höhere Trennfaktoren als mit unfunktionalisiertem PDMS. Die erhöhte Effizienz der mit Ethylether- bzw. Dimethylamino-Gruppen beladenen PDMS-Membranen konnte innerhalb dieser Arbeit für alle Phenole, mit Ausnahme des 2,4-Dichlorphenols, bestätigt werden (**Abb. A 11**). Diese Komposit-Membranen sind im Prinzip also auch für die hier verwendete „sweep-gas-Pervaporation“

geeignet. Eine Messung im Full-Scan-Modus zeigte jedoch, daß aus den Membranen aus Bath in erheblichem Maße die für die Herstellung verwendeten Momomere freigesetzt und bei der Extraktion auf den Adsorptionsröhrchen angereichert wurden. Dadurch ist eine Beeinflussung der Sorptionskapazität der Röhrchen nicht auszuschließen. Hinzu kam, daß sich bei Kontakt mit organischen Lösemitteln die Silikon-Trennschicht vom porösen Träger ablöste und so eine sichere Beseitigung von Memory-Effekten aus den Membranen nicht möglich war. Erst wenn diese Probleme behoben werden könnten, wäre die Funktionalisierung von PDMS ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung selektiver Membranen für die Membranextraktion von Organika aus Wasser mit anschließender Thermodesorption. Wegen der besseren Handhabbarkeit und Stabilität und der vergleichsweise hohen Extraktionsausbeuten (**Abb. A 10**) wurde für die folgenden Optimierungsversuche die homogene Silikonmembran mit 0,125 mm Dicke der Firma AMT verwendet.

4.2.3.3 Einfluß der Temperatur

Bei einer Wassertemperatur von 20 °C lagen die Extraktionsausbeuten lediglich im Bereich von 0,03 - 0,4 % der eingesetzten Phenole. Daher wurde die Möglichkeit zur Steigerung der Effizienz der Membranextraktion durch Temperaturerhöhung mit der homogenen 0,125 mm dicken Silikonmembran untersucht. **Abb. 4.23** zeigt einen starken Anstieg der extrahierten Analytmengen mit Zunahme der Temperatur von 20 bis 65 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 80 °C war demgegenüber ein nur noch geringer Anstieg der Peakflächen zu verzeichnen. Im Vergleich zu den unter **4.2.2.4** untersuchten höher chlorierten Benzolen war der Temperatureffekt für die Membranextraktion der Phenole deutlich stärker ausgeprägt. Während für die Chlorbenzole bei 80 °C die drei (Trichlorbenzole)- bis zehnfachen (Penta- und Hexachlorbenzol) Peakflächen gegenüber einer Extraktionstemperatur von 20 °C erhalten wurden, betrug die Steigerung für die Phenole Faktor 18 - 26. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigten Shoemaker *et al.* (1993), daß die Membranextraktion semivolatiler Organika mit einer flachen Silikonmembran aus Wasser umso stärker von der Temperatur beeinflußt wurde, je polarer und je wasserlöslicher die Komponenten waren. Die Extraktionsausbeuten der Phenole betrugen mit der verwendeten Silikonmembran bei 80 °C zwischen 0,3 % (Phenol) und 2,6 % (2-Chlorphenol). Für die weiteren Untersuchungen zur Membranextraktion von Phenolen wurde eine Temperatur von 70 °C gewählt.

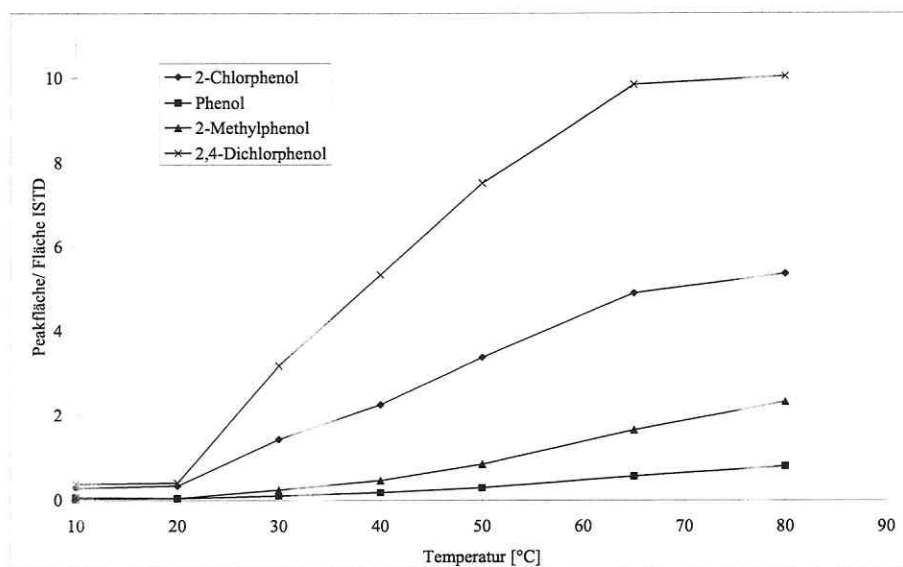


Abb. 4.23: Einfluß der Wassertemperatur auf die Extraktion von 50 µg/l je Phenol und 200 µg/l 2,4-Dichlorphenol mit 0,125 mm Silikonmembran (100 ml/min N₂, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

4.2.3.4 Einfluß von Matrixkomponenten und Vergleich Flachmembran - Hohlfaser

Für die weitere Optimierung der Membranextraktion von Phenolen aus Wasser wurde die Erniedrigung des pH-Wertes sowie der Zusatz von Salz untersucht. Wie **Abb. 4.24** zeigt, konnten sowohl die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes als auch der „Aussalzeffekt“ für die Erhöhung der Extraktionsausbeute der Phenole genutzt werden. Während die Erniedrigung des pH-Wertes nur eine geringe Steigerung der extrahierten Analytmengen bewirkte, führte das Sättigen der wässrigen Analytlösung mit Natriumchlorid für die Verbindungen 2-Chlorphenol, Phenol und 2-Methylphenol zu einer deutlichen Zunahme der Extraktionsausbeuten. Ein Vergleich verschiedener Salzkonzentrationen zeigte dabei, daß die Zugabe von NaCl bis zur Sättigungsgrenze sinnvoll war, da so gegenüber der geringeren Salzkonzentration von 40 g/l eine zusätzliche Erhöhung der extrahierten Analytmengen erzielt wurde.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Arbeiten von Böddeker *et al.* (1990). Sie wiesen eine steigende Pervaporationsrate von Phenol mit zunehmender Salzkonzentration in der wässrigen Lösung nach und zeigten, daß die Phenolpervaporation erst bei einem pH-Wert über 10 infolge der Bildung von Phenolaten signifikant verringert wurde.

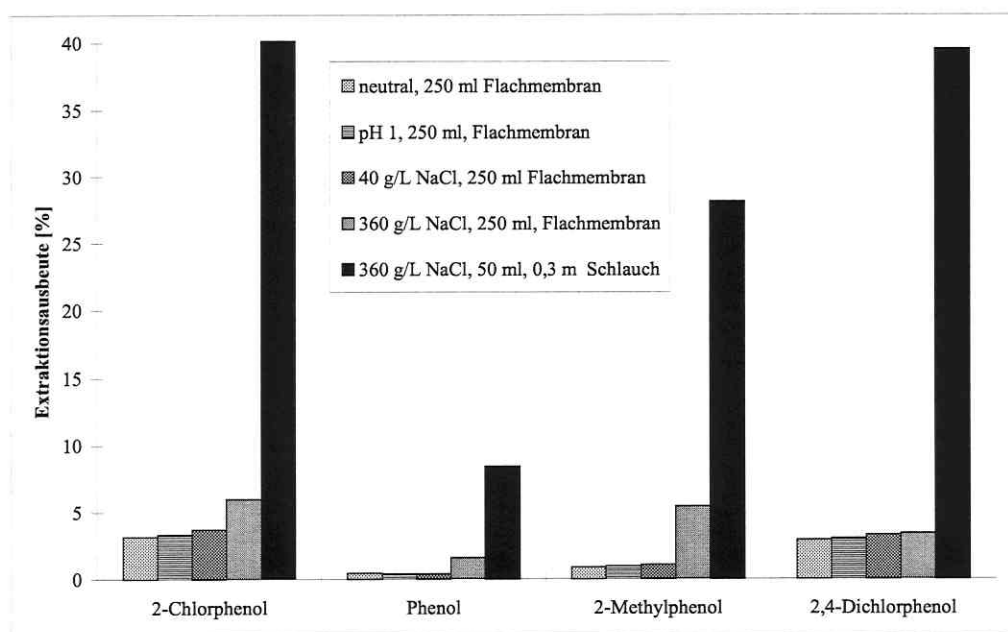


Abb. 4.24: Einfluß von Matrixkomponenten auf die Membranextraktion von Phenolen mit 0,125 mm Silikonmembran und 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (20 µg/l je Phenol, 40 µg/l 2,4-Dichlorphenol, 100 ml/min N₂, 70 °C, 1250 Upm)

Unter den optimierten Randbedingungen (70 °C, 360 g/l NaCl) wurde zusätzlich die direkte Silikonhohlfaser-Extraktion mit der Flachmembran-Extraktion verglichen (Abb. 4.24). Obwohl dabei für die Hohlfaser-Extraktion nur ein Fünftel des Probevolumens (50 ml), also auch nur ein Fünftel der absolut extrahierbaren Analytmenge, eingesetzt wurde, überstiegen die absoluten Peakflächen nach der Schlauchmembran-Extraktion die der Flachmembran-Extraktion. Mit der Silikonhohlfaser wurden dabei die 5-12-fachen Extraktionsausbeuten erzielt, so daß sie für die Extraktion von Phenolen der Flachmembran eindeutig vorzuziehen ist.

4.2.3.5 Leistungsparameter der Phenolextraktion mit der Silikonhohlfaser

Die Leistungsparameter der Phenolextraktion mit der Silikonhohlfaser wurden unter den optimierten Extraktionsbedingungen (70 °C, 360 g/l NaCl) bestimmt und sind in Tab. 4.17 zusammengefaßt. Die Nachweisgrenzen lagen mit 0,05 - 0,5 µg/l in einem ähnlichen Bereich wie die der höher chlorierten Benzole, aber deutlich über denen der leichtflüchtigen Verbindungen (0,002 - 0,01 µg/l). Der lineare Bereich umfasste für die Phenole eine Größenordnung und war bei Konzentrationen unter 0,5 µg/l durch Memory-Effekte begrenzt. Bei Konzentrationen über 20 bzw. 50 µg/l war keine lineare Zunahme der Peakflächen mehr gegeben, obwohl die Kapazitätsgrenze des MSD noch nicht erreicht war. Die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden reichten für eine zuverlässige quantitative Bestimmung der Verbindungen 2-Chlorphenol und 2,4-Dichlorphenol nicht mehr aus. Die Bestimmungsgrenzen der Phenole

lagen zwischen 1 - 5 µg/l; damit ist ein Nachweis nach den Vorgaben der deutschen Trinkwasserverordnung (0,5 µg/l Phenol) nicht mehr möglich. Die Membranextraktion der Phenole war allerdings gut reproduzierbar, die relative Standardabweichung variierte zwischen 4,4 - 10,4 %.

Tab. 4.17: Linearbereich, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Kopplung Membranextraktion - Thermodesorption / GC-MS unter optimierten Bedingungen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 50 ml Wasserprobe, direkte Extraktion, 100 ml/min N₂, 70 °C, 360 g/l NaCl, 1250 Upm, Extraktionszeit 30 Minuten)

Verbindung	Nachweisgrenze [µg/l]	Linearer Bereich [µg/l]	Korr.koeff. für linearen Bereich	Reproduzierbarkeit mit ISTD [% RSD] (n = 6) ^{a)}
2-Chlorphenol	0,05	1 - 20	0,9568	4,4
Phenol	0,5	5 - 50	0,9958	8,1
2-Methylphenol	0,1	1 - 20	0,9962	10,4
2,4-Dichlorphenol	0,1	1 - 20	0,9844	5,2
4-Chlorphenol	0,5	1 - 50	0,9928	8,2

^{a)} Extraktion von 10 µg/l je Phenol

Unter den optimierten Bedingungen wurden für 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol und 2-Methylphenol hohe Extraktionsausbeuten von 31,9 - 49,5 % erhalten, während nur rund 10 % des dotierten Phenols und 4-Chlorphenols extrahiert wurden (**Tab. 4.18**). Die Extraktionsausbeuten können mit der Wasserlöslichkeit und dem Dampfdruck der Substanzen korreliert werden (**Tab. A1** im Anhang). Die Memory-Effekte in der Schlauchmembran waren für die Substanzen Phenol und 4-Chlorphenol am höchsten. Sie konnten durch das zusätzliche Waschen der Hohlfaser mit Methanol effektiver beseitigt werden, als allein durch das Spülen mit Luft. Für Phenol wurden jedoch auch nach der Reinigung mit Methanol noch 3,4 % und im Falle des 4-Chlorphenols 2 % der ursprünglich dotierten Analytmenge gefunden. Dies dürfte daran liegen, daß bei der Membranextraktion der Phenole zu den in der Hohlfaser verbliebenen Substanzresten noch Memory-Effekte auf dem Glasverdampferrohr infolge unvollständiger Thermodesorption (siehe **4.2.3.1**) hinzukommen. Aus den Ergebnissen der Tabellen **4.17** und **4.18** muß also gefolgert werden, daß die Membranextraktion für eine quantitative Bestimmung von Phenolen im Spurenbereich aufgrund eines zu kleinen Linearbereiches, zu schlechter Bestimmungsgrenzen und zu großer Memory-Effekten keine geeignete Probenvorbereitung mehr darstellt. Eine weitere Limitierung der Methode wurde bei dem Versuch der Extraktion von Phenolen aus den unter **4.2.1.8** analysierten Grundwasserproben festgestellt. Die in den Grundwässern vorliegenden hohen Chlorbenzol-Gehalte (bis zu 30 mg/l) hatten eine so hohe Beladung der Thermodesorptionsröhrchen mit dieser Substanz zur Folge, daß der nach der Extraktion dotierte interne Standard Perchlorethen überhaupt nicht mehr vom dem Adsorbens zurückgehalten wurde. Die Phenole konnten in den Proben zwar nachgewiesen werden, es ist jedoch anzunehmen, daß ihre Anreicherung ebenfalls durch die hohen Chlorbenzol-Gehalte beeinflusst wurde. Die ermittelten Phenol-Gehalte wichen von den mit Hilfe der SPME ermittelten stark ab (Ergebnisse nicht angegeben). Bei der

Anreicherung von in sehr unterschiedlichen Konzentrationsbereichen vorliegenden Substanzen können bei der Kombination Membranextraktion - Thermodesorption also Verdrängungseffekte auf dem Adsorbens auftreten und die Anreicherung von Spurenkomponenten verringern.

Tab. 4.18: Extraktionsausbeuten und Memory-Effekte der Silikonhohlfaser-Extraktion von Phenolen (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm, 100 ml/min N₂, 70 °C, 360 g/l NaCl, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

Verbindung	Extraktionsausbeute [%] ^{a)}	Memory nach 30 min Spülen mit Luftstrom [%] ^{b)}	Memory nach Waschen mit Methanol [%] ^{c)}
2-Chlorphenol	46	0,4	0,3
Phenol	9,9	2,2	3,4
2-Methylphenol	31,9	0,6	0,4
2,4-Dichlorphenol	49,5	3,4	0,6
4-Chlorphenol	12,5	5,9	2

^{a)} Extraktion von 20 µg/l je Komponente; ^{b,c)} Memory nach Exposition von 20 µg/l je Komponente und 30minütigem Spülen der Hohlfaser mit 1 Liter Luft/min; ^{c)} Hohlfaser zusätzlich mit Methanol gewaschen

4.2.4 Schlußfolgerungen

Die in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS durchgeführten Membranextraktionsversuche hatten das Ziel, den Anwendungsbereich der Membranextraktion abzustecken, wenn als Transportmedium ein Gasstrom und zur Anreicherung der extrahierten Verbindungen Thermodesorptionsröhrchen eingesetzt werden. Für unpolare leichtflüchtige Verbindungen mit Siedepunkten bis etwa 220 °C konnte das Verfahren sowohl für qualitative Übersichtsanalysen als auch für zuverlässige quantitative Bestimmungen erfolgreich eingesetzt werden. Durch Erhöhung der Extraktionstemperatur auf 80 °C und Sättigen der wässrigen VOC-Lösung mit Natriumchlorid konnten nach 30-minütiger Anreicherung aus 50 ml Probe Nachweisgrenzen von 2 - 10 ng/l erzielt werden. Damit liegt die Sensitivität der Kombination Hohlfaser-Extraktion-Thermodesorption / GC-MS in einem ähnlichen Bereich wie die der SPME oder der Purge-and-Trap-Methode mit massenspektrometrischer Detektion. Mit der SPME und GC-MS wurden beispielsweise für die Anreicherung substituiertes Benzol aus Wasser Nachweisgrenzen von 1 - 10 ng/l bestimmt (Mangani und Cenciarini, 1995). Potter und Pawliszyn (1992) gaben für die Analytik von BTEX in Grundwasser mit SPME / GC-ITD Nachweisgrenzen von 30 - 80 ng/l an. Auch mit der Purge-and-Trap-Methode ist der Nachweis von VOC in Wasser im niedrigen ng/l-Bereich möglich (Ashley *et al.*, 1992). Bei Verwendung des gleichen massenspektrometrischen Detektors und identischer GC-Bedingungen müßte die Membranextraktion empfindlicher sein als die SPME, da die Membranextraktion eine Nicht-Gleichgewichts-Methode darstellt. Während mit der SPME nur der Prozentsatz des Analyten aus der Probe extrahiert werden kann, der nach der Gleichgewichtseinstellung auf der Faser angereichert wurde, kann mit der Membranextraktion - wie mit Purge-and-Trap- durch Temperaturerhöhung, Aussalzen und Verlängerung der Anreicherungszeit eine nahezu vollständige Extraktion der Wasserprobe er-

reicht werden. Im Gegensatz zu der Purge-and-Trap-Methode können mit der Membranextraktion auch schäumende oder partikelhaltige Proben ohne Vorbehandlung analysiert werden. Die Purge-and-Trap-Technik macht hier den Zusatz von Entschäumern notwendig, wohingegen Partikel oder kolloidale Bestandteile die gasführende Fritte blockieren können und aus diesem Grund durch eine Vorfiltration der Probe entfernt werden müssen. Hierbei sind Analytverluste nicht auszuschließen. Der Zeitaufwand für die Kombination Membranextraktion - Anreicherung auf einem externen Adsorptionsrohr und dessen Analytik mit Thermodesorption / GC-MS beträgt bei 30-minütiger Extraktion ca. eine Stunde pro Probe und entspricht damit in etwa der Zeit, die auch für die Verwendung von SPME oder Purge-and-Trap als Probenvorbereitung benötigt wird. Mit Hilfe eines automatischen Probegebers, der mehrere Thermodesorptionsröhrchen nacheinander bearbeiten kann, ließe sich der Probendurchsatz erhöhen, könnte jedoch auch dann noch nicht mit der Autosampler-betriebenen SPME konkurrieren. Die Kopplung Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS könnte für Labore interessant sein, die hauptsächlich Luftanalytik betreiben und in geringerem Umfang auch an der sensitiven VOC-Bestimmung in flüssigen Proben interessiert sind, aber über keine Purge-and-Trap-Apparatur verfügen. Auch für die Vor-Ort-Probenahme von VOC aus flüssigen Proben kann die Methode eingesetzt werden, wenn der hier verwendete Stickstoffstrom durch einen von einer tragbaren Pumpe generierten Luftstrom ersetzt wird. Die so beladenen Adsorptionsröhrchen könnten anschließend – wie auch in der Luftanalytik üblich – im Labor analysiert werden.

Durch Erhöhung der Extraktionstemperatur wurden in der Reihe der Chlorbenzole gute Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten vom Monochlor- bis zu den Tetrachlorbenzolen erzielt. Die dabei mit Zunahme des Chlorierungsgrades immer stärker auftretenden Memory-Effekte machten für die Tetrachlorbenzole allerdings bereits eine Reinigung der Hohl-faser mit Lösemittel erforderlich. Somit war ein wesentlicher Vorteil der Membranextraktion - die lösemittelfreie Probenvorbereitung - nicht mehr gegeben. Bei der Membranextraktion von Phenolen kamen zu den in der Membran verbleibenden Substanzresten noch Memory-Effekte auf dem Glasverdampferrohr der Thermodesorption hinzu. Die Memory-Effekte begrenzten den Linearbereich der Methode und führten zum Teil zu einer unbefriedigenden Korrelation der Kalibriergeraden. Somit erscheint die Membranextraktion mit nachfolgender Thermodesorption als Anreicherungstechnik für semivolatile Verbindungen mit Siedepunkten von über 250 °C oder polarere Substanzen nicht mehr geeignet. Für quantitative Bestimmungen im Bereich der Nachweisgrenze sollte die Methode auf die Analytik von leichtflüchtigen, unpolaren Verbindungen beschränkt bleiben. Für ein qualitatives Screening ist sie jedoch auch im Bereich von polaren mittelflüchtigen Komponenten einsetzbar. Eine Möglichkeit der Eliminierung von Memory-Effekten wäre der Austausch der Hohl-faser nach jeder Extraktion. Da eine 30 cm lange Silikonhohl-faser der verwendeten Dimensionen jedoch ca. 3 DM kostet, wäre dies im Vergleich zu anderen Techniken, wie z.B. der SPME, nicht wirtschaftlich.

4.3 Kopplung der membrangesteuerten Lösemittlextraktion mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD

Der membrangesteuerten Lösemittlextraktion liegt eine miniaturisierte Flüssig-Flüssig-Extraktion zugrunde, mit der Besonderheit, daß hier wässrige und organische Phase durch eine Polymermembran getrennt sind. Die Analyte lösen sich während der Extraktion in dem Membranmaterial, passieren es, und reichern sich in einer geringen Menge organischen Lösemittels an. In der für diese Arbeit konstruierten Extraktionszelle (Abb. 3.6) können jeweils 10 ml wässrige Probe durch eine Flachmembran hindurch in maximal 1 ml Lösemittel extrahiert werden. Die Anreicherung der Analyte wird dabei zum einen durch das im Verhältnis zur Probe geringere Lösemittelvolumen und zum anderen durch die Verwendung der Large-Volume-Injektion als Probenaufgabe der nachfolgenden GC-Analytik erzielt. Die hydrophobe Polymermembran gewährleistet die Phasentrennung, so daß die verwendete Lösemittelmenge nach der Extraktion fast quantitativ wiedergewonnen werden kann, was innerhalb einer konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktion mit nur 1 ml Lösemittel nicht ohne weiteres möglich wäre. Ein weiterer entscheidender Vorteil der membrangesteuerten Lösemittlextraktion liegt in der problemlosen Handhabung stark matrixhaltiger Proben. Die Trennung der Phasen durch die Membran verhindert die Bildung von Emulsionen und hält makromolekulare Bestandteile sowie Partikel zurück. Als Modellsubstanzen für die Etablierung der Methode wurden in dieser Arbeit die Chlorbenzole vom Tri- bis zum Hexachlorbenzol sowie die Isomere des HCH ausgewählt. Die Optimierung der Extraktionsparameter erfolgte mit dotierten wässrigen Proben. Anschließend wurde die membrangesteuerte Lösemittlextraktion für die Analyse von stark kontaminierten Grundwasserproben eingesetzt und die ermittelten Gehalte mit denen einer konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktion verglichen. Abschließend wurde die Eignung der Methode am Beispiel von Urin und H-Mich für die Analytik von komplexeren Matrices erprobt.

4.3.1 Kalibrierung Large-Volume-Injektion / GC-ECD

Zur Überprüfung der Meßmethoden von Large-Volume-Injektion und GC-ECD sowie zur Berechnung von Extraktionssausbeuten wurde eine Kalibrierreihe in Heptan als Lösemittel erstellt. Als Injektionsvolumen wurde - wie auch für die Analytik der meisten Extrakte - 100 µl gewählt. Im Verlauf der Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Trennsäulen gearbeitet (siehe auch 3.3.3 Tab. 3.8). Da die chromatographische Trennung von Hexachlorbenzol und β -HCH mit der anfangs verwendeten CP SIL 5 CB-Trennsäule (100 % Poly(dimethylsiloxan)) nicht möglich war, wurde diese Säule später durch eine SPB 5 (Poly(5 % diphenyl / 95% dimethylsiloxan)) ersetzt, von der beide Substanzen basisliniengetrent eluierten. In Tab. 4.19 sind die Nachweisgrenzen und der Linearbereich für eine Injektion von 100 µl unter Verwendung der CP SIL 5 CB-Trennsäule aufgeführt.

Tab. 4.19: Kalibrierung der Large-Volume-Injektion / GC-ECD von Chlorbenzolen und HCH nach Injektion von 100 µl Standardlösung in Heptan (Meßparameter siehe Tab. 3.8)

Verbindung	Nachweisgrenze [pg/µl]	Linearer Bereich [pg/µl]	Korrelations- koeffizient für linearen Bereich
1,2,4-Trichlorbenzol	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9996
1,2,3-Trichlorbenzol	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9999
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9998
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9999
Pentachlorbenzol	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9993
α-HCH	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9966
Hexachlorbenzol	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9990
γ-HCH	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9967
δ-HCH	0,1 = 10 pg absolut	1 - 100	0,9969

Da bei der Large-Volume-Injektion der in Heptan verdünnten Standards keine Blindwerte auftraten, wurde als Nachweisgrenze die Peakhöhe definiert, die das Rauschen der chromatographischen Basislinie um das Dreifache überstieg. Die Chromatogramme nach Large-Volume-Injektion wiesen im Vergleich zu einer herkömmlichen 1-µl-Injektion vor allem bei hohen Retentionszeiten einen höheren Untergrund und eine größere Anzahl von Störpeaks auf. Da dies vor allem die Detektion des Penta- und Hexachlorbenzols sowie der HCH beeinflusste, ergaben sich für diese Substanzen trotz der mit Zunahme des Chlorierungsgrades ansteigenden Empfindlichkeit des ECD keine besseren Nachweisgrenzen als für die Tri- und Tetrachlorbenzole. Die Kalibriergeraden wiesen hohe Korrelationskoeffizienten ($r^2 > 0,99$) auf. Die Methode konnte ohne weitere Veränderungen auch für die Injektion größerer Lösemittelvolumina bis 400 µl verwendet werden.

4.3.2 Vergleich verschiedener Membranen und Membrandicken

Die membrangesteuerte Lösemittel-Extraktion wurde wie unter 3.3.4 beschrieben durchgeführt, indem 10 ml wässrige Probe durch eine Flachmembran hindurch in 800 µl Heptan extrahiert wurden. Das Extraktionsgefäß wurde dazu horizontal liegend bei 200 Upm geschüttelt und der Extrakt mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein Autosampler-Vial überführt. Das unpolare Lösemittel Heptan wurde wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit ausgewählt, außerdem war es noch ausreichend flüchtig, um bei der Large-Volume-Injektion problemlos über den Split-Ausgang abgeführt werden zu können. Die innerhalb der bisherigen Experimente zur Membranextraktion verwendete homogene Silikonmembran war für die membrangesteuerte Lösemittelextraktion nicht geeignet, da sie bei Kontakt mit organischen Lösemitteln stark anschwell, den Deckel der Extraktionsgefäßes völlig ausfüllte und somit ein Entnehmen des Extraktes unmöglich machte. Zu Beginn der Untersuchungen zur membrangesteuerten Lösemittelextraktion

wurden zunächst zwei poröse Membranen aus Polypropylen (92,5 µm Dicke, 0,2 µm Poren, Akzo Nobel) und eine poröse PTFE-Filtermembran (TE 35, 60 µm, 0,2 µm Poren, Schleicher & Schuell) getestet. Die PTFE-Membran TE 35 wurde innerhalb zahlreicher Arbeiten zur Supported-liquid-membrane-Extraktion als Träger des organischen Lösemittelfilms eingesetzt (Jönsson und Mathiasson, 1999 a und b). Die Chromatogramme der mit beiden porösen Membranen erhaltenen Extrakte wiesen einen sehr hohen Untergrund auf. Bei den Retentionszeiten des Penta- und Hexachlorbenzols sowie der HCH trat eine Vielzahl von Peaks auf, so daß keine Zuordnung der Substanzen möglich war. Eventuell könnte dieser Effekt auf Spuren von Wasser in den Extrakten zurückzuführen sein, das infolge des intensiven Schüttelns des Extraktionsgefäßes die Poren der Membran passieren konnte. Im weiteren Verlauf erwies sich unporöses LDPE als ein mechanisch und gegen Lösemittel stabiles Material, das eine vollständige Phasentrennung gewährleisten konnte und die Analyte selektiv passieren ließ. Von den über die Firma Goodfellow vertriebenen LDPE-Membranen wurden verschiedene Stärken verglichen. Wie Abb. 4.25 zeigt, hatte die Dicke der LDPE-Membran auf die Extraktionsausbeuten der Tri- und Tetrachlorbenzole keinen signifikanten Einfluß. Für Penta- und Hexachlorbenzol zeichnete sich ein Optimum der Membrandicke bei 50 µm ab. Für die HCH war beim Übergang von einer 15 µm dicken zu der 50 µm dicken Membran ebenfalls eine deutliche Zunahme der extrahierten Substanzmengen zu beobachten. Dies könnte daran liegen, daß sich die Substanzen in dem dickeren Film des unpolaren LDPE stärker anreichern können, bevor sie in die Heptanphase übergehen. Eine weitere Steigerung der Membrandicke auf 125 und 200 µm bewirkte jedoch eine starke Abnahme der Extraktionsausbeuten der HCH. Offensichtlich konnten die voluminösen HCH aufgrund sterischer Hinderung den dickeren Polymerfilm zunehmend schlechter passieren.

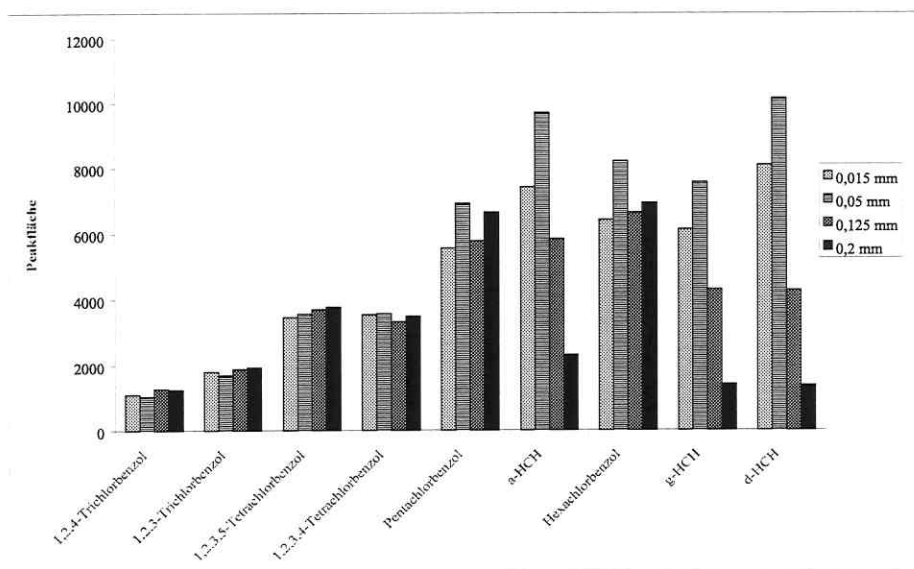


Abb. 4.25: Vergleich verschiedener Dicken von LDPE-Membranen für die membrangesteuerte Lösemittel-extraktion von 1 µg/l je Komponente aus 10 ml Wasser in 800 µl Heptan (200 Upm, Extraktionszeit 1 h, Injektionsvolumen 100 µl)

Aufgrund dieses Ergebnisses wurden alle weiteren Extraktionen mit der 50 µm dicken LDPE-Membran durchgeführt.

4.3.3 Einfluß der Extraktionszeit

Für die Optimierung der Extraktionszeit der membrangesteuerten Lösemittlextraktion wurden jeweils 10 ml Wasser mit 10 ng je Modellsubstanz dotiert und unterschiedlich lange auf dem Horizontalschüttler durch die 50 µm dicke LDPE-Membran mit jeweils 800 µl Heptan extrahiert. Ein Aliquot von 100 µl der Extrakte wurde anschließend mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD analysiert. **Abb. 4.26** zeigt einen Anstieg der Peakflächen der extrahierten Substanzen mit Verlängerung der Extraktionszeit von 10 Minuten bis zu 5 Stunden, wobei dieser Anstieg zwischen 10 und 60 Minuten am deutlichsten war und bei weiterer Steigerung der Extraktionszeit auf 3 und 5 Stunden langsam abflachte. Eine noch längere Extraktion von 20 Stunden ergab im Vergleich zu der 5-Stunden-Extraktion keine weitere Zunahme der Peakflächen. Der Einfluß der Extraktionszeit auf die Extraktionsausbeuten war für die HCH am größten. Während für die Tri- und Tetrachlorbenzole nach der fünfstündigen Extraktion im Vergleich zu der 10-Minuten-Extraktion nur um Faktor 1,6 - 1,8 größere Peakflächen erhalten wurden, betrug die Steigerung für Penta- und Hexachlorbenzol Faktor 2,3 und für die HCH Faktor 4,2 (α-HCH) bis 5,7 (δ-HCH).

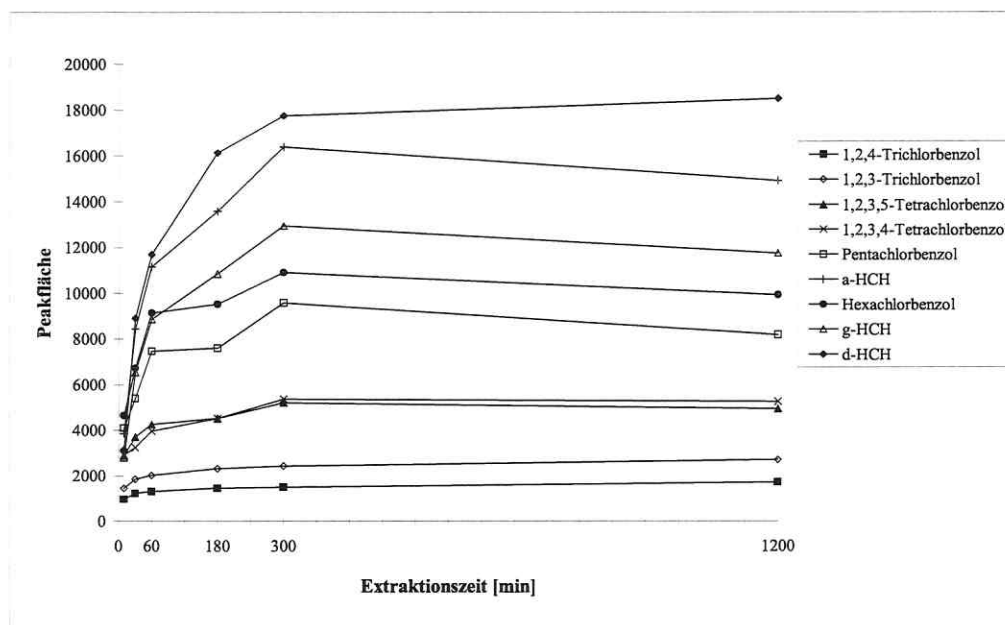


Abb. 4.26: Einfluß der Extraktionszeit auf die membrangesteuerte Lösemittlextraktion von 1 µg/l je Komponente aus 10 ml Wasser in 800 µl Heptan (50 µm LDPE-Membran, 200 Upm, Injektionsvolumen 100 µl)

Offensichtlich sind also die niedriger chlorierten Moleküle aufgrund ihrer geringeren Größe in der Lage, schneller durch die LDPE-Membran zu permieren als die höher chlorierten Substanzen. Für die HCH dürfte zusätzlich noch eine sterische Hinderung hinzukommen, da die HCH nicht wie die Aromaten planar sind, sondern eine im Vergleich dazu voluminösere Sesselkonformation haben. Eine Korrelation zwischen der Permeationsgeschwindigkeit und der Wasserlöslichkeit oder den Oktanol / Wasser-Verteilungskoeffizienten (**Tab. A 2** im Anhang) konnte nicht hergestellt werden.

Bei der Berechnung der Extraktionsausbeuten für diesen Versuch, auf die bei der Beschreibung der Leistungsparameter noch näher eingegangen wird, fiel auf, daß sie vor allem für die höher chlorierten Substanzen bei Extraktionszeiten über 3 Stunden häufig über 100 % lagen. Es ist also nicht auszuschließen, daß bei sehr langen Extraktionszeiten Verdunstungsverluste an Heptan infolge leichter Undichtigkeiten des Extraktionsgefäßes auftreten. Das dadurch abnehmende Volumen an Extraktionsmittel führt zu einer weiteren Aufkonzentrierung der Analyte und könnte zu dem Anstieg der Kurven in **Abb. 4.26** beigetragen haben. Um einen Kompromiß zwischen einer möglichst vollständigen Extraktion und einem hohen Probendurchsatz zu schließen, wurde für alle folgenden Extraktionen eine Anreicherungszeit von einer Stunde gewählt.

4.3.4 Leistungsparameter

Die Leistungsparameter der membrangesteuerten Lösemittlextraktion wurden für eine Extraktionszeit von einer Stunde unter Verwendung der 50 µm dicken LDPE-Membran mit nachfolgender Injektion von 100 µl des Heptan-Extraktes ermittelt. Linearbereich und Nachweisgrenzen wurden zusätzlich für eine 400 µl-Injektion bestimmt.

4.3.4.1 Linearbereich und Nachweisgrenzen

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte, wie unter 3.3.4.1 beschrieben, nach dem 3 σ -Kriterium. Bei den Substanzen, bei deren Retentionszeit nach Extraktion von undotiertem Wasser keine Blindwerte auftraten, wurde das dreifache Rauschen der Basislinie als Nachweisgrenze definiert. Die Erstellung der Kalibrierung erfolgte unter Verwendung von 2,4,5-Trichlortoluol als internem Standard. Diese Verbindung wurde jeder Kalibrierlösung - und für quantitative Bestimmungen auch den wässrigen Proben - in einer Konzentration von 2,5 µg/l zugesetzt.

Die Nachweisgrenzen der membrangesteuerten Lösemittlextraktion von 10 ml wässriger Probe variierten bei Injektion von 100 µl des Heptan-Extraktes zwischen 10 und 25 ng/l und konnten durch Erhöhung des Injektionsvolumen auf 400 µl auf 2 - 5 ng/l je Substanz gesenkt werden (**Tab. 4.20**). Damit ist der Nachweis der Modellsubstanzen mit dieser Methode nach den Vorgaben der deutschen Trinkwasserverordnung (0,1 µg/l je Pestizid-Einzelverbindung) und nach den Trinkwasserleitwerten der WHO (1 µg/l Hexachlorbenzol; 2 µg/l Lindan; 20 µg/l Trichlorbenzole gesamt) ohne weiteres möglich. Die Kalibriergeraden wiesen sowohl für die 100 µl- als auch für die 400 µl-Injektion hohe Korrelationskoeffizienten

($r^2 > 0,99$) auf. Einige Kalibriergeraden der 100 μl -Injektion sind beispielhaft in **Abb. A 12** im Anhang dargestellt.

Tab. 4.20: Linearbereich und Nachweisgrenzen der membrangesteuerten Lösemittlextraktion für Injektion von 100 und 400 μl Extrakt (0,05 mm LDPE-Membran, 10 ml wässrige Probe, 800 μl Heptan, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm Horizontalschüttler)

Verbindungen	100 μl -Injektion			400 μl -Injektion		
	Nachweisgrenze [ng/l]	Linearbereich [$\mu\text{g/l}$]	Korr.koeff. für linearen Bereich	Nachweisgrenze [ng/l]	Linearbereich [$\mu\text{g/l}$]	Korr.koeff. für linearen Bereich
1,2,4-Trichlorbenzol	10	0,01 - 25	0,9990	2	0,01 - 20	0,9999
1,2,3-Trichlorbenzol	10	0,01 - 25	0,9952	5	0,01 - 20	0,9999
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	10	0,01 - 25	0,9955	2	0,01 - 20	0,9999
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	10	0,01 - 25	0,9985	5	0,01 - 20	0,9979
Pentachlorbenzol	10	0,01 - 25	0,9979	2	0,01 - 20	0,9915
α -HCH	10	0,01 - 10	0,9998	2	0,01 - 5	0,9999
Hexachlorbenzol	10	0,01 - 10	0,9954	2	0,01 - 20	0,9952
β -HCH	10	0,01 - 10	0,9996	2	0,01 - 5	0,9984
γ -HCH	10	0,01 - 10	0,9998	2	0,01 - 5	0,9999
δ -HCH	25	0,05 - 10	0,9991	5	0,01 - 5	0,9915

4.3.4.2 Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte und Reproduzierbarkeit

Die membrangesteuerte Lösemittlextraktion war gut reproduzierbar. Dies zeigte der Vergleich sechs unabhängiger Extraktionen einer wässrigen Lösung der Modellsubstanzen mit 1 $\mu\text{g/l}$ je Komponente. Die nach Injektion von 100 μl der sechs Extrakte erhaltenen Peakflächen hatten eine relative Standardabweichung von 2,3 - 13,3 %. Der Extrakt wurde dabei wie bereits beschrieben, nicht auf ein definiertes Endvolumen aufgefüllt, sondern lediglich mit einer Pasteurpipette in ein Autosampler-Vial überführt. Damit kann das Verfahren als eine zuverlässige und empfindliche Bestimmungsmethode für Chlororganika in Wasser angesehen werden, das zudem mit geringen Probe- und Lösemittelmengen auskommt. Die Extraktionsausbeuten der membrangesteuerten Lösemittlextraktion wurden zunächst mit Hilfe der unter 4.3.1 erstellten Kalibrierung der Large-Volume-Injektion berechnet. Die Substanzgehalte der Extrakte wurde über diese Kalibrierung bestimmt und auf die eingesetzten 800 μl Heptan als Extraktvolumen bezogen. Bei diesem Vorgehen wurden für die meisten Versuche Extraktionsausbeuten von über 100 %, in einigen Fällen sogar bis zu 160 % bestimmt. Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß es -

vor allem bei Extraktionszeiten von über einer Stunde- zu Verdunstungsverlusten an Heptan durch Undichtigkeiten des Extraktionsgefäßes vor allem im Bereich des Teflonstopfens im Deckel kommt. Dies konnte auch die Einbeziehung des internen Standards nicht ausgleichen. Um zu einer realistischeren Berechnung der Extraktionsausbeuten zu gelangen, wurde in einer Dreifachbestimmung ermittelt, welches Volumen an Heptan nach der einstündigen Extraktion aus dem Deckel des Extraktionsgefäßes wiedergewonnen werden kann. Dieses mittlere Heptanvolumen wurde zu 680 µl bestimmt. Folglich gehen etwa 120 µl der eingesetzten 800 µl Heptan durch Adsorption und Verdunstung verloren. Als 100 %-Wert für die Berechnung der Extraktionsausbeuten wurden jetzt dreimal 10 ng je Substanz auf je 680 µl Heptan dotiert, 100 µl davon mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD analysiert und der Mittelwerte der so erhaltenen Peakflächen gebildet. Die Extraktionsausbeuten von 10 ng je Substanz aus 10 ml Wasser (= 1 µg/l) wurden anschließend in Bezug zu diesem 100 %-Wert berechnet. Die in **Tab. 4.21** aufgeführten Extraktionsausbeuten stellen die nach diesem Verfahren berechneten mittleren Extraktionsausbeuten aus sechs Wasserextraktionen von je 10 ng Modellsubstanz / 10 ml Wasser dar. Die Werte zeigen, daß eine einstündige Extraktion ausreichte, um 80 - 100 % der dotierten Chlororganika durch die LDPE-Membran in Heptan zu extrahieren.

Tab. 4.21: Extraktionsausbeuten, Memory-Effekte und Reproduzierbarkeit der membrangesteuerten Lösemittel-extraktion von je 1 µg/l Modellkomponente aus 10 ml Wasser bei Injektion von 100 µl Extrakt (0,05 mm LDPE, 800 µl Heptan, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm)

Verbindung	Extraktionsausbeute [%] (n = 6)	Memory [%]	Reproduzierbarkeit [% RSD] (n = 6)
1,2,4-Trichlorbenzol	80,7	0	13,3
1,2,3-Trichlorbenzol	82,1	0	11,9
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	83,6	0	11,5
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	81,1	0	11,5
Pentachlorbenzol	89,1	0	9,1
α-HCH	89,3	0	6,0
Hexachlorbenzol	90,4	0	2,3
γ-HCH	92,6	1,3	8,6
δ-HCH	105,4	0	8,2

n.b. = nicht bestimmt

Die Bestimmung von Memory-Effekten erfolgte nach 3.3.4.2. Die Membran wurde zwischen zwei Extraktionen routinemäßig zweimal in einer geringen Menge Hexan gewaschen. Nach dieser Reinigung waren nur für das γ-HCH noch geringe Memory-Effekte von 1,3 % zu verzeichnen, alle anderen Modellsubstanzen waren nach einer zweiten Extraktion von undotiertem Wasser nicht mehr nachweisbar. Die LDPE-Membran kann also nach Behandeln mit Lösemittel problemlos wiederverwendet werden. Sie erwies sich zudem auch als mechanisch ausreichend stabil, um eine große Probenanzahl zu extrahieren.

4.3.5 Einfluß von Matrixkomponenten

Der Einfluß verschiedener Matrixkomponenten auf die membrangesteuerte Lösemittelextraktion wurde überprüft (Abb. 4.27). Das Sättigen der wässrigen Probelösung mit Natriumchlorid hatte, ebenso wie die Erniedrigung des pH-Wertes und der Zusatz von Huminsäure-Na-Salz, nur sehr geringe Auswirkungen auf die durch die LDPE-Membran in Heptan extrahierten Substanzmengen. Da es sich bei den Modellsubstanzen um unpolare schlecht wasserlösliche Moleküle handelte, trat also, wie zu erwarten, kein starker Aussalzeffekt auf. Demgegenüber führte der Zusatz des Detergenz Natriumdodecylsulfat (SDS) vor allem für Penta- und Hexachlorbenzol und die HCH zu einer deutlichen Erhöhung der extrahierten Substanzmengen. Dieser Effekt könnte auf die durch das Detergenz bewirkte Erniedrigung der Oberflächenspannung zurückzuführen sein, so daß infolgedessen die Membran durch die Wasserprobe besser benetzt werden kann.

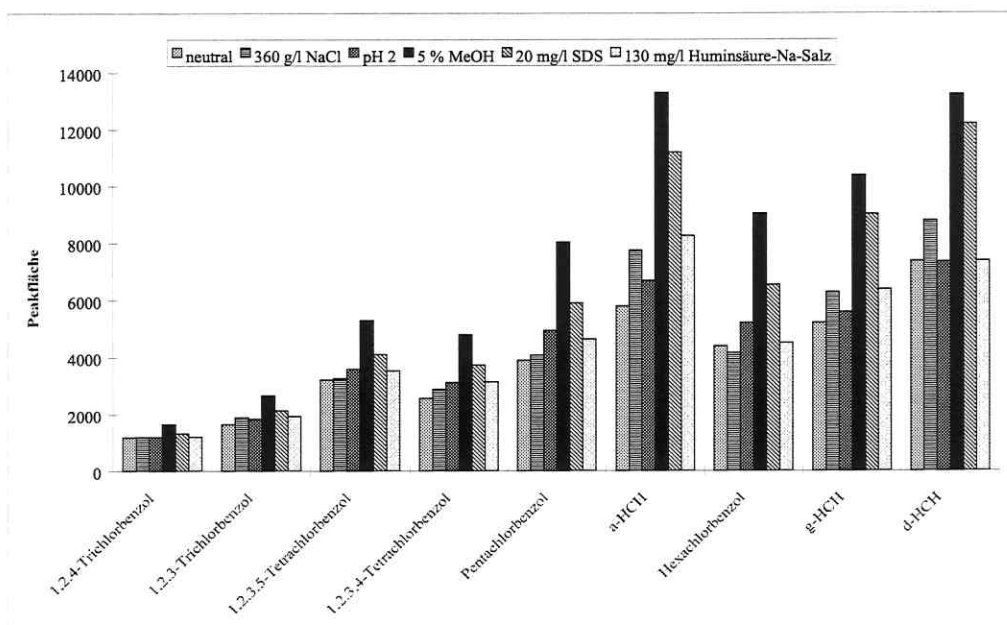


Abb. 4.27: Einfluß von Matrixkomponenten auf die membrangesteuerte Lösemittelextraktion von 1 µg/l je Komponente aus 10 ml Wasser in 800 µl Heptan (0,05 mm LDPE, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm, Injektionsvolumen 100 µl)

Durch Erhöhung des Methanolanteils in Wasser von 0,5 auf 5 Volumenprozent trat für alle untersuchten Komponenten eine deutliche Zunahme der Extraktionsausbeuten auf, wobei sich dies wieder für Penta- und Hexachlorbenzol sowie die HCH am deutlichsten zeigte. Zum einen könnte dies an der Wirkung des Methanols als Lösungsvermittler liegen. Die LDPE-Membran ließ Methanol jedoch nicht, oder nur zu einem geringen Anteil passieren. Bei Verwendung von Methanol als Extraktionsmittel wurde keine signifikante Abnahme des Methanolvolumens infolge einer Passage durch die Membran in die wässrige

Probe beobachtet. Zum anderen kann Methanol vor der Extraktion von wässrigen Proben zugesetzt werden, um Adsorptionseffekte organischer Analyte an den Glasoberflächen der verwendeten Geräte zu vermeiden (Balthussen *et al.*, 1997 b). Eine ähnliche Wirkung könnte der Zusatz von Methanol auch innerhalb der membrangesteuerten Lösemittlextraktion haben und so zu einer vollständigeren Extrahierbarkeit der Analyte beitragen. Für die Quantifizierung in wässrigen Proben sollte deshalb in Kalibrierlösungen und Proben derselbe Methanolgehalt eingestellt werden.

4.3.6 Analytik von Grundwasserproben

Die membrangesteuerte Lösemittlextraktion wurde für die Analytik von drei stark kontaminierten Grundwasserproben eingesetzt. Die Proben stammten aus dem Grundwasser des ehemaligen Tagebaurestloches Grube Antonie, die nordwestlich von Bitterfeld im Industriegebiet Bitterfeld-Wolfen gelegen ist. Von Anfang der 50er Jahre bis 1991 wurde das Tagebaurestloch mit Bauschutt, Aschen, Schlacke, Schlämmen und verschiedenen festen und flüssigen Industrieabfällen der dort ansässigen Chemieindustrie verfüllt. Allein für HCH-Isomere werden die Rückstände auf ca. 70.000 t geschätzt. Unter anderem wurden auch Neutralschlämme, Benzylchloridrückstände, Entfallschwefelsäure mit Toluolderivaten, teerartige Rückstände (Kresiden, Benzylacetat) und verschiedene Destillationsrückstände (aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe) abgelagert. Die Grube Antonie wird im unteren Teil von Grundwasser durchströmt, woraus eine erhebliche Belastung des Wassers resultiert (Sanierungsrahmenkonzept Bitterfeld-Wolfen, 1994). Die Proben hatten eine gelb-braune Farbe und enthielten kolloidale Schwebstoffe.

Sie wurden jeweils 1:1000 mit destilliertem Wasser verdünnt und parallel einer membrangesteuerten Lösemittlextraktion und einer konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktion unterzogen. Vor den Extraktionen wurde jeder verdünnten Probe 2,5 µg/l 2,4,5-Trichlortoluol als interner Standard zugesetzt. Die membrangesteuerte Lösemittlextraktion erfolgte wie die unter 4.3.4.1 beschriebene Kalibrierung mit 10 ml verdünnter Probe durch die 50 µm dicke LDPE-Membran in 800 µl Heptan. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion der verdünnten Grundwasserproben wurde wie unter 3.3.5 beschrieben durch Ausschütteln mit 5 ml Heptan und Einengen der Extrakte auf 800 µl durchgeführt. Für die Quantifizierung der Zielsubstanzen in den LLE-Extrakten wurde mit einer Kalibrierreihe von 0,05 - 10 µg/l je Komponente in je 10 ml Wasser analog verfahren. Die Kalibriergeraden der Flüssig-Flüssig-Extraktion wiesen Korrelationskoeffizienten von 0,9990 - 0,9999 auf. Von allen Extrakten wurden jeweils 100 µl mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD analysiert. Die Gehalte wurden für beide Extraktions- und Kalibriermethoden über interne Standardisierung errechnet (Tab. 4.22).

Für die analysierten Trichlorbenzole und die HCH-Isomere lagen die mit beiden Methoden in den Proben bestimmten Konzentrationen in derselben Größenordnung. Generell wurden mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion allerdings meist niedrigere Gehalte bestimmt als mit der membrangesteuerten Lösemittlextraktion. Die Bestimmung der Tetrachlorbenzole, des Penta- und insbesondere des Hexachlorbenzols zeigte größere Abweichungen zwischen den beiden Extraktionsmethoden. Während im Falle der Te-

trachlorbenzole und des Pentachlorbenzols hierfür die insgesamt niedrigen Gehalte an diesen Substanzen verantwortlich gemacht werden können, lag für das Hexachlorbenzol vermutlich eine Beeinflussung durch die Probenmatrix in Form von koeluerenden Verbindungen vor, so daß die Hexachlorbenzol-Bestimmung nicht sinnvoll ausgewertet werden konnte.

Tab. 4.22: Analytik von Grundwasserproben der Deponie Antonie - Vergleich von membrangesteuerter Lösemittelextraktion (Membran-LLE) und konventioneller Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) (- = nicht nachweisbar)

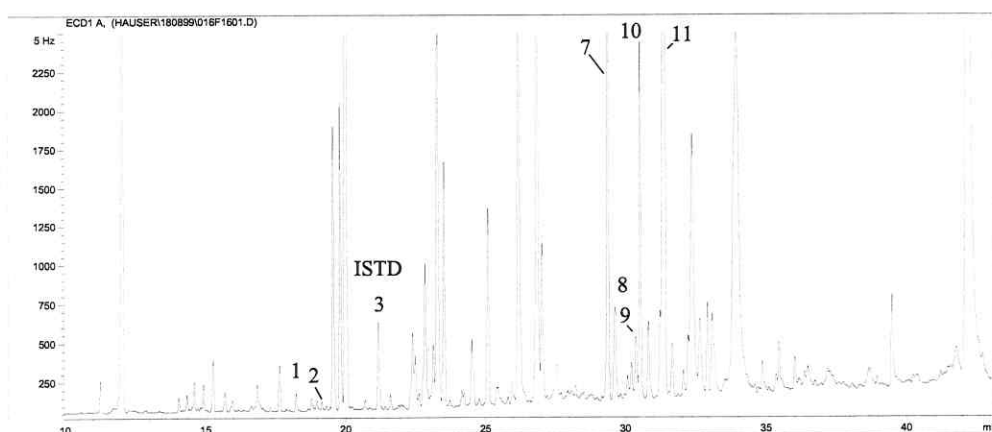
Proben	Antonie BVV 1220 03.09.98		Antonie BVV 122u2 03.09.98		Antonie BVV 1224 03.09.98	
Extraktionsmethode /	Membran- LLE	LLE	Membran- LLE	LLE	Membran- LLE	LLE
Verbindungen	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
1,2,4-Trichlorbenzol	730	560	470	450	180	70
1,2,3-Trichlorbenzol	280	130	230	80	250	-
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	80	-	80	-	200	-
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	-	-	-	-	-	-
Pentachlorbenzol	-	50	-	-	110	60
α-HCH	890	800	1100	990	400	310
β-HCH	150	230	330	240	260	110
γ-HCH	710	590	790	580	370	220
δ-HCH	3540	3000	3810	2340	970	630

Wie **Abb. 4.28** demonstriert, war der Untergrund der ECD-Chromatogramme bei den Flüssig-Flüssig-Extrakten höher als bei den Extrakten der membrangesteuerten Lösemittelextraktion. Offenbar werden durch die LDPE-Membran Matrixbestandteile aus der Probe zurückgehalten, die bei der konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktion mitextrahiert werden, so daß die Membran-LLE-Chromatogramme geringere Matrixinterferenzen aufweisen. Hier zeigt sich, daß die Membran gegenüber der LLE Vorteile bietet. Zudem war die membrangesteuerte Lösemittelextraktion wesentlich einfacher und schneller zu handhaben und bot mit nur einem Extraktionsschritt weniger Fehlerquellen als die vier Schritte (Ausschütteln, Trocknen, Filtrieren, Einengen) der LLE. Durch die Verwendung mehrerer Glasgefäße kann es bei der LLE außerdem schneller zu Adsorptionsverlusten und dem Eintrag von Kontaminationen kommen.

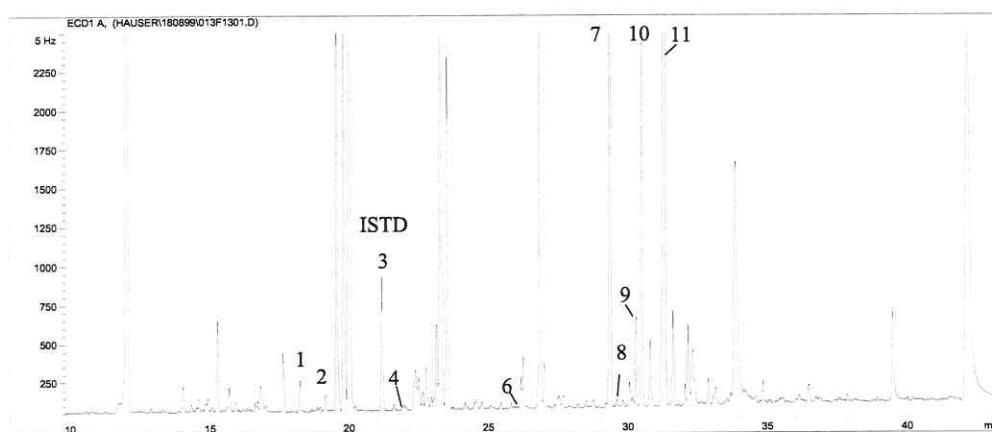
Die Identifikation der Substanzen kann bei der Verwendung eines ECD als Detektor nur über die Retentionszeiten erfolgen. Bei der Analytik von so komplexen Proben, wie den hier untersuchten, wäre die Zuordnung der Peaks mit einem massenselektiven Detektor zuverlässiger, da koeluerende Substanzen besser erkannt und bei der Integration der Peaks ausgeschlossen werden könnten. Ein GC-MS mit einer Large-Volume-Injektion stand jedoch nicht zu Verfügung. Zu den Diskrepanzen der beiden Extraktions-

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

methoden trägt zudem die hohe Verdünnung der Proben bei, die erforderlich war, um den ECD nicht zu überlasten. Dadurch kommt zu den Matrixstörungen noch ein Verdünnungsfehler hinzu. Das Ergebnis der Analyse der Grundwasserproben zeigt jedoch, daß die membrangesteuerte Lösemittlextraktion eine vollständigere Erfassung der Chlororganikabelastung und eine bessere Abtrennung von Matrixbestandteilen ermöglichte als die LLE.



a) Flüssig-Flüssig-Extrakt



b) Extrakt der membrangesteuerten Lösemittlextraktion

Abb. 4.28: Vergleich der Large-Volume-Injektion / GC-ECD-Chromatogramme von durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (a) bzw. membrangesteuerte Lösemittlextraktion (b) gewonnenen Extrakten einer Grundwasserprobe Antonie BVV 122u2 (Probe vor der Extraktion 1:1000 verdünnt, Injektionsvolumen 100 µl Heptanextrakt)
 1 = 1,2,4-Trichlorbenzol; 2 = 1,2,3-Trichlorbenzol; 3 = 2,4,5-Trichlortoluol; 4 = 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol; 6 = Pentachlorbenzol; 7 = α -HCH; 8 = Hexachlorbenzol; 9 = β -HCH; 10 = γ -HCH; 11 = δ -HCH

Um einen näheren Einblick in die über die Modellsubstanzen hinausgehende Belastung der Grundwasserproben sowie das mit der membrangesteuerten Lösemittelextraktion erfaßbare Substanzspektrum zu erhalten, wurde die Grundwasserprobe Antonie BVV 122u2 nach 1:10 Verdünnung erneut parallel mit je 800 µl Heptan, Dichlormethan und Methanol und der LDPE-Membran extrahiert und die Extrakte im Full-Scan-Modus an einem GC-MSD analysiert (Bedingungen siehe 3.3.6). Da das Gerät nicht über eine Vorrichtung zur Large-Volume-Injektion verfügte, betrug das Injektionsvolumen des Extraktes hier nur 1 µl. Das erhaltene Chromatogramm des Heptan-Extraktes zeigt **Abb. 4.29**.

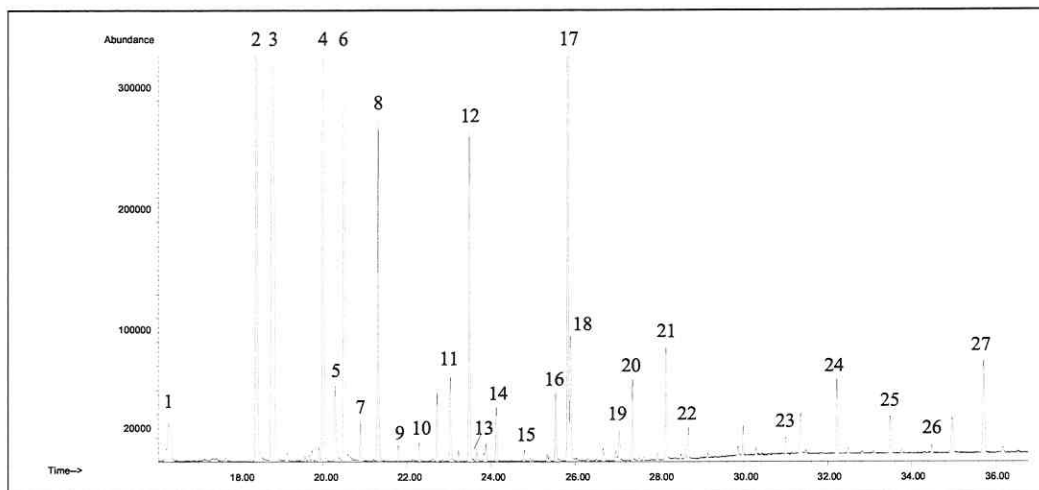


Abb. 4.29: Totalionenchromatogramm des Heptanextraktes der membrangesteuerten Lösemittelextraktion der Grundwasserprobe Antonie BVV 122u2 vom 03.09.98 (Probe 1:10 verdünnt, 0,05 mm LDPE, 800 µl Heptan, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm); nummerierte Peaks sind in **Tab. 4.23** aufgelistet

Tab. 4.23: Liste der in dem Chromatogramm **Abb. 4.29** identifizierten Verbindungen

Nummer	Verbindung	Nummer	Verbindung	Nummer	Verbindung
1	Chlorbenzol	10	Dodecan	19	Dichloranilin
2	Decan	11	Nitrobenzol	20	Dichloranilin
3	Tetrachlorethan	12	Chloranilin	21	Dichlornitrobenzol
4	Pentachlorethan	13	Benzoessäureethylester	22	Dichloranilin
5	Benzaldehyd	14	1,2,4-Trichlorbenzol	23	Chlordinitrobenzol
6	Undecan	15	1,2,3-Trichlorbenzol	24	α-HCH
7	1,4-Dichlorbenzol	16	Chlornitrotoluol	25	γ-HCH (Lindan)
8	1,2-Dichlorbenzol	17	Chlornitrotoluol	26	β-HCH
9	Hexachlorethan	18	Chlornitrotoluol	27	δ-HCH

Der Dichlormethan-Extrakt bot ein weitgehend identisches Bild. Die Zuordnung der Isomere der Chlorbenzole und der HCH erfolgte aufgrund der für die verwendete Gerätekonfiguration und Meßmethode

bekannten Retentionszeiten von Referenzsubstanzen. Das Chromatogramm des Methanolextraktes wies nur wenige charakteristische Peaks auf. Somit war das polare Methanol offenbar für die Anreicherung der in der Grundwasserprobe vorliegenden organischen Substanzen nicht geeignet. Dennoch ist die Möglichkeit der Extraktion wässriger Proben durch die Membran in ein mit Wasser mischbares, polares Lösemitte l insbesondere für die Anreicherung polarer Substanzen vielversprechend. Dazu wäre in erster Linie eine Kombination der membrangesteuerten Lösemittelextraktion mit HPLC interessant. In **Abb. 4.29** wird deutlich, daß mit der membrangesteuerten Lösemittelextraktion die Anreicherung einer Vielzahl von organischen Verbindungen aus Wasser - insbesondere auch von etwas polaren wie den Nitroverbindungen und Anilinen - möglich ist, so daß für diese Technik von einem ebenso breiten Anwendungsspektrum auszugehen ist wie für die konventionelle LLE.

4.3.7 Analytik von Urinproben

Um die Eignung der membrangesteuerten Lösemittelextraktion auch für eine im Verhältnis zu Wasser komplexere Matrix zu überprüfen, wurde sie für die Anreicherung der Modellsubstanzen aus Urin eingesetzt. Zur Ermittlung der Nachweisgrenzen wurden zunächst mehrere Blindwerte durch Extraktion von undotiertem Urin einer als unbelastet anzusehenden erwachsenen Person bestimmt. Die Chromatogramme der Urin-Extrakte wiesen keinen höheren Untergrund oder sonstige Matrixstörungen im Vergleich zu Membranextrakten von destilliertem Wasser auf (siehe auch **Abb. 4.30**). Dementsprechend waren auch die nach dem 3 σ -Kriterium ermittelten Nachweisgrenzen in mit den Modellsubstanzen dotiertem Urin genauso niedrig wie in Wasser. Bei Injektion von 100 μ l Heptanextrakt variierten sie zwischen 10 und 25 ng/l (**Tab. 4.24**).

Tab. 4.24: Nachweisgrenzen der membrangesteuerten Lösemittelextraktion für Chlорbenzole und HCH in dotiertem Urin (10 ml Probe, 0,05 mm LDPE, 800 μ l Heptan, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm, Injektionsvolumen 100 μ l)

Verbindung	Nachweisgrenzen [ng/l]	Verbindung	Nachweisgrenzen [ng/l]
1,2,4-Trichlorbenzol	10	α -HCH	10
1,2,3-Trichlorbenzol	10	Hexachlorbenzol	25
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	10	β -HCH	10
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	10	γ -HCH	25
Pentachlorbenzol	10	δ -HCH	25

Anschließend wurden 12 Morgenurine von Bitterfelder Kindern einer membrangesteuerten Lösemittelextraktion unterzogen. Dabei stammten sechs der Proben von Kindern aus dem Ort Greppin, der in der Hauptwindrichtung der Deponie Antonie liegt. Die anderen sechs Proben waren von Kindern aus dem Ort Roitsch im Südwesten des Industriegebietes Bitterfeld-Wolfen. Da von den Proben jeweils nur 10 - 12 ml

zur Verfügung standen, konnten die Bestimmungen nur einmal durchgeführt werden. Allen Proben wurde 2,4,5-Trichlortoluol als interner Standard in einer Konzentration von 2,5 µg/l zugesetzt, die Kalibrierung erfolgte, wie unter 3.3.4 beschrieben durch die Extraktion einer Verdünnungsreihe wässriger Kalibrierstandards. Die Chromatogramme aller Urinextrakte der Bitterfelder Kinder wiesen im Retentionszeitbereich ab den Tetrachlorbenzolen eine große Anzahl von Peaks und ein sehr hohes Untergrundrauschen auf. In Abb. 4.30 ist das Chromatogramm des Extraktes eines der Kinderurine dem Chromatogramm des Urinextraktes der unbelasteten Kontrollperson gegenübergestellt. Angesichts der Vielzahl der Peaks konnte die Zuordnung zu den Zielsubstanzen in den Kinder-Urinextrakten nur mit einer großen Unsicherheit erfolgen. Es waren bei den Retentionszeiten des 1,2,3,4-Tetrachlorbenzols, Penta- und Hexachlorbenzols sowie des α -, β - und γ -HCH zwar Peaks vorhanden, ob es sich dabei jedoch wirklich um die gesuchten Analyte handelte, mußte letztlich ungeklärt bleiben. Die nach Injektion von 100 µl Extrakt bestimmten Gehalte an den Analyten variierten zwischen 0,01 und 0,4 µg/l, lagen also meist nur knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l.

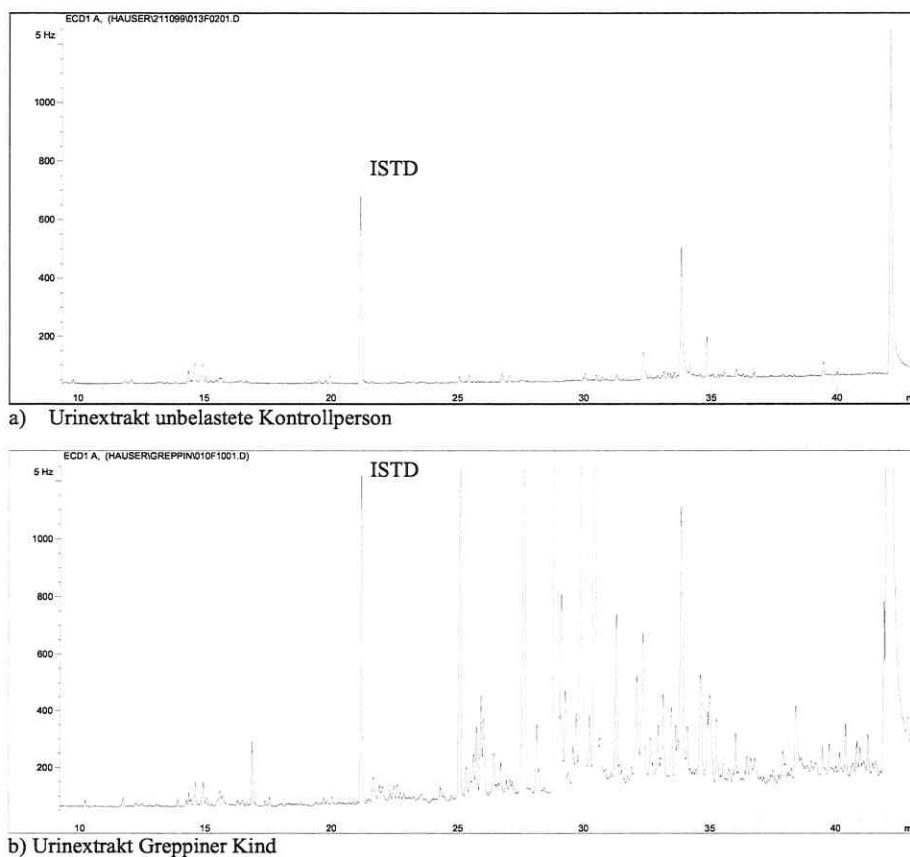


Abb. 4.30: Vergleich der Large-Volume-Injektion / GC-ECD-Chromatogramme von je 100 µl Heptanextrakt der membrangesteuerten Lösemittlextraktion von a) 10 ml Urin einer erwachsenen als unbelastet eingestuftes Kontrollperson und b) 10 ml Urin eines Kindes aus Greppin (0,05 mm LDPE, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm)

Zur Überprüfung dieser Bestimmung, wurden in einer zweiten Messung 400 µl der Extrakte injiziert und über eine entsprechende Kalibrierung die Gehalte erneut berechnet. Die beiden Bestimmungen wichen zum Teil erheblich voneinander ab. So konnte Pentachlorbenzol beispielsweise in der 100-µl-Injektion in jeder Probe zugeordnet werden, in der 400-µl-Injektion dagegen in keiner einzigen. Das Untergrundrauschen war in den Chromatogrammen der 400 µl-Injektion naturgemäß noch höher. Eine Basislinientrennung der Peaks war häufig nicht gegeben, so daß die Zuordnung noch schwieriger als bei der 100 µl-Injektion war.

In einem abschließenden Versuch sollte die Anwesenheit der Zielsubstanzen in den Urinproben massenspektrometrisch überprüft werden. Da bei einer Chlorbenzol- und HCH-Exposition ein Großteil der über die Nahrung, Inhalation oder die Haut aufgenommenen Substanzen metabolisiert und im Urin als an Glucuronsäure konjugierte Chlorphenole ausgeschieden werden, sollten hier bei der Extraktion möglichst auch Chlorphenole mit erfaßt werden. Die Spaltung von Glucuroniden kann durch saure Hydrolyse erfolgen. Eine entsprechende Probenbehandlung (Guidotti *et al.*, 1999) erfolgte exemplarisch an nur zwei Urinproben von Greppiner Kindern.

Dazu wurden 6,5 ml Urin mit 3,25 ml konzentrierter Salzsäure (37 %) versetzt und die Proben eine Stunde lang in einem Wasserbad auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden 3,6 g Natriumchlorid (= gesättigte Lösung) hinzugefügt und die abgekühlte Probe drei Stunden lang über die 0,05 mm dicke LDPE-Folie in 800 µl Heptan extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde auf 50 µl eingengt und anschließend mit einer SIM-Methode auf HCH (Gerätebedingungen siehe 3.3.6) und verschiedene Chlorphenole (2-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 4-Chlor-3-methylphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und Pentachlorphenol) an einem GC-MS analysiert. Das Injektionsvolumen betrug dabei 1 µl. Keine der Substanzen konnte in den Extrakten nachgewiesen werden. Bei der Retentionszeit des Pentachlorphenols waren die charakteristischen Ionen der Substanz zwar nachweisbar, allerdings nicht in den richtigen Massenverhältnissen vorhanden.

Die Nachweisgrenze des verwendeten MSD betrug im SIM für die HCH etwa 10 pg absolut je Komponente. Von den Chlorphenolen sind im SIM etwa 100 pg absolut nachweisbar. Bei einem Injektionsvolumen von 1 µl Extrakt ergibt sich rechnerisch eine Nachweisgrenze von 0,08 µg/l für die HCH und 0,8 µg/l für die Phenole, wenn man von einer 100%igen Wiederfindung bei der Membran-LLE unter Einsatz von 6,5 ml Urinprobe und einem Endvolumen von 50 µl Extrakt ausgeht. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Zielsubstanzen in den untersuchten Proben nicht in höheren Konzentrationen vorlagen. Bei einer Kontroll-Messung der eingengten Extrakte im Full-Scan-Modus konnten allerdings fünf andere Phenole über einen Vergleich der Massenspektren mit Bibliotheksspektren identifiziert werden. Es handelte sich um 2-Methylphenol, 2-Methoxyphenol, 5-Methyl-2-nitrophenol, 2,3,5,6-Tetramethylphenol und 2-Brom-4-methylphenol. Durch die GC-MS-Analyse einiger Isomere der Methylnitrophenole konnte die Substanz in den beiden Urinproben über den Vergleich der Retentionszeiten eindeutig als 5-Methyl-2-nitrophenol identifiziert werden. Eine Überschlagsrechnung ergab dabei, daß die Substanz in beiden Urinproben im mg/l-Bereich vorgelegen haben muß. Das Auftreten von Nitrophenolen wird in

der Literatur oft auf eine Exposition des Menschen gegenüber den Insektiziden Parathion oder Methyl-Parathion zurückgeführt (Guidotti *et al.* 1999). Woraus das Auftreten der Substanz im hier untersuchten Kinderurin resultierte, mußte letztlich ungeklärt bleiben.

Die Ergebnisse der HCH-Bestimmung in der Kinderurinen stehen im Einklang mit den Resultaten einer Headspace-SPME-Untersuchung von Urinen aus derselben Kindergruppe (Wild, 1999). Hier konnten α -, β - und γ -HCH ebenfalls nicht in den Proben nachgewiesen werden, wobei die Nachweisgrenze des Verfahrens bei 0,1 - 0,4 $\mu\text{g/l}$ lag. Hinsichtlich der Chlorphenole wurden nach Wasserdampfdestillation mit nachfolgender SPE, Derivatisierung und GC-MS-Analyse allerdings Gehalte von 0,7 - 8 $\mu\text{g/l}$ an 2,4-Dichlorphenol, verschiedenen Trichlorphenolen und Pentachlorphenol bestimmt.

Die Analyse der Urinproben zeigte, daß die membrangesteuerte Lösemittlextraktion auch für diese Matrix erfolgreich eingesetzt werden kann. Um auf das Einengen der Extrakte verzichten zu können und die Identifizierung der Analyte zu erleichtern, wäre es notwendig, eine Kombination von Large-Volume-Injektion mit einem GC-MS zu verwenden.

4.3.8 Analytik von H-Milch

Organochlorverbindungen können sich aufgrund ihrer Lipophilie in fetthaltigen Lebensmitteln anreichern. Die Überwachung von Human- und Kuhmilch ist daher von öffentlichem Interesse. Die konventionellen Verfahren zur Extraktion organischer Schadstoffe aus Milch und Fettgewebe umfassen in der Regel mehrere Extraktions- und Aufreinigungsschritte (Ramos *et al.*, 1999; Durix *et al.*, 1999). Nach der Vorschrift der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987) wird die fetthaltige Probe beispielsweise zunächst mit Natriumsulfat verrieben, auf eine Chromatographiesäule aufgegeben und diese eluiert. Die so erhaltene Lösung des schadstoffhaltigen Fettes wird über einer Florisilsäule vom Fett befreit, der Schadstoffextrakt wird zusätzlich über einer Kieselgelsäule aufgereinigt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Demgegenüber verbindet die membrangesteuerte Lösemittlextraktion die Anreicherung der Analyte mit der Abtrennung der Matrix in einem Schritt und ist dadurch mit einem erheblich geringeren Aufwand verbunden. Um zu überprüfen, ob die Membran-LLE die konventionellen Verfahren ersetzen kann, wurde Kuhmilch ausgewählt und mit den Modellsubstanzen dotiert. Bei der Milch handelte es sich um haltbare Vollmilch der Marke Sachsen Milch aus D-01896 Leppersdorf mit einem Fettgehalt von 3,5 %.

Die als SPMD (semipermeable membrane device) bekannten Passivsammler (siehe auch 2.3.6) bestehen aus mit dem Neutralfett Triolein gefüllten LDPE-Schlauchmembranen. Bei der Exposition der SPMD in dem zu untersuchenden Medium reichern sich organische Kontaminanten in dem Triolein an. Die so gesammelten Analyte werden anschließend durch Dialyse aus den SPMD in ein organisches Lösemittel extrahiert. Dabei kann nur ein geringer Anteil des Trioleins die LDPE-Membran passieren. Es war also zu erwarten, daß auch bei der membrangesteuerten Lösemittlextraktion, in der zudem im Gegensatz zu der SPMD-Technik eine völlig unporöse LDPE-Membran verwendet wurde, ein Großteil der in der Milch

emulgierten Lipide und Proteine durch die Membran zurückgehalten wird und nicht in den organischen Extrakt gelangt.

4.3.8.1 Einfluß des Wassergehaltes auf die Extraktionsausbeuten aus Milch

Die Wiederfindung (= Extraktionsausbeute) der Modellsubstanzen war aus Milch wesentlich geringer als aus Wasser und nahm mit sinkendem Fettgehalt der Milch zu. Dies wird in **Abb. 4.31** veranschaulicht. Hier wurden jeweils 10 µl methanolischer Mischstandard der Testsubstanzen auf 10 ml Wasser bzw. Milch oder mit Wasser verdünnte Milch dotiert und diese Proben anschließend einer einstündigen membran gesteuerten Lösemittel extraktion in 800 µl Heptan unterzogen. Die Extraktionsausbeuten wurden wie unter 4.3.4.2 beschrieben berechnet, indem dieselbe Menge des Mischstandards auf 680 µl Heptan dotiert wurde und die nach Injektion von 100 µl dieser Mischung erhaltenen Peakflächen als 100 %-Bezugswert gesetzt wurden. Während die Extraktionsausbeuten der Analyte aus Wasser relativ unabhängig vom Chlorierungsgrad der Testsubstanz waren und zwischen 61 und 91 % variierten, betrugen sie aus Milch nur 0,3 - 15 % und nahmen für die Reihe der Chlorbenzole mit dem Chlorierungsgrad deutlich ab. Nach Verdünnen der Milch mit vier Volumenanteilen Wasser vor dem Dotieren der Organochlorverbindungen wurden Extraktionsausbeuten zwischen 4 und 39 % erzielt.

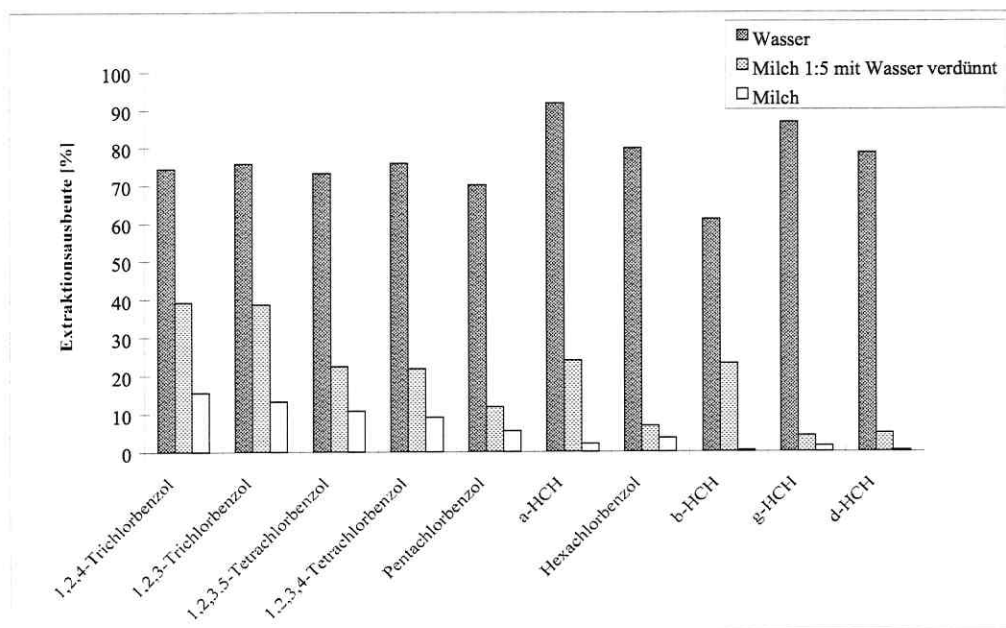


Abb. 4.31: Vergleich der Extraktionsausbeuten von je 10 µg/l Organochlor-Komponente aus Wasser und Milch mit membran gesteuerter Lösemittel extraktion (0,05 mm LDPE, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm)

Die unpolaren und damit lipophilen Modells-substanzen werden also offensichtlich stark an die in der Milch vorhandenen Lipide und Proteine gebunden, bzw. lösen sich in dem in der Milch emulgierten Fett und können infolgedessen nur unvollständig durch die Membran in die Heptanphase extrahiert werden. In der Reihe der Chlorbenzole korreliert diese Lipidbindung mit dem Oktanol/Wasserverteilungs-Koeffizienten der Substanzen: je lipophiler sie sind, desto schlechter werden sie aus der Matrix Milch extrahiert. Auch Shen *et al.* (1998 a) stellten bei der Extraktion von basischen Lokalanästhetika aus Blutplasma durch eine mikroporöse Teflonmembran in Hexan eine Verringerung der Extraktionsausbeuten gegenüber einer Extraktion aus Wasser fest und empfahlen die Methode für die Bestimmung von Bindungskonstanten zwischen Proteinen und Arzneimittel. Im folgenden wurden verschiedene Ansätze erprobt, um die Extraktionsausbeuten aus Milch zu steigern. Dabei wurden neben dem Verdünnen der dotierten Milch mit Wasser, die Verlängerung der Extraktionszeit, sowie der Zusatz von Salz, Detergenz und eine Unterstützung der Extraktion durch Ultraschall getestet.

4.3.8.2 Optimierung der Extraktionsausbeuten aus Milch

Ulrich und Martens (1997) wiesen bei der Analytik von tri- und tetrazyklischen Antidepressiva mit SPME in Blutplasma darauf hin, daß durch das Verdünnen der Plasmaproben mit Wasser die Proteinbindung der Medikamente verringert und so Wiederfindung und Nachweisgrenzen gesteigert werden konnten. Dieser Ansatz wurde hier aufgegriffen und untersucht, ob durch das Verdünnen der bereits mit den Organochlor-komponenten dotierten Milch mit Wasser überproportional viel Analyt freigesetzt und damit extrahiert werden kann. Das Verdünnen der dotierten H-Milch mit einem Volumenteil Wasser bewirkte nur eine geringfügige Abnahme, aber keine Halbierung der Peakflächen der extrahierten Substanzen (Abb. A 13). Durch den höheren Wasseranteil wurde die Bindung der Analyte an die Lipide und Proteine der Milch also wie erwartet verringert, konnte den Verdünnungseffekt jedoch nicht überkompensieren. Nur für das δ -HCH ergab die Extraktion der unverdünnten, 1:2 und 1:5 verdünnten Milchproben etwa gleich große Peakflächen. In diesem Fall gleichen sich die Verringerung der Matrixbindung und der Verdünnungseffekt in etwa aus. Eine Steigerung der Nachweisgrenzen kann durch das Verdünnen mit Wasser vermutlich nur durch Wasseranteile von unter 50 Volumenprozent erzielt werden.

Als eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Extraktionsausbeuten der Organochlor-Verbindungen aus Milch wurde die Verlängerung der Extraktionszeit untersucht. Die Zunahme der Extraktionszeit von 10 Minuten auf 1200 min führte zu einer Erhöhung der Extraktionsausbeuten von 0,3 - 7 % auf 23 - 78 % (Abb. A 14). Der deutlichste Anstieg war dabei - genau wie bei der unter 4.3.3 beschriebenen Wassere-extraktion - zwischen 10 und 30 Minuten zu verzeichnen. Allerdings setzte er sich für die Matrix Milch auch bei noch längerer Extraktion vor allem für die beiden Tetrachlorbenzole und das Pentachlorbenzol weiter fort. Für die Tetrachlorbenzole und das Pentachlorbenzol konnten so aus Milch nach 1200 min fast die gleichen Extraktionsausbeuten wie aus Wasser nach 30 Minuten (70 – 80 %) erzielt werden, für alle anderen Testkomponenten blieben sie jedoch mit 23 - 48 % aus Milch deutlich unter denen aus Wasser.

Um die gegenüber konventionellen Methoden deutlich einfachere Probenvorbereitung nicht durch unakzeptabel lange Extraktionszeiten wieder zunichte zu machen, wurde für alle weiteren Versuche zur Milchextraktion zunächst eine Extraktionszeit von drei Stunden gewählt.

Der Zusatz von Natriumchlorid und zwei verschiedenen Konzentrationen des anionischen Detergenz Natriumdodecylsulfat (SDS) wirkte sich negativ auf die Extraktionsausbeuten der Organochlor-Komponenten aus Milch aus (**Abb. A 15**). Dies stimmt mit den Ergebnissen von Ulrich und Martens (1997) überein, die eine Verringerung der Extrahierbarkeit von tri- und tetrazyklischen Antidepressiva aus Blutplasma nach Zufügen von Salz beobachteten, ohne daß hierfür jedoch eine Erklärung gefunden wurde. Der Zusatz des Detergenz zu der Milch könnte zur Bildung von Micellen mit einem Einschluß der Lipide und der daran gebundenen Analyte und infolgedessen zu einem verringerten Kontakt mit der LDPE-Membran geführt haben. Salz und Detergenz-Zusätze sind somit für eine Verringerung der Lipidbindung der organischen Analyte in der Milch offenbar nicht geeignet. Dagegen führte eine zehnminütige Ultraschallbehandlung der bereits befüllten Extraktionszelle mit nachfolgender dreistündiger Extraktion auf dem Horizontalschüttler für die HCH zu einer leichten Erhöhung der extrahierten Substanzmengen. Im Verlauf einer hier nicht detailliert dargestellten Untersuchung wurde festgestellt, daß die Extraktionsausbeuten der Modellverbindungen aus Milch bei Dotieren auf 4 °C kalte Milch um ca. 4% geringer waren, als wenn auf Raumtemperatur erwärmte Milch extrahiert wurde. Bei der Ultraschallbehandlung könnte also neben der besseren Durchmischung eine leichte Erwärmung der Milch zu der Erhöhung der Extraktionseffizienz beigetragen haben.

4.3.8.3 Leistungsparameter

Die Leistungsparameter der membrangesteuerten Lösemittlextraktion aus Milch wurden für eine dreistündige Extraktion aus 10 ml unverdünnter Milch in 800 µl Heptan bestimmt und sind in **Tab. 4.25** zusammengestellt. Die Extraktionsausbeuten der Modellverbindungen lagen unter diesen Bedingungen zwischen 1,5 und 22,8 %. Es ist anzunehmen, daß die Extraktionsausbeuten für endogen in Milch vorliegende Kontaminanten noch geringer sein dürften, da man erfahrungsgemäß in Realproben von einer festeren Matrixbindung ausgehen muß als bei extern dotierten Standards. Dadurch dürfte es auch schwierig sein, für eine Quantifizierung der Analyte in Milchproben interne Standards heranzuziehen.

Die Nachweisgrenzen aus 10 ml Milch lagen für die Tri- und Tetrachlorbenzole bei 25 ng/l Milch, beziehungsweise 71,4 ng/g Milchfett. Alle anderen Substanzen - mit Ausnahme des Hexachlorbenzols - konnten erst ab Gehalten von 100 ng/l = 285 ng/g Milchfett nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze des Hexachlorbenzols war aufgrund einer Interferenz bei der Retentionszeit des Hexachlorbenzols um eine Größenordnung höher und wurde zu 1 µg/l = 2850 ng/g Milchfett bestimmt. Die Berechnung der Nachweisgrenze aus Milch erfolgte genau wie bei den übrigen Versuchen nach dem 3 σ -Kriterium auf der Grundlage von fünf aus undotierter Milch bestimmten Blindwerten. Der lineare dynamische Bereich der Methode erstreckte sich für die Tri- und Tetrachlorbenzole sowie das Pentachlorbenzol von 0,1 - 50 µg/l,

für die HCH von 0,5 - 50 µg/l und für das Hexachlorbenzol von 1 - 50 µg/l und ist damit deutlich kleiner als bei der Wasserextraktion (0,01 – 25 µg/l). Angesichts eines Grenzwertes in der Höchstmengenverordnung für tierische Lebensmittel von 0,2 mg Lindan/kg Milchlipo und 0,1 mg α-HCH/kg Milchlipo bzw 0,075 mg β-HCH/kg Fett müssen die Bestimmungsgrenzen der membrangesteuerten Lösemittelextraktion für Organochlorverbindungen aus Milch als nicht ausreichend angesehen werden. Lindan wurde in den Jahren 1987 / 1988 in 100 % von 460 Kuhmilchproben aus einem Agrargebiet im Nordwesten Spaniens in einer mittleren Konzentration von 24 ng/g Milchlipo und einer Höchstbelastung von 71 ng/g Milchlipo nachgewiesen (De la Riva und Anadon, 1991). Für den Nachweis umweltbedingter Pestizidbelastungen in Milch müssen also Konzentrationen dieser Größenordnung sicher bestimmt werden können. Die Hintergrundbelastung von Brustmilch beträgt in Europa 200 ng β-HCH/g Fett (Hooper *et al.*, 1998). Auch diese Belastung wäre mit der membrangesteuerten Lösemittelextraktion unter den angewandten Bedingungen nicht zu erfassen.

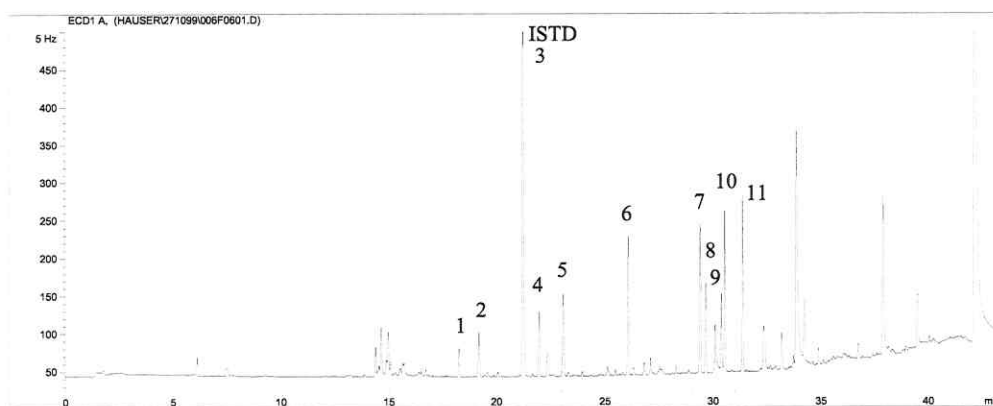
Insbesondere die Reproduzierbarkeit der Extraktion von Organochlor-Verbindungen aus Milch erwies sich als nicht ausreichend. Bei siebenmaliger Wiederholung der Extraktion von je 10 µg/l Testsubstanz aus Milch war eine relative Standardabweichung von bis zu 45,6 % feststellbar. Nur für die beiden Trichlorbenzole und das α-HCH blieb sie unter 20 %.

Tab. 4.25: Leistungsparameter der membrangesteuerten Lösemittelextraktion aus Milch (0,05 mm LDPE-Membran, 10 ml H-Milch 3,5 % Fett, 800 µl Heptan, Extraktionszeit 3 h, 200 Upm Horizontalschüttler, Injektionsvolumen 100 µl Extrakt)

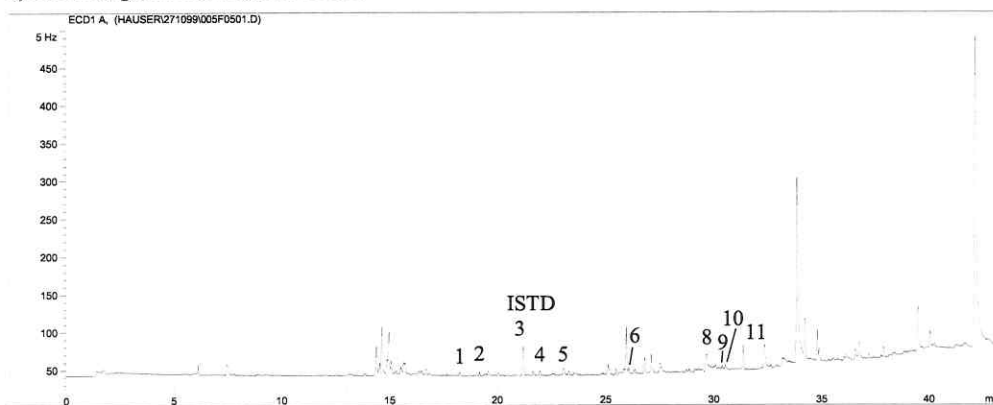
Verbindung	Extraktions- ausbeute [%] ^{a)}	Nachweisgrenze [ng/l Milch] (ng/g Fett)	Linearer Bereich [µg/l]	Korr.koeff. für linearen Be- reich	Reproduzier- barkeit (n = 7) [% RSD] ^{a)}
1,2,4- Trichlorbenzol	22,8	25 (71,4)	0,1 - 50	0,9915	16,1
1,2,3- Trichlorbenzol	21,7	25 (71,4)	0,1 - 50	0,9944	14,7
1,2,3,4- Tetrachlorbenzol	18,1	25 (71,4)	0,1 - 50	0,9937	29,4
1,2,3,5- Tetrachlorbenzol	17,2	25 (71,4)	0,1 - 50	0,9971	29,3
Pentachlorbenzol	13,4	100 (285)	0,1 - 50	0,9990	42,5
α-HCH	13,3	100 (285)	0,5 - 50	0,9990	13
Hexachlorbenzol	9,4	1000 (2850)	1 - 50	0,9962	45,6
β-HCH	12,3	100 (285)	0,5 - 50	0,9989	31,2
δ-HCH	1,5	100 (285)	0,5 - 50	0,9972	37

Zusammenfassend muß die membrangesteuerte Lösemittelextraktion für die Analytik der Matrix Milch unter den hier erprobten Bedingungen als nicht geeignet beurteilt werden. Hervorzuheben ist allerdings,

daß die verwendete LDPE-Membran die Passage von Proteinen und Lipiden in den Lösemittlextrakt verhinderte und die Extrakte somit ohne zusätzliche Aufreinigung analysiert werden konnten. Im Verlauf der ca. vierwöchigen Arbeit mit der Matrix Milch wurde dabei keine Verschmutzung des Glasverdampf-ferrohres oder Verschlechterung der chromatographischen Trennleistung beobachtet. Die Chromatogramme der Milchextrakte wiesen im Vergleich zu den Wasserextrakten keine Matrixstörungen aufgrund von koextrahierten Lipiden auf (Abb. 4.32).



a) Chromatogramm des Wasserextraktes



b) Chromatogramm des Milchextraktes

Abb. 4.32: Vergleich der Large-Volume-Injektion / GC-ECD-Chromatogramme von je 100 µl Heptanextrakt der membrangesteuerten Lösemittlextraktion von je 0,1 µg/l Organochlor-Komponente und 2,5 µg/l 2,4,5-Trichlortoluol als ISTD aus a) 10 ml Wasser und b) 10 ml H-Milch mit 3,5 % Fett (0,05 mm LDPE, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm)

1 = 1,2,4-Trichlorbenzol; 2 = 1,2,3-Trichlorbenzol; 3 = 2,4,5-Trichlortoluol; 4 = 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol; 6 = Pentachlorbenzol; 7 = α-HCH; 8 = Hexachlorbenzol; 9 = β-HCH; 10 = γ-HCH; 11 = δ-HCH

Die membrangesteuerte Lösemittlextraktion ist eine für komplex zusammengesetzte Matrices sehr vorteilhafte Probenvorbereitungstechnik. Die Bindung der Analyte an die Matrix muß jedoch durch

geeignete Methoden reduziert werden. Im Fall der Matrix Milch könnte eine Kombination aus Verdünnen mit geringen Volumenanteilen Wasser, Ultraschallbehandlung, Erwärmen der Probe und eventuell der Zusatz von Lösungsvermittlern bei verlängerten Extraktionszeiten angewandt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die saure Hydrolyse der MilCHFette. Pauwels *et al.* (1999) beschrieben für die Festphasen-Extraktion von HCH, DDT und Metaboliten, Heptachlor Epoxid, Dieldrin und PCB an C18-Material aus Humanserum die Freisetzung der Analyte aus der Serumproteinbindung durch Denaturierung der Proteine mit Hilfe von Ameisensäure. Ähnliche Ansätze könnten auch für die Vorbereitung der membrangesteuerten Lösemittelextraktion verfolgt werden.

4.3.9 Schlußfolgerungen

Die membrangesteuerte Lösemittelextraktion hat sich als eine einfach zu handhabende und für verschiedene flüssige Matrices einsetzbare Probenvorbereitungstechnik herausgestellt. In Kombination mit Large-Volume-Injektion / GC-ECD konnten unter optimierten Bedingungen Nachweisgrenzen von 2 - 5 ng/l für Chlorbenzole und HCH erzielt werden. Bei Verwendung eines leistungsstarken massenspektrometrischen Detektors sind auch für nichtchlorierte Komponenten ähnlich gute Nachweisgrenzen zu erwarten. Im Vergleich zur konventionellen LLE entfallen bei der membrangesteuerten Lösemittelextraktion die Verfahrensschritte der Phasentrennung, der Trocknung und der Aufkonzentrierung des Extraktes. Damit wird die Gefahr von unkontrollierten Substanzverlusten und des Eintrages von Kontaminationen minimiert. Ähnlich wie bei der In-Vial-Extraktion können bei der Membran-LLE Probe- und Lösemittelvolumen reduziert werden, indem der Extrakt durch die Large-Volume-Injektion im Prinzip vollständig zur GC-Analyse gebracht wird. Durch den Einsatz der Membran ist jedoch im Gegensatz zur In-Vial-Extraktion kein Zentrifugationsschritt zur Trennung der Phasen notwendig. Die membrangesteuerte Lösemittelextraktion erlaubt demgegenüber sogar die Verwendung von Extraktionsmitteln mit einer höheren Dichte als Wasser oder auch von wassermischbaren Lösemitteln wie Methanol oder Acetonitril. Da Probe und Extraktionsmittel nur durch die hydrophobe Membran in Kontakt treten, wird zudem die Bildung von Emulsionen vermieden. Dadurch ermöglicht die membrangesteuerte Lösemittelextraktion die Handhabung von Proben mit einem hohen Anteil organischer Matrix. Die Analytik von Milch wäre beispielsweise mit der In-Vial-Extraktion nicht durchführbar, da das organische Lösemittel dabei die MilCHFette lösen und in der Milch emulgiert werden würde.

Eine weit verbreitete Anreicherungstechnik für mittel- bis schwerflüchtige Verbindungen auch aus komplexen Proben ist die Festphasenextraktion. Sie hat bei Partikel oder Kolloide enthaltenden Proben den Nachteil eines verringerten oder ganz blockierten Probenflusses durch die Kartuschen. Solche Proben können mit der membrangesteuerten Lösemittelextraktion ebenfalls problemlos extrahiert werden. Ein Vorteil der Festphasenextraktion gegenüber der Membranextraktion ist allerdings die Möglichkeit der fraktionierten Elution der Kartuschen, sowie der selektiven Anreicherung der Analyte durch die Wahl eines geeigneten Adsorbens. Die membrangesteuerte Lösemittelextraktion ist gegenüber der Festpha-

senextraktion vom Zeitaufwand vergleichbar, apparativ jedoch weniger aufwendig und dürfte durch die Möglichkeit der Wiederverwendung der Membran zudem kostengünstiger sein, da die SPE-Kartuschen nur einmal gebraucht werden können.

Die membrangesteuerte Lösemittlextraktion hat ein hohes Entwicklungspotential. Zum einen kann durch die Wahl des Lösemittels eine gewisse Selektivität der Extraktion erzielt werden, zum anderen ist durch die Verwendung selektiver Membranmaterialien eine Anpassung an spezifische analytische Fragestellungen denkbar. Ein Ansatzpunkt hierzu wären die aus der Festphasenextraktion erprobten Adsorbentien eingebettet in einen hydrophoben Träger. Interessant wäre auch die Erprobung von MIPs (Molecular imprinted polymers, siehe auch 2.1), die problemlos in Form von Flachmembranen geringer Dicke herstellbar sein sollten. Durch die Kopplung zur Large-Volume-Injektion, bei der das Lösemittel ja ausgeblendet wird, ist die membrangesteuerte Lösemittlextraktion nicht für leichtflüchtige, sondern für mittel- bis schwerflüchtige Analyte geeignet und ergänzt so die im ersten und zweiten Teil dieser Arbeit präsentierten Membranextraktionstechniken. Durch die Verwendung eines automatischen Probegebers für die Analyse der Extrakte und die Möglichkeit mehrere Proben in verschiedenen Extraktionsgefäßen parallel zu extrahieren, kann ein hoher Probendurchsatz realisiert werden. Im Hinblick auf eine Automatisierung wäre die Integration der Extraktion in den Analysenablauf der Large-Volume-Injektion wünschenswert. Dies könnte ähnlich wie bei den für die SPME entwickelten Autosamplern geschehen, indem das mit Probe und Lösemittel befüllte Membranextraktionsgefäß im Probenteller des Autosamplers geschüttelt wird und nachfolgend der Extrakt automatisch mit der Injektionsspritze der Large-Volume-Injektion oberhalb der Membran entnommen und in den GC überführt wird.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Kopplung der Membranextraktion als Probenvorbereitungstechnik mit drei verschiedenen Systemen zur Analytik von organischen Verbindungen in wässrigen Proben. Bei der Membranextraktion wird eine Polymermembran zur Überführung der Analyte aus der Probe in ein flüssiges oder gasförmiges Extraktionsmittel verwendet. Nach der Membranpassage werden sie in einem geeigneten Medium aufgenommen, angereichert und in ein analytisches System überführt.

Membranextraktion - Mobile Gaschromatographie

Im ersten Teil der Arbeit wurde der ursprünglich für Luftanalytik konzipierte mobile Gaschromatograph AirmoBTX Monitor HC 1000 durch die Kopplung mit Membranextraktion für Wasseranalytik adaptiert. Dieses von der Firma Airmotec entwickelte Gerät besteht aus einer Vorrichtung zur Anreicherung flüchtiger organischer Verbindungen aus Luft auf thermodesorbierbaren Adsorptionsröhrchen, einer Zwischenfokussierung nach der Desorption der Röhrchen, einer kurzen Kapillarsäule für die GC-Trennung und einem Flammenionisationsdetektor. Sechs auf einer drehbaren Trommel montierte Adsorptionsröhrchen werden durch eine Probenahmepumpe fortlaufend nacheinander mit definierten Luftvolumina beaufschlagt. Nach der Beladung eines Röhrchens dreht sich die Trommel und das Röhrchen gelangt so in den chromatographischen Pfad. Es wird zur Desorption der aus der Luft angereicherten Komponenten temperaturprogrammiert aufgeheizt, die desorbierten Verbindungen werden auf einem kleineren luftgekühlten Adsorptionsrohr zwischenfokussiert und dieses anschließend sehr schnell erhitzt, um eine schmale Startpeakbreite auf der chromatographischen Trennsäule zu erzeugen. Parallel zu der chromatographischen Trennung der Komponenten und deren Detektion mittels des FID wird ein zweites Röhrchen mit Luftinhaltsstoffen beladen, das dann den Zyklus aus Desorption, Zwischenfokussierung und Analyse durchläuft. Auf diese Weise wird eine quasi-kontinuierliche Analytik der angesaugten Luft erreicht, wobei ein analytischer Zyklus zehn Minuten umfaßt.

Der AirmoBTX konnte durch den Anschluß des Probeneinlasses zur Beladung der Adsorptionsröhrchen an verschiedene Vorrichtungen zur Membranextraktion ohne weitere Modifikationen für die Wasseranalytik umgerüstet werden. Dabei wurde der von der Probenahmepumpe generierte Luftstrom über eine Flachmembran oder durch eine Hohlfaser geleitet, die in der zu analysierenden Wasserprobe oder deren Dampfraum platziert wurde. In dieser Anordnung permeierten flüchtige Verbindungen aus der Probe durch die Membran, wurden von dem Luftstrom zu dem jeweiligen Adsorptionsrohr im AirmoBTX getragen und dort angereichert. Der weitere analytische Ablauf entsprach dem für Luftproben beschriebenen.

Für die Kopplung mit dem AirmoBTX wurden zwei verschiedene Membranmodule entworfen, von denen eines die statische Extraktion einer gerührten Wasserprobe mit Flachmembranen, das andere die Verwendung von Hohlfasern ermöglichte. Die Extraktionsparameter wurden anhand der BTEX als Modellsubstanzen optimiert. Dazu wurden zunächst verschiedene hydrophobe Polymere in Form von

Flachmembranen verglichen, wobei sich Silikongummi als das geeignetste Material herausstellte. Anschließend wurden verschiedene Silikonhohlfasern getestet und Länge und Durchmesser der Hohlfaser optimiert. Die höchsten Extraktionsausbeuten wurden mit einer 30 cm langen Silikonhohlfaser mit 0,7 mm Durchmesser und 100 µm Wandstärke erzielt, so daß diese Faser für alle weiteren Untersuchungen – auch im zweiten Teil der Arbeit – verwendet wurde. Weitere zu optimierende Parameter waren der Ort der Probenahme, (Exposition der Hohlfaser direkt in der Wasserprobe oder in deren Dampfraum), die Rührgeschwindigkeit in der Wasserprobe, sowie die Temperatur während der Extraktion. Die extrahierten Substanzmengen erhöhten sich durch intensives Rühren der Probe deutlich, die Zunahme der Extraktionsausbeuten mit der Temperatur konnte allerdings nicht genutzt werden, da bei Temperaturen oberhalb von 20 °C auch die durch die Membran permeierende Wassermenge stark zunahm und infolgedessen Wasser in der Zuleitung zum Probeneinlaß des AirmoBTX auskondensierte.

Unter optimierten Bedingungen wurden durch eine zehnminütige Extraktion von 250 ml Wasserprobe mit der Silikonhohlfaser bei 20 °C Nachweisgrenzen von 0,05 - 0,1 µg/l für die BTEX, sowie eine gute Reproduzierbarkeit der gesamten Methode erzielt. Der lineare dynamische Bereich erstreckte sich von 0,1 - 10 µg/l. Bei der Untersuchung von Matrixeffekten auf die Membranextraktion wurde festgestellt, daß das Sättigen der Wasserprobe mit Natriumchlorid die Extraktionsausbeuten der BTEX deutlich erhöhte, während Zusätze von Huminsäure und Detergenz, ein erhöhter Methanolanteil oder die Variation des pH-Wertes demgegenüber nur einen geringeren Einfluß hatten. Die Kopplung Silikonhohlfaser-Extraktion-AirmoBTX wurde für die Analyse von BTEX, Trichlorethen und Chlorbenzol in stark kontaminierten Grundwässern eingesetzt und die ermittelten Gehalte mit denen einer konventionellen Headspace / GC-FID-Analyse verglichen. Beide Methoden lieferten gut übereinstimmende Ergebnisse, so daß die Verbindung von Membranextraktion mit dem mobilen GC-FID AirmoBTX als eine zuverlässige Technik für die VOC-Bestimmung in Wasser angesehen werden kann.

Um den mobilen Gaschromatographen entsprechend seiner Konzeption auch für kontinuierliche VOC-Messungen in wässrigen Matrices nutzen zu können, wurde eine Durchflußzelle konstruiert, innerhalb der die Wasserprobe durch ein Glasrohr über die 30 cm lange Silikonhohlfaser floß, während gegenläufig dazu der Luftstrom das Innere der Hohlfaser passierte und aus dem Wasser extrahierte Verbindungen zum Adsorptionsröhrchen transportierte. Der Wasserstrom durch das Membranmodul wurde mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe generiert. Bei diesem Aufbau nahmen bei gleichbleibender Länge eines Analysenzyklus erwartungsgemäß die extrahierten Substanzmengen mit der Flußrate des Wassers durch das Membranmodul zu. Auch der Anstieg der Kalibriergeraden war umso steiler, je schneller das VOC-haltige Wasser über die Hohlfaser strömte. Die Methode erwies sich als gut reproduzierbar, die Nachweisgrenzen waren allerdings etwas schlechter als bei der statischen Extraktion. Um das Ansprechverhalten des Systems auf eine plötzliche Konzentrationsänderung in dem Wasserstrom zu untersuchen, wurde eine Stoßbelastung mit verschiedenen VOC simuliert. Während die Signale der flüchtigsten Testverbindungen Benzol, Trichlorethen und Toluol mit Einsatz des Konzentrationspulses rasch anstiegen und nach Ende der Stoßbelastung sofort wieder abfielen, reagierte das System für die etwas weniger flüchtigen Kompo-

nenten Ethylbenzol und m- und o-Xylol mit einer zeitlichen Verzögerung von etwa 20 Minuten auf die Konzentrationsänderung. Somit muß für eine zeitgenaue Erfassung punktueller Belastungen aufgrund von Memory-Effekten und verzögerter Permeation mit einem gewissen zeitlichen Nachlauf des Systems gerechnet werden. Die quantitative Bestimmung von VOC in verschiedenen Grundwasserproben zeigte bei Verwendung des dynamischen Membranmoduls eine schlechtere Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Referenzmethode Headspace / GC-FID als die statische Membranextraktion ergeben hatte. Der Anwendungsbereich der dynamischen Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX ist daher eher im kontinuierlichen Monitoring von Wasserströmen zu sehen als in der Analyse diskreter Einzelproben. Abschließend wurde der AirmoBTX gekoppelt zu dem dynamischen Membranmodul für die Vor-Ort-Analytik verschiedener Oberflächenwässer und eines Grundwassers eingesetzt. Der gesamte Aufbau konnte vor Ort schnell und einfach gehandhabt werden, war mittels eines Kastenwagens transportabel und kann somit als ein für die Feldanalytik geeignetes System angesehen werden.

Membranextraktion - Thermodesorption-GC-MS

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Kopplung der Membranextraktion zu einem Labor-GC-MS, das mit einem Thermodesorber mit nachfolgender Kryofokussierung als Probenaufgabe betrieben wurde. Dieser Aufbau wurde verwendet, um gegenüber dem mobilen GC eine einfachere Variation der Adsorbentien in Adsorptionsröhrchen und Kryofokussierung, sowie eine universellere Detektion zu ermöglichen. Dazu wurde eine Membranextraktionszelle konstruiert, die die Anreicherung der extrahierten Verbindungen auf externen Adsorptionsröhrchen ermöglichte. In dieser Zelle wurde eine von einem Stickstoffstrom durchflossene Silikonhohlfaser in 50 ml gerührter Wasserprobe platziert, so daß die aus dem Wasser in das Innere der Hohlfaser permeierenden organischen Analyte von dem Stickstoffstrom zu einem direkt auf der Zelle montierten Adsorptionsrohr getragen wurden. Dieses wurde anschließend in den Thermodesorber überführt, die Analyte desorbiert und nach zusätzlicher Kryofokussierung mittels GC-MS bestimmt. Die Parameter der Membranextraktion wie die Flußrate des Stickstoffstromes, die Rührgeschwindigkeit, die Anreicherungszeit und die Länge der Silikonhohlfaser wurden anhand einer Mischung von fünf leichtflüchtigen Verbindungen optimiert. Unter den optimierten Bedingungen konnten die flüchtigen Modellsubstanzen bis zu Konzentrationen von 0,01 – 0,02 µg/l nachgewiesen werden, diese Nachweisgrenzen ließen sich durch eine Erhöhung der Wassertemperatur auf 80 °C und Sättigen der Probe mit Natriumchlorid auf 0,002 µg/l verringern. Die Kopplung Hohlfaserextraktion-Thermodesorption / GC-MS zeigte eine gute Reproduzierbarkeit und war im Konzentrationsbereich 0,02 - 10 µg/l linear. Die Extraktionsausbeuten variierten bei einer 30-minütigen Anreicherung zwischen 22,8 und 36,8 %. Besondere Beachtung wurde der Untersuchung von Memory-Effekten innerhalb der gesamten Methode geschenkt. Sie waren vorwiegend auf den unvollständigen Transfer der Analyte aus der Silikonhohlfaser in den Gasstrom zurückzuführen. Diese Memory-Effekte konnten durch ein 30-minütiges Spülen der Hohlfaser mit einem Luftstrom von 1 l/min auf weniger als 1 % reduziert werden. Daher wurde dieser Schritt in die Probenvorbereitung integriert. Anhand der Analyse von Grundwas-

serproben wurde die Zuverlässigkeit der Methode für quantitative VOC-Bestimmungen belegt. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung zu denen der als Referenzmethode verwendeten konventionellen statischen Headspace / GC-FID.

Um die Eignung der Kombination Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS auch für die Analytik semivolatiler Verbindungen zu überprüfen, wurden als Modellsubstanzen die Chlorbenzole von Tri- bis Hexachlorbenzol untersucht. Dabei erwies sich der direkte Kontakt zwischen Membran und Wasser als der effizienteste Extraktionsmodus. Die Extraktionsraten der Chlorbenzole nahmen bei 20 °C Wassertemperatur mit Zunahme des Chlorierungsgrades von 36,8 % für Monochlorbenzol bis auf 0,6 % für Hexachlorbenzol ab, was mit einer Verschlechterung der Nachweisempfindlichkeit einher ging. Gleichzeitig nahmen die Memory-Effekte in der Membran zum Hexachlorbenzol hin drastisch zu. Diese konnten nur durch das Reinigen der Hohlfasermembran mit Lösemittel effektiv reduziert werden.

Die Extrahierbarkeit der Chlorbenzole konnte durch eine Erhöhung der Wassertemperatur verbessert werden. Im Gegensatz zu der mit dem AirmoBTX verbundenen Anordnung wirkte sich bei der Beladung der externen Adsorptionsröhrchen mit dem Stickstoffstrom die bei höheren Temperaturen verstärkte Wasserpermeation nicht nachteilig aus. Dies ermöglichte die Durchführung der Membranextraktion bei Probertemperaturen bis 80 °C. Dadurch wurde eine Zunahme und gleichzeitig eine Angleichung der Extraktionsausbeuten der Chlorbenzole auf 33,9 – 53,8 % erzielt. Obwohl sich auch die Memoryeffekte verringerten, konnte dennoch nicht auf das Waschen der Membran mit Methanol verzichtet werden. Insgesamt konnte der Anwendungsbereich der Methode durch Temperaturerhöhung mit guten Nachweisgrenzen von 0,05 - 0,1 µg/l auf die Tri- und Tetrachlorbenzole erweitert werden. Für Penta- und Hexachlorbenzol war eine Verschlechterung von Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Extraktion zu verzeichnen. Sie sind als Grenzfälle des Anwendungsbereiches der Membranextraktion anzusehen. Die Anwendbarkeit der Membranextraktion-Thermodesorption / GC-MS für polare VOC wurde anhand von 2- und 4-Chlorphenol, Phenol, 2-Methylphenol und 2,4-Dichlorphenol untersucht. Ein Vergleich unterschiedlicher flacher Polymerrmembranen wies auch für diese Komponenten Silikongummi als das am besten geeignete Membranmaterial aus. Die Extraktionsausbeuten der Phenole konnten durch die Erhöhung der Wassertemperatur und das Sättigen der Probe mit Salz entscheidend verbessert werden. Die Extraktionseffizienz der Hohlfaser lag dabei deutlich über der von Flachmembranen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Hohlfaser wesentlich effektiver von Stickstoff durchströmt werden konnte als das Flachmembran-Modul. Unter den so optimierten Bedingungen wurden die Leistungsparameter der Silikonhohlfaser-Extraktion für Phenole bestimmt. Die Extraktionsausbeuten der Phenole variierten bei 70 °C und aus mit Natriumchlorid gesättigter Lösung von 9,9 % für Phenol und 49,5 % für 2,4-Dichlorphenol und korrelierten mit der Wasserlöslichkeit und dem Dampfdruck der Substanzen. Die Methode wies Nachweisgrenzen von 0,05 - 0,5 µg/l je Substanz und eine gute Reproduzierbarkeit auf. Als negativ zu bewerten waren jedoch der zu kleine Linearbereich (1 - 20 µg/l) sowie hohe Memory-Effekte für 4-Chlorphenol und Phenol, die auch nach dem Reinigen der Membran mit Lösemittel noch feststellbar waren.

Insgesamt ist die Kombination Membranextraktion-Thermodesorption also für semivolatile und polarere Analyte aus Wasser nur bedingt geeignet. Bei der Methodenentwicklung sollte der sorgfältigen Bestimmung von Memory-Effekten besondere Beachtung geschenkt werden. Für unpolare flüchtige Verbindungen zeigte sich die Membranextraktion hingegen als ähnlich leistungsfähig wie eine Purge-and-Trap-Methode, wobei die Membranextraktion besonders für schäumende oder partikelreiche Proben einfacher zu handhaben sein dürfte.

Membrangesteuerte Lösemittlextraktion

Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Technik der membrangesteuerten Lösemittlextraktion erprobt. Dazu wurde eine Zelle konstruiert, die eine Extraktion von 10 ml flüssiger Probe durch eine dünne Polymermembran in bis zu 1 ml organisches Lösemittel durch horizontales Schütteln des liegenden Gefäßes ermöglichte. Der Lösemittlextrakt wurde anschließend in ein Autosampler-Vial überführt und ein 100 - 400 µl-Aliquot mittels Large-Volume-Injektion / GC-ECD analysiert.

Die Methode wurde anhand der Reihe der Chlorbenzole von den Trichlorbenzolen bis zum Hexachlorbenzol und einiger HCH-Isomere optimiert. Im Rahmen der Erprobung verschiedener Membranmaterialien und -dicken stellte sich eine 50 µm dicke Folie aus LDPE (Low density polyethylene) als besonders geeignet heraus. Hinsichtlich der Extraktionszeit erwies sich eine Anreicherungszeit von einer Stunde als ausreichend, um Extraktionsausbeuten der Modellsubstanzen aus Wasser von 80 - 100 % zu erzielen. Die Eignung der Methode als reproduzierbare und quantitative Probenvorbereitungstechnik wurde durch die Bestimmung der Leistungsparameter Nachweisgrenzen, Linearbereich und Reproduzierbarkeit aus dotierten Wasserproben gezeigt. Die Nachweisgrenzen ließen sich durch eine Erhöhung des Injektionsvolumens auf 400 µl auf Werte von 2 - 5 ng/l je Komponente senken. Der Linearbereich erstreckte sich von 0,01 - 10 bzw. 25 µg/l. Die Untersuchung von Matrixeinflüssen auf die Extraktionsausbeuten der Modellsubstanzen zeigte einen sehr geringen Effekt des Zusatzes von Natriumchlorid und Huminsäure-Natriumsalz zu der Wasserprobe. Die Anwesenheit des Detergenz Natriumdodecylsulfat hingegen erhöhte die Extraktionsausbeute nur der höhersiedenden Testverbindungen, während ein erhöhter Methanolanteil eine Zunahme aller extrahierten Substanzmengen bewirkte. Die membrangesteuerte Lösemittlextraktion wurde abschließend für die Quantifizierung der Modellsubstanzen in stark mit verschiedenen Organika kontaminierten Grundwässern aus Bitterfeld eingesetzt und die so ermittelten Gehalte mit denen verglichen, die nach einer konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt worden waren. Beide Extraktionsmethoden lieferten Ergebnisse derselben Größenordnung. Anhand der GC-ECD-Chromatogramme war jedoch erkennbar, daß die membrangesteuerte Lösemittlextraktion eine selektivere Abtrennung der Analyte von der Probenmatrix ermöglichte als die konventionelle Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Die Anwendbarkeit der membrangesteuerten Lösemittlextraktion auf komplexe Matrices wurde anschließend am Beispiel von dotiertem Urin und dotierter H-Milch überprüft. Die Extraktionsausbeuten und Nachweisgrenzen der Chlorbenzole und HCH aus Urin stimmten mit denen aus Wasser überein. Es

wurden keine Matrixstörungen oder andere negativen Einflüsse der Chromatographie beim Arbeiten mit Urinextrakten beobachtet.

Aus Milch (haltbare Vollmilch, Fettanteil 3,5 %) konnten die Organochlor-Komponenten nur mit Ausbeuten von 0,3 - 15 %, also in wesentlich geringerem Maße als aus reinem Wasser, extrahiert werden. Die LDPE-Membran schloß Milchproteine und -fette effektiv aus dem organischen Lösemittelextrakt aus, so daß weder Störungen der GC-Trennung noch eine Verschmutzung des analytischen Systems auftraten. Die Wiederfindung der Modellsubstanzen aus Milch konnte nur durch eine Verlängerung der Extraktionszeit gesteigert werden. Eine Bestimmung der Leistungsparameter der membrangesteuerten Milchemtraktion bei einer Extraktionszeit von drei Stunden wies die Methode als noch nicht ausreichend empfindlich und reproduzierbar aus, um damit Organochlorverbindungen in einem für umweltbedingte Kontaminationen relevanten Bereich nachzuweisen. Weitere Schritte zur Optimierung der Extrahierbarkeit von organischen Verbindungen aus Proben mit einem hohen Anteil organischer Matrix könnten der Zusatz von Lösungsvermittlern zur Probe, die Erwärmung der Probe oder die Denaturierung von in den Proben vorliegenden Proteinen sein.

Insgesamt hat die membrangesteuerte Lösemittelextraktion ein hohes Entwicklungspotential und ein breites Anwendungsspektrum. Für die Untersuchung komplexer Proben sollte sie mit einer Large-Volume-Injektion mit nachfolgender GC-MS-Analytik kombiniert werden. Eine Beeinflussung der Selektivität der Extraktion ist zum einen durch die Wahl des Lösemittels und zum anderen durch die Verwendung unterschiedlicher Membranmaterialien denkbar. Im Hinblick auf eine Automatisierung dieser Technik wäre die Integration des Extraktionsschrittes in eine automatische Probenaufgabe mit der Möglichkeit des Schüttelns der Proben und der nachfolgenden Entnahme des Extraktes oberhalb der Membran mit der Injektionsspritze einer Large-Volume-Injektion denkbar.

6. Literatur

- Abeel, S.M.; Vickers, A.K.; Decker, D. (1994): *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 329.
- Aptel, P.; Neel, J. (1986): *Pervaporation - Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Dordrecht (Holland): D. Reidel Publishing Company.
- Arthur, C.L.; Killam, L.M.; Motlagh, S.; Lim, M.; Potter, D.W.; Pawliszyn, J. (1992): *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 979.
- Ashley, D.L.; Bonin, M.A.; Cardinali, F.L.; McCraw; Holler, J.S.; Neeham, L.L.; Patterson, D.G. (1992): *Anal. Chem.*, **64**, 1021.
- Askari, M.D.F.; Maskarinec, M.P.; Smith, S.M.; Beam, P.M.; Travis, C.C. (1996): *Anal. Chem.*, **68**, 3431.
- Ballesteros, E.; Gallego, M.; Valcárel, M. (1990), *Anal. Chem.*, **62**, 1597.
- Ballschmitter, K.; Wittlinger, R. (1991): *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1103.
- Balthussen, E.; Janssen, H.-J.; Sandra, P.; Cramers, C.A. (1997 a): *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 385.
- Balthussen, E.; Janssen, H.-J.; Sandra, P.; Cramers, C.A. (1997 b): *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 395.
- Balthussen, E.; den Boer, A.; Sandra, P.; Janssen, H.G.; Cramers, C. (1999 a): *Chromatographia*, **49**, 520.
- Balthussen, E.; Sandra, P.; David, F.; Cramers, C.A. (1999 b): *J. Microcol. Sep.*, **11**, 737.
- Balthussen, E.; Sandra, P.; David, F.; Janssen, H.G.; Cramers, C. (1999 c): *Anal. Chem.*, **22**, 5193.
- Bartsch, R.A.; Way, J.D. (1996): Chemical separations with liquid membranes, *ACS Symposium Series 642*, American Chemical Society.
- Baudot, A.; Marin, M. (1996): *J. Membrane Sci.*, **120**, 207.
- Baudot, A.; Marin, M. (1997): *Trans. I. Chem. E.*, **75 C**, 117.
- Baudot, A.; Souchon, I.; Marin, M. (1999): *J. Membrane Sci.*, **158**, 167.
- Bauer, S.J.; Cooks, R.G. (1993 a): *Am. Lab.*, **25**, 36.
- Bauer, S.J.; Cooks, R.G. (1993 b): *Talanta*, **40**, 1031.
- Bayo, J.; Moreno, M.A.; Prieta, J.; Diaz, S.; Suarez, G.; Dominguez, L. (1994): *J. AOAC Int.*, **77**, 854.
- Belardi, R.B.; Pawliszyn, J.B. (1989): *J. Water Pollut. Res. J. Can.*, **24**, 179.
- Bell, C.M.; Gerner, F.J.; Strathmann, H. (1988): *J. Membrane Sci.*, **36**, 315.
- Beltran, J.; López, F.J.; Forcada, M.; Hernández, F. (1997): *Chromatographia*, **44**, 274.

LITERATUR

- Bengtson, G. (1998), GKSS Geesthacht, persönliche Mitteilung.
- Bennett, M.; Brisdon, B.J.; England, R.; Field, R.W. (1997): *J. Membrane Sci.*, **137**, 63.
- Bier, M.E.; Kotiaho, T.; Cooks, R.G. (1990): *Anal. Chim. Acta*, **231**, 175.
- Blanchard, R.D.; Hardy, J.K. (1984): *Anal. Chem.*, **56**, 1621.
- Blanchard, R.D.; Hardy, J.K. (1985): *Anal. Chem.*, **57**, 2349.
- Blanchard, R.D.; Hardy, J.K. (1986): *Anal. Chem.*, **58**, 1529.
- Böddeker, K.W.; Bengtson, G.; Bode, E. (1990): *J. Membrane Sci.*, **53**, 143.
- Bohnenstengel, F.; Soltani, N.; Baltes, W. (1993): *J. Chromatogr. A*, **655**, 249.
- Boos, K.-S.; Grimm, C.-H. (1999): *Trends Anal. Chem.*, **18**, 175.
- Borelli, R.; Fiorani, T.; Golfetto, P. (1996): *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 457.
- Brodbelt, J.S.; Cooks, R.G. (1985): *Anal. Chem.*, **57**, 1153.
- Brodbelt, J.S.; Cooks, R.G.; Tou, J.C.; Kallos, G.S.; Dryzga, M.D. (1987): *Anal. Chem.*, **59**, 454.
- Brookes, P.R.; Livingston, A.G. (1994): *Biotechnol. Progr.*, **10**, 65.
- Brown, R.H.; Purnell, C.J. (1979): *J. Chromatogr.*, **178**, 79.
- Burger, B.V.; Le Roux, M. (1993): *J. Chromatogr.*, **642**, 117.
- Burger, B.-V.; Burger, W.J.G.; Burger, I. (1996): *J. High. Res. Chromatogr.*, **19**, 571.
- Carabias Martínez, R.; Rodríguez Gonzalo, E.; Hernández Fernández, E.; Hernández Méndez, J. (1995): *Anal. Chim. Acta*, **304**, 323.
- Chambers, D.R. (1999): *J. Am. Wat. Res. Assoc.*, **35**, 143.
- Chiarotti, M.; Marsili, R. (1994): *J. Microcolumn Sep.*, **6**, 577.
- Compendium Method TO-17. (1997): The determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes; US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- Dean, J.R. (Hrsg.) (1998): *Extraction methods for environmental analysis*, John Wiley & Sons, England.
- Degn, H.; Kristensen, B. (1986): *J. Biochem. Biophys. Methods*, **12**, 305.
- Dercksen, A.; Laurens, J.; Axcell, B.C.; Rohwer, E. (1996): *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **54**, 228.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1987): Manual of pesticide residue analysis, 1, VCH Verlag, Weinheim- New York, 297.
- Diaz, S.; Moreno, M.A.; Dominguez, L.; Suárez, G.; Blanco, J.L. (1993): *J. Dairy Sci.*, **76**, 1845.

- Djane, N.-K.; Bergdahl, I.A.; Ndung'u, K.; Schütz, A.; Johansson, G.; Mathiasson, L. (1997): *Analyst*, **122**, 1073.
- Dominguez, L.; Blanco, J.L.; Moreno, M.A.; Diaz, S.D.; Prieta, J.; Camara, J.M.; Bayo, J.; Suárez, G. (1992): *J. AOAC Int.*, **75**, 854.
- Durix, A.; Jaussaud, P.; Garcia, P.; Bonnaire, Y.; Bony, S. (1999): *J. Chromatogr. B*, **729**, 255.
- Efer, J.; Müller, S.; Engewald, W.; Knobloch, Th.; Levsen, K. (1993): *Chromatographia*, **37**, 361.
- Eisert, R.; Levsen, K. (1996 a): *J. Chromatogr.*, **733**, 143.
- Eisert, R.; Levsen, K. (1996 b) : 18th International Symposium on Capillary Chromatography, Tagungsband, **1**, 544.
- Eisert R.; Pawliszyn, J. (1997): *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27** (2), 103.
- Engewald, W.; Teske, J.; Efer, J. (1999): *J. Chromatogr. A*, **842**, 143.
- Eustache, H.; Histi, G. (1981): *J. Membrane Sci.*, **8**, 105.
- Evans, J.E.; Arnold, J.T. (1975): *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1134.
- Farjam, A.; de Jong, G.J.; Frei, R.W.; Brinkman, U.A.Th.; Haasnoot, W.; Hamers, A.R.M.; Schilt, R.; Huf, F.A. (1988): *J. Chromatogr.*, **452**, 419.
- Farjam, A.; Vreuls, J.J.; Cuppen, W.J.G.M.; de Jong, C.J.; Brinkman, U.A.Th. (1991): *Anal. Chem.*, **63**, 2481.
- Fernández Laespada, E.; Pérez Pávon, J.L.; Moreno Cordero, B. (1998): *J. Chromatogr. A*, **823**, 537.
- Fogelqvist, E.; Krysell, M.; Danielsson, L.-G. (1986): *Anal. Chem.*, **58**, 1516.
- Forest, C. (1994): *Chemosphere*, **26**, 1355.
- Frantz, D.M.; Hardy, J.K. (1999): *J. Environ. Sci. Health*, **A34**(3), 695.
- Gabelman, A.; Hwang, S.-T. (1999): *J. Membrane Sci.*, **159**, 61.
- García Sánchez, T.; Pérez Pavón, J.L.; Moreno Cordero, B. (1997): *J. Chromatogr. A*, **766**, 61.
- Gladen, B.C.; Monaghan, S.C.; Lukyanova, E.M.; Hulchiy, O.P.; Shkyryak-Nyzhnyk, Z.A.; Sericano, J.L.; Little, R.E. (1999): *Environ. Health Perspect.*, **106**, 459.
- Goewie, C.E.; Kwakman, P.; Frei, R.W.; Brinkman, U.a.Th.; Maasfeld, W.; Seshadri, T.; Kettrup, A. (1984): *J. Chromatogr.*, **284**, 73.
- Goosens, E.C.; Bunschoten, R.G.; Engelen, D.; de Jong, D.; van den Berg, J.H.M. (1990): *J. High Resol. Chromatogr.*, **13**, 438.
- Goosens, E.C.; Broekman, M.H.; Wolters, M.H.; Strijker, R.E.; de Jong, D.; de Jong G.J.; Brinkman, U.A.Th. (1992): *J. High Resol. Chromatogr.*, **15**, 242.
- Graham, K.N.; Sarna, L.P.; Webster, G.R.B.; Gaynor, J.D.; Ng, H.Y.F. (1996): *J. Chromatogr. A*, **725**, 129.

LITERATUR

- Groszko, W.; Moore, R.M. (1998): *Chemosphere*, **36**, 3083.
- Guidotti, M.; Ravaioli, G.; Vitali, M. (1999): *J. High Resol. Chromatogr.*, **22**, 628.
- Guo, X.; Mitra, S. (1998): *J. Chromatogr. A*, **826**, 39.
- Haag, I. (1996): *Laborpraxis*, **11**, 66.
- Hallama, R.A.; Rosenberg, E.; Grasserbauer, M. (1998): *J. Chromatogr. A*, **809**, 47.
- Hansch, C.; Leo, A. (1987): The log P database, Clarmont, CA, Pomona College, 113.
- Hansch, C.; Leo, A.; Hoekman, D. (1995): Exploring QSAR - hydrophobic, electronic and steric constants, Washington DC, American Chemical Society, 16.
- Harland, B.J.; Nicholson, P.J.D.; Gillings, E. (1987): Determination of volatile organic compounds in aqueous systems by membrane inlet mass spectrometry, *Wat. Res.*, **21**, 107.
- Hauser, B.; Popp, P.; Paschke, A. (1999 a): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **74**, 107.
- Hauser, B.; Popp, P. (1999 b): *J. High Resol. Chromatogr.*, **22**, 205.
- Hayward, M.J.; Kotiaho, T.; Lister, A.K. (1990): *Anal. Chem.*, **62**, 1798.
- Hoch, G.; Kok, B. (1963): *Arch. Biochem. Biophys.*, **101**, 160.
- Hofelt, C.S.; Shea, D. (1997): *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 154.
- Hooper, K.; Petreas, M.X.; Chuvakova, T.; Kazbekova, G.; Druz, N.; Seminova, G.; Sharmanov, T.; Hayward, D.; She, J.; Visita, P.; Winkler, J.; McKinney, M.; Wade, T.J.; Grassman, J.; Stepehens, R.D. (1998): *Environ. Health Perspect.*, **106**, 797.
- Huber, M.; Estermann, G.; Bonn, G. (1988): *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331**, 486.
- Huckins, J.N.; Tubergen, M.W.; Manuweera, G.K. (1990 a): *Chemosphere*, **20**, 533.
- Huckins, J.N.; Tubergen, M.W.; Lebo, J.A.; Gale, W.; Schwartz, T.R. (1990 b): *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **73**, 290.
- Huckins, J.N.; Manuweera, G.K.; Petty, J.D.; Mackay, D.; Lebo, J.A. (1993): *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2489.
- Jahr, D. (1998): *Chromatographia*, **47**, 49.
- Jönsson, J.A.; Mathiasson, L. (1999 a): *Trends Anal. Chem.*, **18**, 318.
- Jönsson, J.A.; Mathiasson, L. (1999 b): *Trends Anal. Chem.*, **18**, 325.
- Kaufmann, A. (1997): *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 10.
- Kesner, P. (1993): *Vor-Ort und on-line Wasseranalytik mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie unter Verwendung von Polymeren zur Phasentrennung und Anreicherung*, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- Kiani, K.; Bhawe, R.R.; Sirkar, K.K. (1984): *J. Membrane Sci.*, **20**, 125.

- Knutsson, M.; Mathiasson, L.; Jönsson, J.A. (1996 a): *Chromatographia*, **42**, 165.
- Knutsson, M.; Nilvé, G.; Mathiasson, L.; Jönsson, J.A. (1996 b): *J. Chromatogr. A.*, **754**, 197.
- Koester, C.J.; Clement, E. (1993): *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24**, 263.
- Kolb, B. (1999): *J. Chromatogr. A*, **842**, 163.
- Kotiaho, T.; Lauritsen, F.R.; Choudhury, T.K.; Cooks, G.R. (1991): *Anal. Chem.*, **63**, 875 A.
- Krieger, M.S.; Hites, R.A. (1992): *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1551.
- Kumazawa, K.; Lee, X.-P.; Sato, K.; Seno, H.; Ishii, A.; Suzuli, O. (1995): *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, **13**, 142.
- Lane, D.A.; Johnson, N.D.; Barton, S.C.; Thomas, G.H.S.; Schroeder, W.H. (1988): *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 941.
- LaPack, M.A.; Tou, J.C.; Enke, C.G. (1990): *Anal. Chem.*, **62**, 1265.
- LaPack, M.A.; Tou, J.C.; McGuffin, V.L.; Enke, C.G. (1994): *J. Membrane Sci.*, **86**, 363.
- Lauritsen, F.R.; Kotiaho, T.; Choudhury, T.K.; Cooks, R.G. (1992): *Anal. Chem.*, **64**, 1205.
- Lee, H.L.; Hardy, J.K. (1998): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **72**, 83.
- Lee, H.L.; Hardy, J.K. (1999): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **73**, 211.
- Lindegård, B.; Björk, H.; Jönsson, J.A.; Mathiasson, L.; Olsson, A.-M. (1994): *Anal. Chem.*, **66**, 4490.
- Liska, I.; Krupcik, J.; Leclercq, P.A. (1989): *J. High Resol. Chromatogr.*, **12**, 577.
- Lister, A.K.; Wood, K.V.; Noon, K.; Cooks, R.G. (1989): *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **18**, 1063.
- Liu, Y.; Shen, Y.; Lee, M.L. (1997): *Anal. Chem.*, **69**, 190.
- Livingston, A.G. (1993): *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 915.
- Lopez-Avila, V. (1999): *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **29**, 195.
- Louter, A.J.H.; Brinkman, U.A.Th.; Ghijsen, R.T. (1993): *J. Microcol. Sep.*, **5**, 303.
- Louter, A.J.H.; Vreuls, J.J.; Brinkman, U.A.Th. (1999): *J. Chromatogr. A.*, **842**, 391.
- Luo, Y.Z.; Yang, M.J.; Pawliszyn, J. (1995): *J. High Resol. Chromatogr.*, **18**, 727.
- Luo, Y.Z.; Adams, M.; Pawliszyn, J. (1997): *Analyst*, **122**, 1461.
- Luo, Y.Z.; Adams, M.; Pawliszyn, J. (1998): *Anal. Chem.*, **70**, 248.
- Mangani, F.; Cenciarini, R. (1995): *Chromatographia*, **41**, 679.
- Matz, G.; Kesner, P. (1993): *Anal. Chem.*, **65**, 2366.
- Matz, G.; Lennemann, F. (1996 a): *J. Chromatogr. A*, **750**, 141.

LITERATUR

- Matz, G.; Schröder, W.; Ollesch, T. (1996 b): *J. Chromatogr. A*, **750**, 151.
- Matz, G.; Loogk, M.; Lennemann, F. (1998): *J. Chromatogr. A*, **819**, 51.
- Matz, G.; Kilbeka, G.; Dahl, J.; Lenneman, F. (1999): *J. Chromatogr. A*, **830**, 365.
- Mayes, A.G.; Mosbach, K. (1997): *Trends Anal. Chem.*, **16**, 321.
- Megersa, N.; Solomon, T.; Jönsson, J.A. (1999): *J. Chromatogr. A*, **830**, 203.
- Melcher (1988): *Anal. Chim. Acta*, **214**, 299.
- Melcher, R.G.; Morabito, P.L. (1990): *Anal. Chem.*, **62**, 2183.
- Melcher, R.G.; Bukke, D.W.; Hughes, G.H. (1992): *Anal. Chem.*, **64**, 2258.
- Van de Merbel, N.C.; Hageman, J.J.; Brinkman, U.A.Th. (1993): *J. Chromatogr.*, **634**, 1.
- Miller, K.G.; Poole, C.F.; Pawlowski, T.M.P. (1996): *Chromatographia*, **42**, 639.
- Mitra, S.; Yun, C. (1993): *J. Chromatogr.*, **648**, 415.
- Mitra, S.; Zhang, L.; Zhu, N.; Guo, X. (1996 b): *J. Microcolumn Sep.*, **8**, 21.
- Mitra, S.; Zhu, N.; Zhang, X.; Kebbekus, B. (1996 a): *J. Chromatogr. A*, **736**, 165.
- Mitra, S.; Zhu, N.; Li, Z. (1996 c): *Eighteenth International Symposium on Capillary Chromatography*, **1**, 154.
- Mitra, S.; Guo, X. (1998): *Anal. Lett.*, **31**, 367.
- Mol, H.G.J.; Janssen, H.-G.M.; Cramers, C.A.; Brinkman, U.A.Th. (1993): *J. High Resol. Chromatogr.*, **16**, 459.
- Mol, H.G.J.; Janssen, H.-G.M.; Cramers, C.A.; Vreuls, J.J.; Brinkman, U.A.Th. (1995): *J. Chromatogr. A*, **703**, 277.
- Mol, H.G.J.; Althuisen, M.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.A. (1996): *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 69.
- Munari, F.; Colombo, P.A.; Magni, P.; Zolioli, G.; Trestianu, S.; Gorb, K. (1994), in P. Sandra (Editor), *Proc. 17th Inter. Symp. Capillary Chromatogr.*, Riva del Garda, Hüthig, Heidelberg, 1036.
- Namiesnik, J.; Górecki, T.; Biziuk, M.; Torres, L. (1990): *Anal. Chim. Acta*, **237**, 1.
- Neubert, R.; Fürt, W. (1989): *Pharmazie in unserer Zeit*, **84**, 220.
- Nguyen, T.Q.; Nobe, K. (1987): *J. Membrane Sci.*, **30**, 11.
- Nilvé, G.; Audunsson, G.; Jönsson, J.A. (1989): *J. Chromatogr.*, **471**, 151.
- Nilvé, G.; Knutsson, M.; Jönsson, J.A. (1994), *J. Chromatogr. A*, **688**, 75.
- Onuska, F.I. (1989): *J. HRC & CC*, **12**, 4.
- Ortner, E.K.; Rohwer, E.R. (1996): *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 336.

- Otto, M. (1995): *Analytische Chemie*, VCH-Verlag, S. 28.
- Ouyang, S.; Chen, Y.H.; Xu, Y. (1997): *Anal. Chim. Acta*, **337**, 165.
- Papaefstathiou, I.; Luque de Castro, M.D.L. (1995): *Anal. Chem.*, **67**, 3916.
- Papaefstathiou, I.; Luque de Castro, M.D. (1997): *J. Chromatogr. A*, **779**, 352.
- Paul, D. (1997): *GIT Fachz. Lab.*, **10**, 960.
- Pauwels, A.; Wells, D.A.; Covaci, A.; Schepens, P.J.C. (1999): *J. Chromatogr. B*, **723**, 117.
- Pawliszyn, J. (1995): *Trends Anal. Chem.*, **14**, 115.
- Pawliszyn, J. (1997): *Solid phase microextraction - theory and practice*, Wiley-VCH, New York.
- Pawliszyn, J. (Hrsg.) (1999): *Applications of solid phase microextraction*, RSC Chromatography monographs, Cambridge.
- Peñalver, A.; Pocurull, E.; Borrull, F.; Marcé, R.M. (1999): *Trends Anal. Chem.*, **18**, 557.
- Picó, Y., Louter, A.J.H.; Vreuls, J.J.; Brinkman, U.A.Th. (1994 a): *Analyst*, **119**, 2025.
- Picó, Y.; Vreuls, J.J.; Ghijsen, R.T.; Brinkman, U.A.Th. (1994 b): *Chromatographia*, **38**, 461.
- Poddar, T.K.; Majumdar, S.; Sirkar, K.K. (1996 a): *J. Membrane Sci.*, **120**, 221.
- Poddar, T.K.; Majumdar, S.; Sirkar, K.K. (1996 b) *AIChE J.*, **42**(11), 3267.
- Poole, S.K.; Poole, C.F. (1996): *Anal. Commun.*, **33**, 15H.
- Popp, P.; Kauert, A.; Kalbitz, K. (1995): *GIT Fachz. Lab.*, **39**, 325.
- Popp, P.; Paschke, A. (1997): *Chromatographia*, **46**, 419.
- Potter, D.W.; Pawliszyn, J. (1992): *J. Chromatogr. A*, **625**, 247.
- Pratt, K.; Pawliszyn, J. (1992 a): *Anal. Chem.*, **64**, 2101.
- Pratt, K.; Pawliszyn, J. (1992 b): *Anal. Chem.*, **64**, 2107.
- Prieta, J.; Moreno, M.A.; Diaz, S.; Suarez, G.; Dominguez, L. (1994): *J. Agr. Food Chem.*, **42**, 1701.
- Ramos, L.; Eljarrat, E.; Hernández, L.M.; Rivera, J.; González, M.J. (1999): *Chemosphere*, **38**, 2577.
- Rantalainen, A.L.; Ikonomou, M.G.; Rogers, I.H. (1998): *Chemosphere*, **37**, 1119.
- De la Riva, C.; Anadon, A. (1991): *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **46**, 527.
- Reupert, R.; Plöger, E. (1989): *Vom Wasser*, **72**, 211.
- Da Rocha, E.C.; Augusto, F.; Pires Valente, A.L. (1999): *J. Microcolumn Sep.*, **11**, 29.
- Rodríguez Gonzalo, E.; Pérez Pavón, J.; Ruzicka, J.; Christian, G.D. (1992): *Anal. Chim. Acta*, **259**, 37.

LITERATUR

- Roe, V.D.; Lacy, J.M.; Stuart, J.D.; Robbins, G.A. (1989): *Anal. Chem.*, **61**, 2584.
- Roeraade, J. (1985): *J. Chromatogr.*, **330**, 263.
- De Ruiter, C.; Wolf, J.H.; Brinkmann, U.A.Th. (1987): *Anal. Chim. Acta*, **192**, 267.
- Sanierungsrahmenkonzept Bitterfeld-Wolfen vom 31.10.1994.
- Sawickas, P.J.; LaPack, M.A.; Tou, J.C. (1989): *Anal. Chem.*, **61**, 2332.
- Schäfer, B., Hennig, P.; Engewald, W. (1995): *J. High Resol. Chromatogr.*, **18**, 587.
- Scheppers Wercinski, S.A. (Hrsg.) (2000): *Solid phase microextraction - A practical guide*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Schmidt, W.J.; Meyer, H.D.; Schügerl, K.; Kuhlman, W.; Bellgardt, K.-H. (1984): *Anal. Chim. Acta*, **163**, 101.
- Segal, A.; Górecki, T.; Mussche, P.; Lips, J.; Pawliszyn, J. (2000): *J. Chromatogr. A*, **873**, 13.
- Sellergren, B. (1997): *Anal. Chem.*, **16**, 310.
- Shen, Y.; Grönberg, L.; Jönsson, J.A. (1994): *Anal. Chim. Acta*, **292**, 31.
- Shen, Y.; Jönsson, J.A.; Mathiasson, L. (1998 a): *Anal. Chem.*, **70**, 946-953.
- Shen, Y.; Mathiasson, L.; Jönsson, J.A. (1998 b): *J. Microcolumn Sep.*, **10**, 107-114.
- Shirey, R.E.; Nolan, L.; Mindrup, R.; Application note Supelco 15, no. 2, 1.
- Shoemaker, J.A.; Bellar, T.A.; Eichelberger, J.W.; Budde W.L. (1993): *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 279.
- Silgoner, I.; Rosenberg, E.; Grasserbauer, M. (1997): *J. Chromatogr. A*, **768**, 259.
- Slivon, L.E.; Bauer, M.R.; Ho, J.S.; Budde, W.L. (1991): *Anal. Chem.*, **63**, 1335.
- Slobodnik, J.; Hogenboom, A.C.; Louter, A.J.H.; Brinkman, U.A.Th. (1996): *J. Chromatogr. A.*, **730**, 353.
- Stauder, E. (1992): *Membranen und Membranprozesse*, VCH Verlag, Weinheim.
- Starostin, L.; Witkiewicz, Z. (1994): *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39**, 263.
- Stevanović, S.M.; Mitrović, M.V.; Korenman, Y.I. (1999): *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 651.
- Strathman, H. (1989): *Swiss Biotechnol.*, **7**, 13.
- Stürken, K. (1994 a): *Pervaporation - Ein Membranverfahren zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen, Vakuum in der Praxis*, **2**, 133.
- Stürken, K. (1994 b): *Organophile Pervaporation: Ein Membranverfahren zur Aufarbeitung verdünnter wäßrig-organischer Lösungen*, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- Takeuchi, T.; Fukuma, D.; Matsui, J. (1999): *Anal. Chem.*, **71**, 285.

- Teske, J.; Efer, J.; Engewald, W. (1998): *Chromatographia*, **47**, 35.
- Teske, J. (1999): *Large-Volume-Injektion in der Kapillar-Gaschromatographie: Möglichkeiten der temperaturprogrammierten Injektion (PTV) bei der Bestimmung von organischen Wasserinhaltsstoffen*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig.
- Ulrich, S.; Martens, J. (1997): *J. Chromatogr. B*, **696**, 217.
- Venema, A.; Jelink, J.T. (1996): *J. High Resol. Chromatogr.*, **19**, 234.
- Vreuls, J.J.; de Jong, G.J.; Ghijsen, R.T.; Brinkman, U.A.Th. (1993): *J. Microcolumn Sep.*, **5**, 317.
- Wagner, C. (1995): *Das Transportverhalten topisch applizierter Antiseptika in künstlichen und biologischen Membransystemen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Watson, D.I.M.; Zhang, G.S.; Payne, P.A. (1992): *J. Membrane Sci.*, **73**, 55.
- Weil, L. (1974): *Z. Wasser Abwasser*, **7**, 169.
- Wenhu, D.; Kuangnan, C.; Jianli, L.; Zhenying, D. (1987): *Mass Spectrosc. (Tokyo)*, **35**, 122.
- Westover, L.B.; Tou, J.C.; Mark, J.H. (1974): *Anal. Chem.*, **46**, 568.
- Wieczorek, P.; Jönsson, J.A.; Mathiasson, L. (1997): *Anal. Chim. Acta.*, **346**, 191.
- Wild, P. (1999): *Bestimmung ausgewählter Chlororganika in Hausstaub- und Urinproben zweier unterschiedlich belasteter Gebiete*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig.
- Winston Ho, W.S.; Sirkar, K.K. (1992): *Membrane Handbook*, Van Norstrand Reinhold, New York.
- Wong, P.S.H.; Cooks, R.G. (1995): *Anal. Chim. Acta*, **310**, 387.
- Woelfenden, E. (1997): *J. Air Waste Managem. Assoc.*, **47**, 20.
- Xu, Y.H.; Mitra, S. (1994): *J. Chromatogr. A*, **688**, 171.
- Yalkowsky, S.H.; Dannenfelser, R.M. (1992): *The Aquasol database of aqueous solubility*, 5th ed., Tucson, AZ, University of Arizona, College of Pharmacy.
- Yang, M.J.; Pawliszyn, B.; Pawliszyn, B. (1992): *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 306.
- Yang, M.J.; Pawliszyn, J. (1993 a): *Anal. Chem.*, **65**, 2538.
- Yang, M.J.; Pawliszyn, J. (1993 b): *Anal. Chem.*, **65**, 1758.
- Yang, M.J.; Harms S.; Luo, Y.Z.; Pawliszyn, J. (1994 a): *Anal. Chem.*, **66**, 1339.
- Yang, M.J.; Luo, Y.Z.; Pawliszyn, P. (1994 b): *Chemtech*, **Oct.**, 31.
- Yang, M.J.; Pawliszyn, J. (1996 a): *J. Microcolumn Sep.*, **8**, 89.
- Yang, M.J.; Pawliszyn, J. (1996 b): *LC-GC Intern.*, **May**, 283.
- Yang, M.J.; Adams, M.; Pawliszyn, J. (1996 c): *Anal. Chem.*, **68**, 2782.
- Zander, A.K.; Pingert, P. (1997): *Wat. Res.*, **31**, 301.

LITERATUR

Zhang, G.Z.; Hardy, J.K. (1989): *J. Environ. Sci. Health*, **A24(3)**, 279.

Zhang, Z.; Yang, M.J.; Pawliszyn, J. (1994): *Anal. Chem.*, **66**, 844.

Zhu, N.; Li, Z.; Mitra, S. (1998): *J. Microcolumn Sep.*, **10**, 393.

7. Anhang

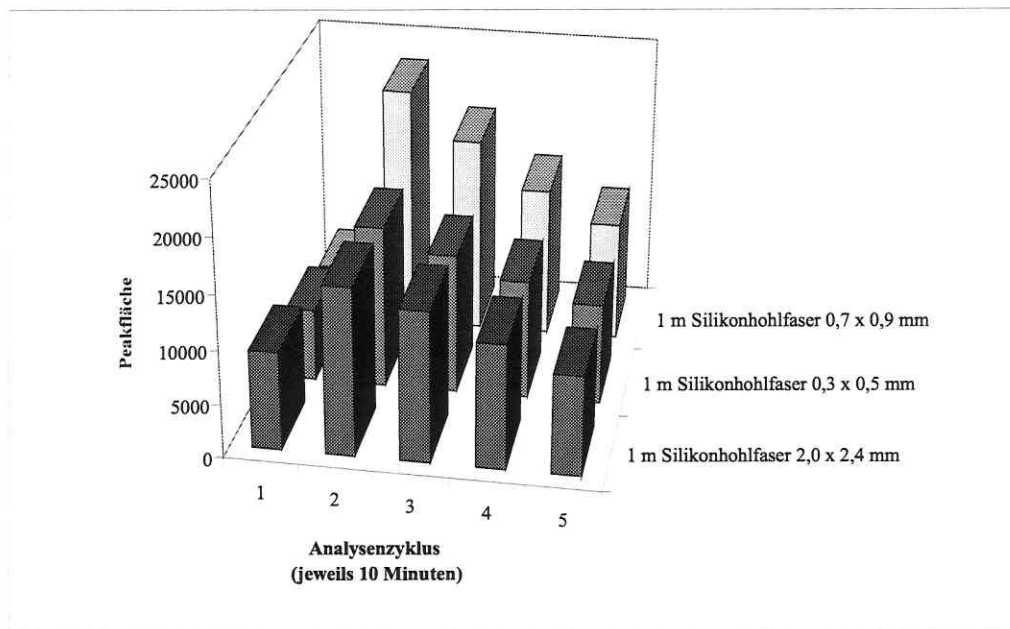


Abb. A 1: Vergleich der Extraktionseffizienz unterschiedlich dimensionierter Silikonhohlfasern ($1 \mu\text{g/l}$ Benzol, 1000 rpm, 20°C), statische Membranextraktion in Verbindung mit dem AirmoBTX

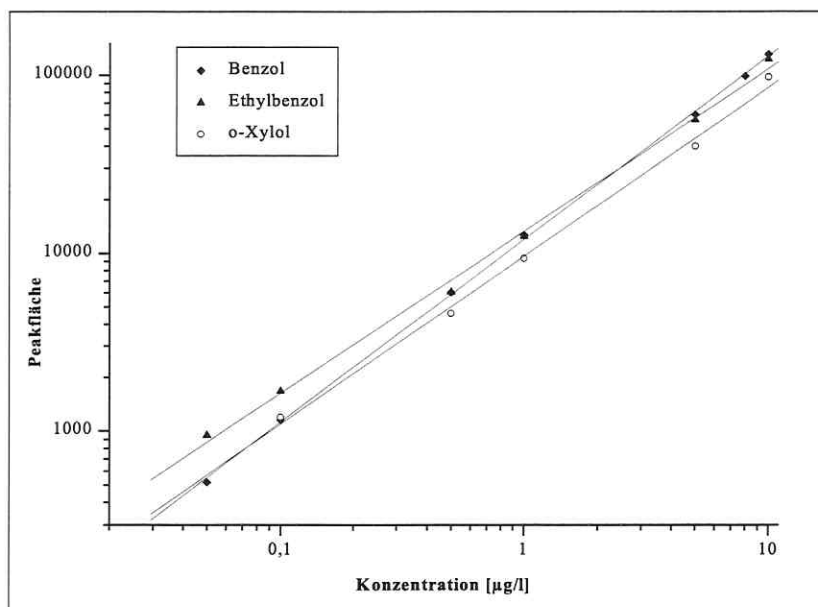


Abb. A 2: Kalibrierung der statischen Membranextraktion mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm (20°C , 1000 Upm, Korrelationskoeffizienten siehe Tab. 4.1)

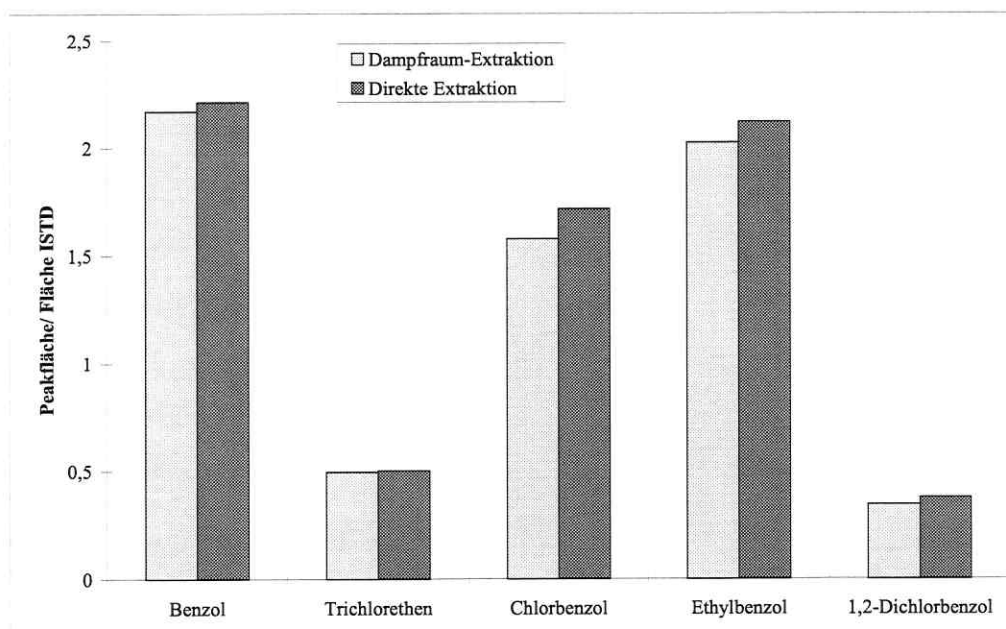


Abb. A 3: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion (0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 2 µg/l je Komponente, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

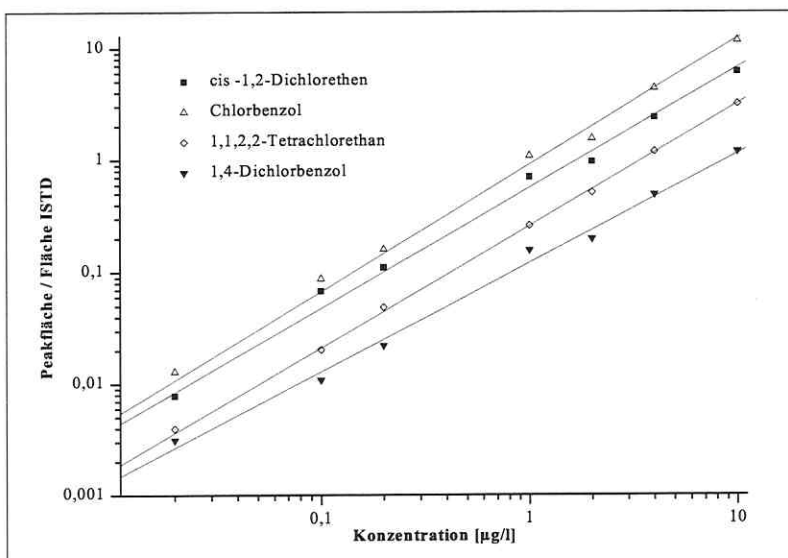


Abb. A 4: Kalibrierung der Extraktion mit 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm in Verbindung mit Thermo-desorption / GC-MS (Zusatz von je 2 µg/l Perchlorethen als ISTD, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung auf Carbotrap/ Carbotrap C)

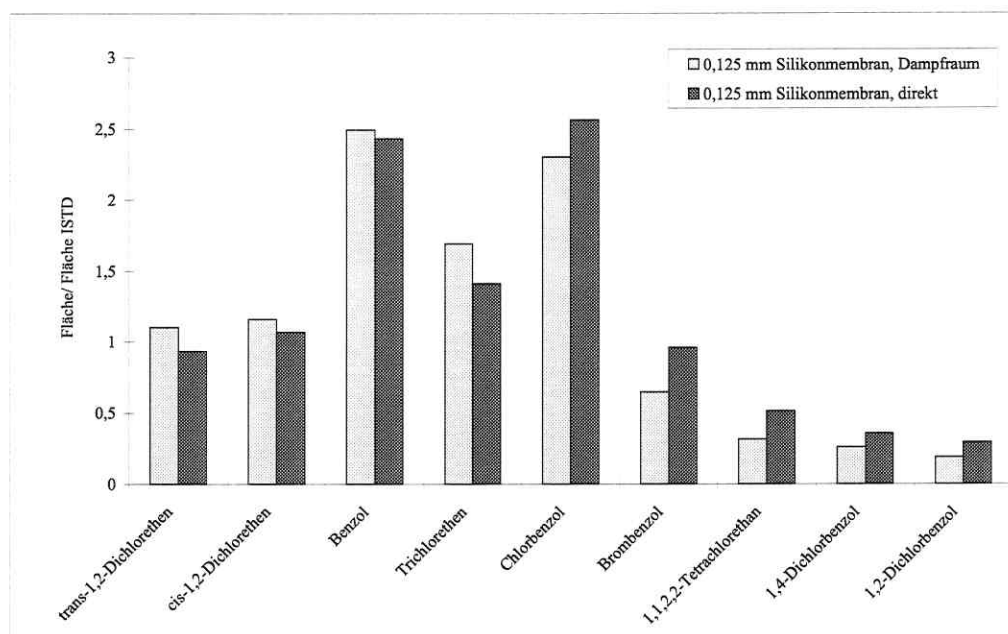


Abb. A 5: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion von je 2 µg/l VOC aus 250 ml Wasser mit 0,125 mm Silikonmembran (12,6 cm² benetzte Fläche, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm) in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS

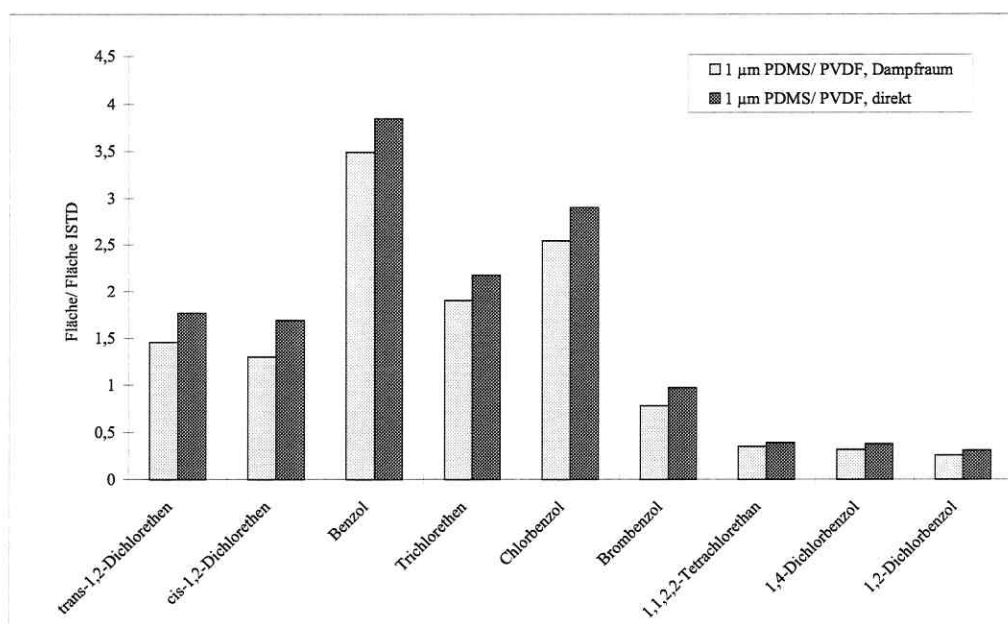


Abb. A 6: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion von je 2 µg/l VOC aus 250 ml Wasser mit 1 µm PDMS/ PVDF (12,6 cm² benetzte Fläche, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm) in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS

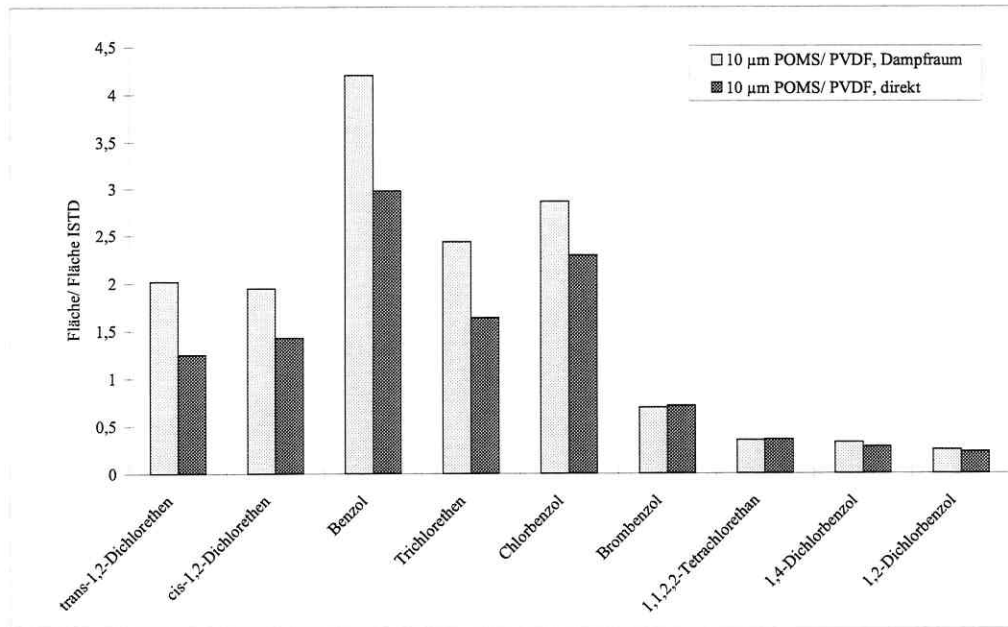


Abb. A 7: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion von je 2 µg/l VOC aus 250 ml Wasser mit 10 µm POMS/ PVDF (12,6 cm² benetzte Fläche, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm) in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS

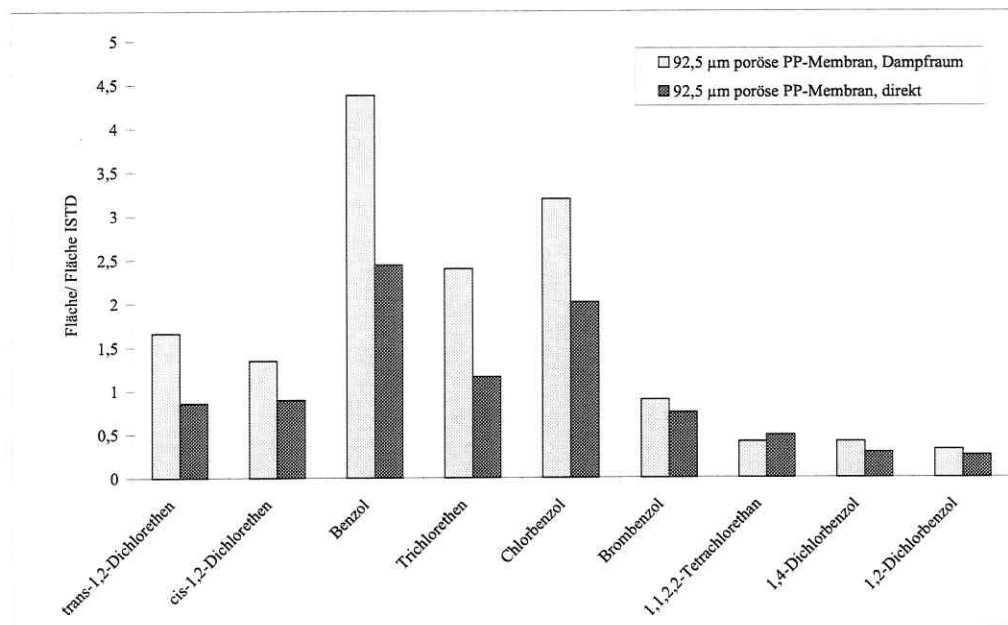


Abb. A 8: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion von je 2 µg/l VOC aus 250 ml Wasser mit poröser PP-Membran, 92,5 µm Dicke, 0,2 µm Poren (12,6 cm² benetzte Fläche, 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm) in Verbindung mit Thermodesorption / GC-MS

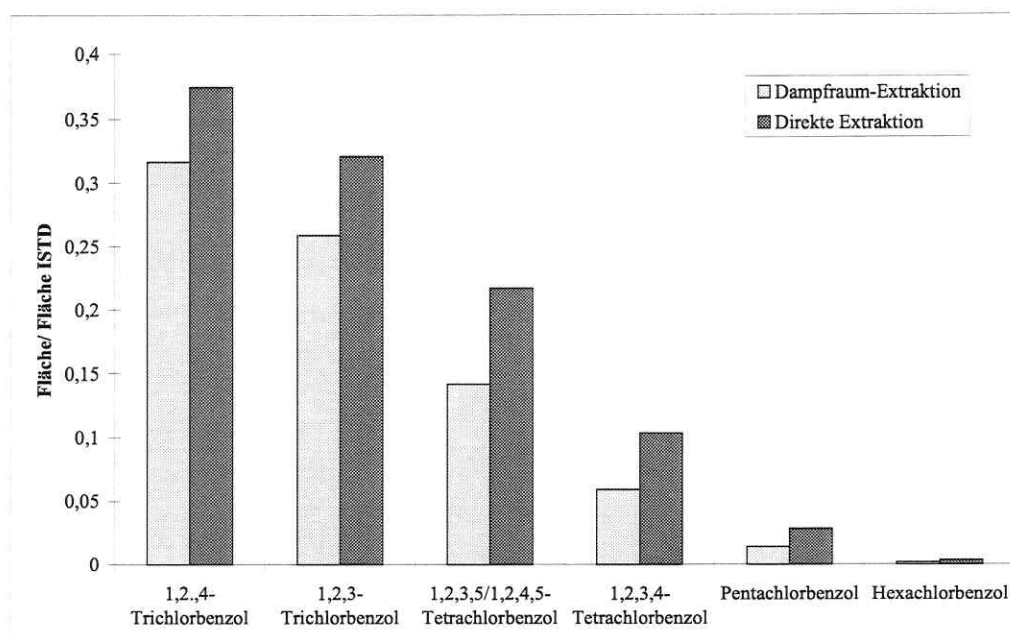


Abb. A 9: Vergleich von Dampfraum- und direkter Extraktion (10 µg/l je Komponente; 0,3 m Silikonhohlfaser 0,7 x 0,9 mm; 100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

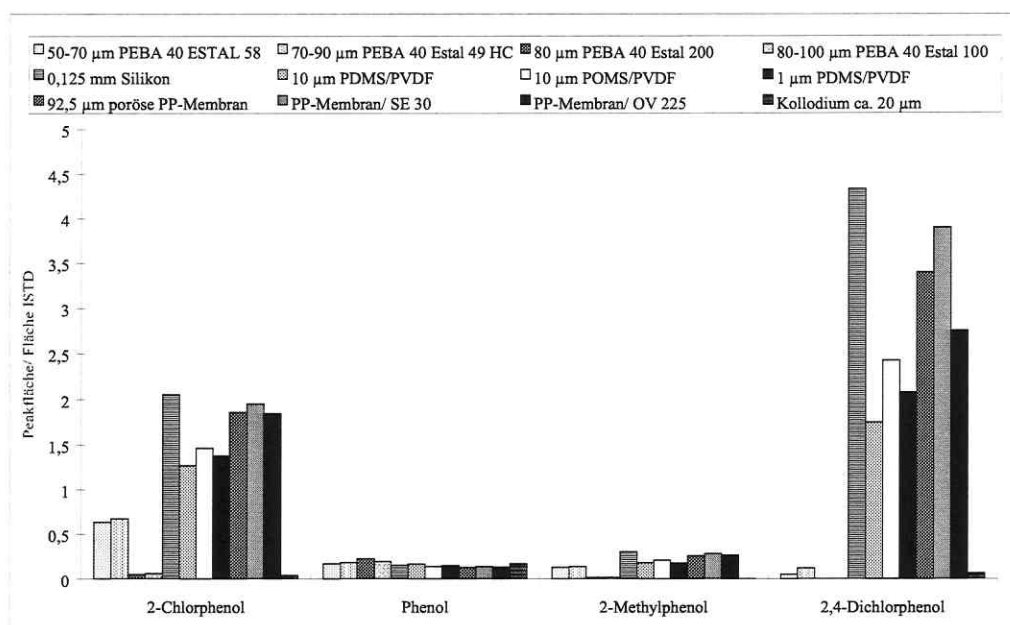


Abb. A 10 Vergleich verschiedener Flachmembranen für die direkte Extraktion von 100 µg/l je Phenol/ 400 µg/l 2,4-Dichlorphenol aus 250 ml Wasser (100 ml/min N₂, 20 °C, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

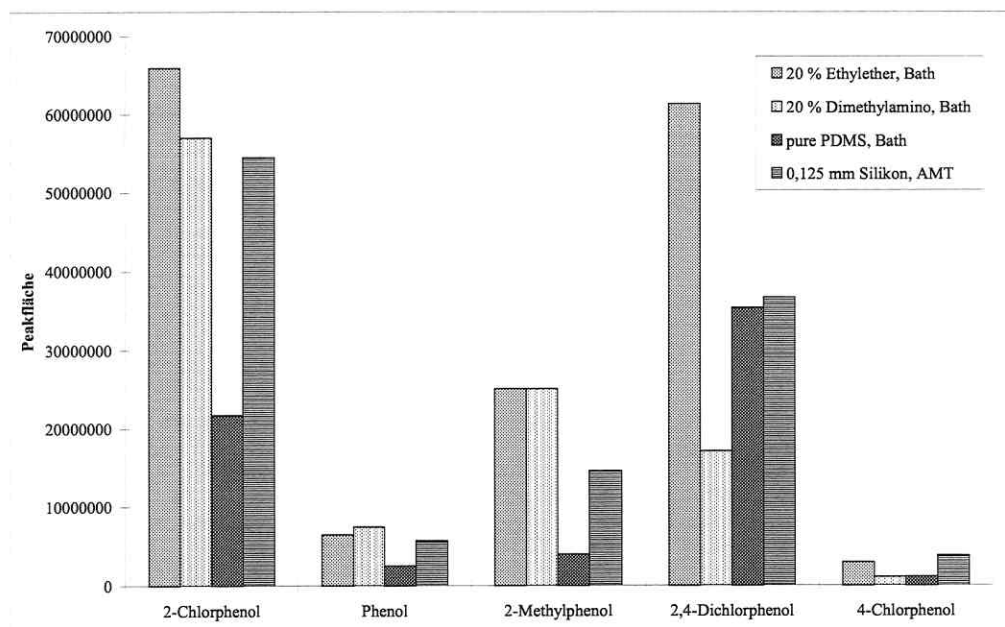


Abb. A. 11: Vergleich der funktionalisierten PDMS-Membranen mit der unfunktionalisierten PDMS- (Bath) und der kommerziellen Silikongummi-Membran für die direkte Extraktion von Phenolen aus 250 ml Wasser (20 µg/l je Phenol, 100 ml/min N₂, 70 °C, 360 g/l NaCl, 1250 Upm, 30 min Anreicherung)

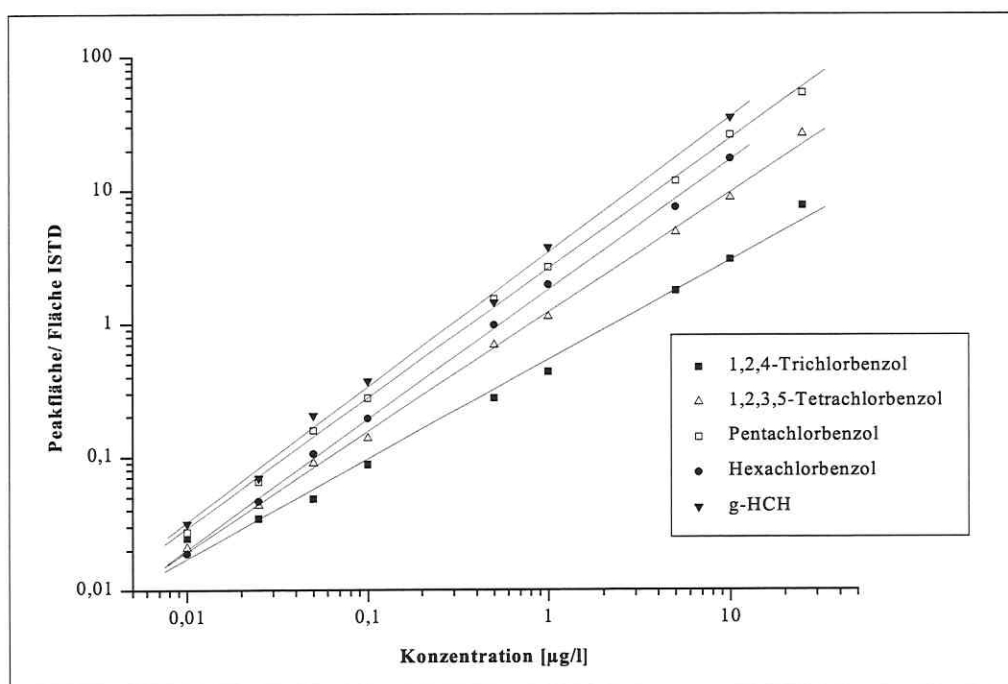


Abb. A. 12: Kalibrierung der membrangesteuerten Lösemittelextraktion von je 10 ml wässriger Probe in 800 µl Heptan (0,05 mm LDPE, 100 µl-Injektion des Extraktes, Extraktionszeit 1 h, 200 Upm)

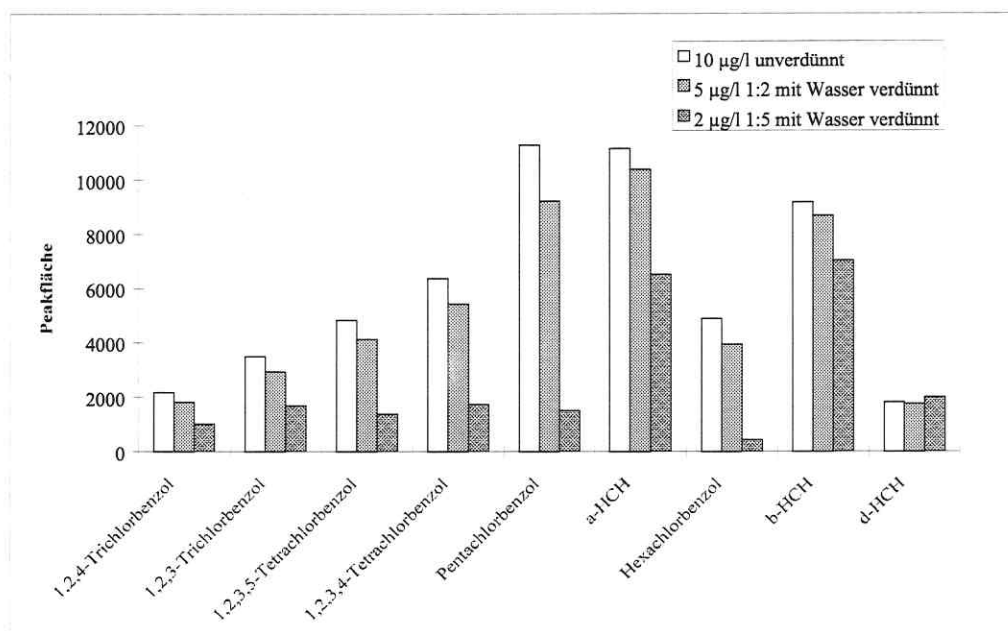


Abb.A 13: Einfluß des Verdünnens mit Wasser auf die aus dotierter Milch extrahierten Mengen der Organochlor-Komponenten (10 ml Milch mit 10 µg/l je Substanz dotiert und unverdünnt, 1:2 und 1:5 mit Wasser verdünnt durch 0,05 mm LDPE in 800 µl Heptan extrahiert, Extraktionszeit 3 h, 200 Upm, Injektionsvolumen 100 µl)

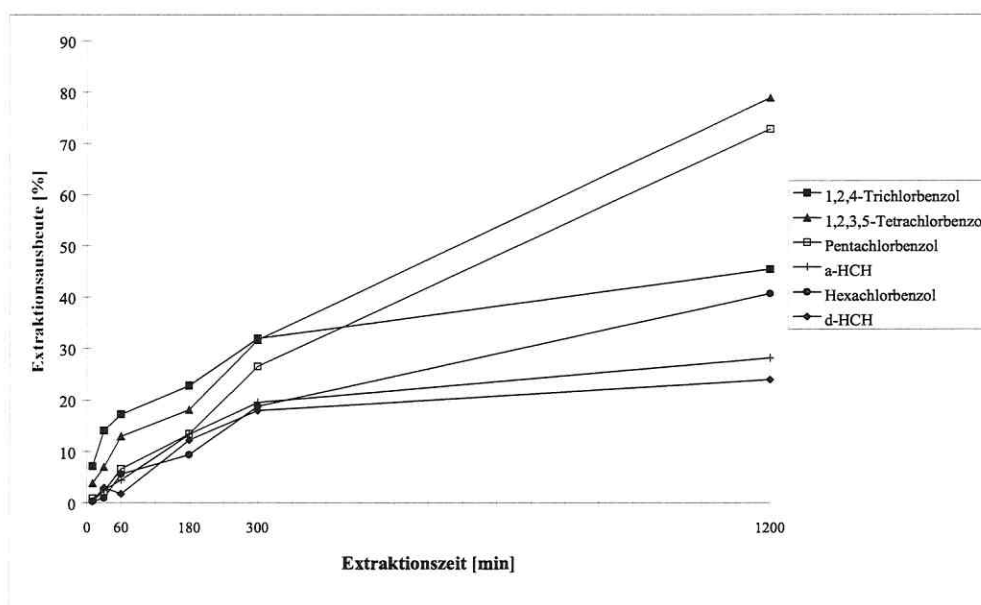


Abb. A 14: Einfluß der Extraktionszeit auf die membrangesteuerte Lösemittlextraktion von 10 µg/l je Komponente aus 10 ml Milch in 800 µl Heptan (50 µm LDPE-Membran, 200 Upm, Injektionsvolumen 100 µl)

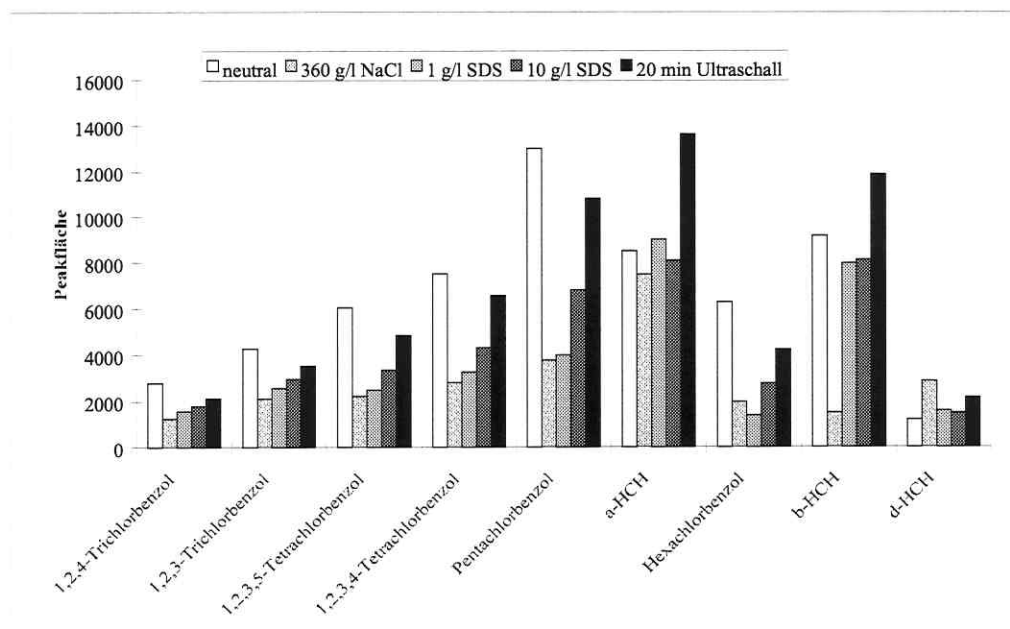


Abb. A 15: Einfluß des Zusatzes von Salz und Detergenz, sowie Ultraschallbehandlung auf die membran-gesteuerte Lösemittlextraktion von 1 µg/l je Komponente aus 10 ml Milch in 800 µl Heptan (0,05 mm LDPE, Extraktionszeit 3 h, 200 Upm, Injektionsvolumen 100 µl)

Tab A 1: Siedepunkte, Wasserlöslichkeiten und Dampfdrücke der als Modellsubstanzen verwendeten Phenole (nach Merck)

Verbindung	Siedepunkt [°C]	Wasserlöslichkeit [g/l]	Dampfdruck [hPa]
2-Chlorphenol	174	28,5	18 (51 °C)
Phenol	180	90	40,7 (25 °C)
2-Methylphenol	191	20	2,27 (60 °C)
2,4-Dichlorphenol	210	4,5	1,3 (50 °C)
4-Chlorphenol	217	27	1 (50 °C)

Tab. A 2: Wasserlöslichkeiten und Oktanol/ Wasser-Verteilungskoeffizienten der für die membrangesteuerte Lösemittelextraktion als Modellsubstanzen verwendeten Chlorbenzole und HCH

Verbindung	Wasserlöslichkeit [mg/l]	log K _{OW}
1,2,4-Trichlorbenzol	31,3 ^{a)}	4,02 ^{e)}
1,2,3-Trichlorbenzol	18 ^{a)}	4,05 ^{f)}
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	5,1 ^{a)}	4,66 ^{e)}
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	5,92 ^{a)}	4,64 ^{e)}
Pentachlorbenzol	1,33 ^{a)}	5,18 ^{e)}
Hexachlorbenzol	0,0047 ^{a)}	5,73 ^{e)}
α-HCH	2 ^{b)}	3,8 ^{e)}
β-HCH	0,2 ^{c)}	3,78 ^{e)}
γ-HCH	7,52 ^{a)}	3,72 ^{e)}
δ-HCH	31,4 ^{d)}	4,14 ^{e)}

^{a)} Yalkowsky *et al.* (1992); ^{b)} Weil (1974); ^{c)} Ballschmitter und Wittlinger (1991); ^{d)} Forest (1994); ^{e)} Hansch *et al.* (1995); ^{f)} Hansch und Leo (1987)

Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten:

Name:	Barbara Hauser
Qualifikation:	Diplom-Chemikerin
Geburtsdatum:	22.03.1971
Geburtsort:	Braunschweig
Wohnort:	Schkeuditzer Str. 26 04155 Leipzig

Schulbildung

1977 - 1981	Grundschule Paul Gerhardt in Meppen
1981 - 1990	Gymnasium Marianum in Meppen, Abitur

Hochschulstudium

1990 - 1992	Studium der Chemie an der Universität Hannover, Vordiplom
1992 - 1996	Studium der Chemie an der TU Braunschweig Vertiefungsrichtungen Ökologische Chemie und Abfallanalytik sowie Biochemie und Biotechnologie
09/1993 – 04/1994	Auslandsstudium der Chemie an der Université de Bordeaux I im Rahmen des Austauschprogrammes ERASMUS
1995 - 1996	Diplomarbeit am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik zum Thema »Untersuchungen zur Öko- und Gentoxizität von Umwelt- und Abfall- proben mit Hilfe der Leuchtbakterientests Microtox/ Mutatox«
11/1996	Hochschulabschluß Diplom- Chemikerin
1997 - 2000	Promotion in der Abteilung Organische Analytik des Umweltforschungszen- trum Leipzig-Halle
11/1997 - 03/2001	Postgradualstudium »Toxikologie und Umweltschutz« an der Universität Leipzig
