

**Online-Probenaufbereitungsverfahren aus komplexer
wäßriger Matrix: Einsetzbarkeit von Crossflow-
Filtrationsmodulen und Mikro-Adsorptionssäulen**

Dissertation

der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe zur
Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften

1999

vorgelegt von
Bernhard Edler

Tag des Kolloquiums: 14. Juli 1999

Referent: Prof. Dr. rer. nat. F. H. Frimmel
1. Koreferent: Prof. Dr. Ing. G. Schaub
2. Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. K. Ballschmitter

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl Wasserchemie des Engler-Bunte-Institutes der Universität Karlsruhe (TH) in den Jahren 1993 bis 1998.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F. H. Frimmel möchte ich sehr herzlich für den gewährten finanziellen und apparativen Rahmen danken sowie die (fast ?) schrankenlose Freiheit bei der Gestaltung der Forschungsarbeit. Die zunächst als belastend und ablenkend empfundene Arbeit in Gremien wie dem DIN-Arbeitskreis für Sprengstoffanalytik empfinde ich im Rückblick als eine gute Schulung für Arbeitsorganisation und Projektmanagement.

Herrn Prof. Dr. Schaub danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Ballschmitter von der Universität Ulm, als Drittkorrektor beteiligt an der Arbeit, möchte ich an dieser Stelle gleichfalls für sein enormes Engagement sehr herzlich danken. Trotz seiner terminlichen Belastung hat er mit dafür gesorgt, daß die Arbeit auf der Zielgeraden nicht steckenblieb.

Im folgenden möchte ich weitere Dankadressaten anführen, die maßgeblich mit zum Gelingen des „Werkes“ beigetragen haben und ihnen meinen tiefen Dank aussprechen.

Beginnen möchte ich mit Frau Dr. Birgit Gordalla, bei der ich als Hiwi meine „Karriere“ im EBI begann und die über viele Jahre lang meinen Weg als wohlwollende Mentorin und Kritikerin meiner Ergebnisse begleitet hat.

Herrn Dr. Thomas Gremm verdanke ich „erste Fahrstunden“ an der LC/MS-Kopplung und wertvolle Hilfestellungen bei der Endfassung der Arbeit. Auch Herrn Dr. Christian Zwiener sowie Herrn Dr. Michael Kuhmke sei für viele wertvolle (harte !) Diskussionen und Ringen um Interpretationen gedankt.

Mit Frau Dr. Junker-Buchheit und Martina Witzenbacher von der Firma E. Merck verband und verbindet mich noch ein freundschaftlicher Austausch nicht nur von Erfahrungen rund um die SPE, beiden verdanke ich diesbezüglich maßgebliche Unterstützung bei der Evaluierung des SPE-Materials.

Die Mitarbeiter der Firma Finnigan, Herr Dr. Lörwald (Service), Herr Dr. Brudel (Applikation Bremen) sowie Herr Raasch haben in unzähligen Telefonaten mir bzw. der LC/MS („kein TIC, was ist los ?“) wieder auf die Beine geholfen.

Auch mein Freund Wolfram Kammerer (TZW-Karlsruhe) erwies sich als guter und treuer Kamerad in Notlagen und half in vielen Fällen weiter.

Meinen beiden Freunden Ludwig Meitzler und Peter Schmellenkamp (ehemals Stadtwerke Mainz) verdanke ich gleichfalls sehr viel. Ludwig war ein guter Führer zu allen nur denkbaren Brunnenlöchern und führte mich in die Stadtwerkszene ein. Mit Peter hatte ich eine gute und interessante „Lehr“-Zeit im Klärwerk Karlsruhe, ohne seine große SPS-Erfahrung hätte das Filtrationsmodul in dieser Form nicht entstehen können. Weiteren dankenswerten Input diesbezüglich brachten Herr Haun von der Firma Bosch Automationstechnik; Herr Dr. Pfisterer (Firma Sartorius) sowie Herr Kohnle mit Mitarbeitern von den Stadtwerken Karlsruhe. Sie alle zeigten ein überaus starkes Engagement und ermöglichten mir die Verwirklichung und Tests meiner Probenaufbereitungsideen direkt vor Ort. Herrn Dr. Bauer und seiner Kollegin Frau Leichtfuß (Riedwerke Groß-Gerau) sei für die großzügige Bereitstellung von technischem Equipment sowie Überlassung von Dikegulac-Proben gedankt.

Jutta Jahnel sowie Gudrun Gräbe möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen für das herzliche Klima und die große Unterstützung bei der Prüfungsvorbereitung.

Weiteren Dank für die Unterstützung gehört

- Frau Schäfer für die hilfreiche administrative Unterstützung nicht nur auf der Zielgeraden;
- Frau Lohner und Frau Schirner für die verwaltungstechnischen Arbeiten für VIMAS;
- Herrn Ziebat /REM-Labor sowie Frau Hefft / MVT-Institut für die Aufnahme von REM-Bildern;
- dem BMBF durch die Projektfinanzierung für VIMAS;
- Herrn Rick Veasey und sowie meinem AK-Kollegen Christian Specht für wertvollen Support bei allfälligen Computer-Problemen,
- meinen studentischen Mitarbeitern und den namentlich nicht angeführten Mitarbeitern vom EBI, die mir mit Rat und Tat, in welcher Form auch immer, zur Seite standen.

Last not least danke ich meiner Familie und Verwandtschaft für die vielerlei Unterstützung in all diesen Jahren. Meiner Frau Nicole und meinem kleinen Sohn Darius gebührt natürlich der größte Anteil, liebe Nicole, ich hoffe von Herzen, mich bald bei Deiner Arbeit revanchieren zu können. Meiner Mutter und meinen Schwiegereltern sei für die zahlreiche Hilfestellung bei dem Beschreiten dieses langen Weges bis hin zur Promotion liebevoll gedankt.

Zum Abschluß möchte ich noch meiner Großtante Hilla Joxe gedenken, die den Abschluß der Arbeit nicht mehr erleben durfte. Ich verdanke ihr sehr viel.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung</u>	I
2	<u>Problemstellung</u>	VI
3	<u>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</u>	VIII
4	<u>Allgemeine Grundlagen der Probenaufbereitung</u>	1
4.1	Mikrofiltration	
4.1.1	<u>Einführung</u>	1
4.1.2	<u>Übersicht über Literatur-Modelle</u>	12
4.2	Extraktion und Anreicherung	
4.2.1	<u>Methodenübersicht</u>	20
4.2.1.1	Flüssig-Flüssig-Verteilung	20
4.2.1.2	Festphasenextraktion	21
4.2.1.3	Übersicht über Einflußgrößen	28
4.2.1.4	Einführung weiterer versuchsrelevanter Größen	34
4.2.1.5	Verfahren zur Ermittlung von k'_{100} – - Eine Literaturübersicht	43
5	<u>Allgemeine Grundlagen der Detektionssysteme</u>	
5.1	Mikrosystemtechnik-Modul	50
5.2	Kopplung Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	54
6	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	
6.1	Probenaufbereitung durch Mikrofiltration	59
6.1.1	<u>Darstellung der Vorgehensweise</u>	59
6.1.2	<u>1-stufige Laboranlage</u>	
6.1.2.1	Versuchsanlage	63
6.1.2.2	Membran-Auswahl und Charakterisierung	64
6.1.2.3	Stoßbelastungsversuch	72
6.1.2.4	Untersuchungen zur Regenerierung	73
6.1.3	<u>2-stufige Laboranlage</u>	
6.1.3.1	Versuchsanlage	77
6.1.3.2	Auswahl der Vorfiltrationsstufe	78

6.1.3.3	Eigenschaften im Langzeitversuch	78
6.1.3.4	Stoßbelastungsversuch	82
6.1.4	<u>Aufbau eines Filtrationsmoduls mit periodischer Rückspülung</u>	
6.1.4.1	Versuchsanlage	85
6.1.4.2	Ergebnisse der Praxisversuche im Klärwerk	88
6.1.4.3	Untersuchung der Permeateigenschaften	99
6.1.4.4	Zusammenfassung der Betriebseigenschaften	100
6.2	Charakterisierung und Optimierung des Particle-Beam-Interface	102
6.3	Probenaufbereitung durch online-Festphasenadsorption	
6.3.1	<u>Darstellung der Vorgehensweise</u>	108
6.3.2	<u>Adsorbens: Auswahl und Eigenschaften</u>	108
6.3.3	<u>Konstruktionskonzepte für die online-Anreicherung</u>	112
6.3.4	<u>Eingesetzte Matrices und Modellsubstanzen</u>	124
6.3.5	<u>Experimentelle Ergebnisse</u>	
6.3.5.1	Desorptionsverhalten (Wiederfindung)	129
6.3.5.2	Bestimmung des Kapazitätsfaktors	132
6.3.5.3	Anreicherung von DOC-haltigen Proben (Bilanzierung)	138
6.3.5.4	Auswirkungen des DOC auf die MS-Detektion	150
6.4	Entwicklung von Korrelationen der Ergebnisse	155
7	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	161
8	<u>Literaturverzeichnis</u>	167
9	<u>Anhang</u>	175
A1	Glossar	175
A2	Theoretische Grundlagen der Mikrofiltration-Ergänzungen	184
A3	Beschreibungen der verwendeten Membran-Module	186
A4	Charakterisierung der Probenlösungen	188
A5	Partikelgrößenverteilungen der Probelösungen	191
A6	Technische Daten 1-stufige/2-stufige Laboranlage	192
A7	Gegenüberstellung von REM-Bildern der Membranoberfläche	193
A8	Technische Daten Klärwerksprototyp	196

A9	Datenplots für die Klärwerksversuche	198
A10	Bestimmung der Gesamtkeimzahl	202
A11	Stoffdaten der untersuchten Modellsubstanzen	203
A12	Berechnung des molaren Response	207
A13	Übersicht über verwendete Analysenmethoden	208
A14	Stoffeigenschaften des Adsorbentmaterials	216
A15	Ergänzende Angaben zu Anreicherungs-Konzept A und Konzept B	217
A16	Daten zu DOC-Bilanzen	220
A17	Anpassungsergebnisse für die Modellsubstanzen	222

1 Einleitung

Der menschliche Organismus ist auf eine ausreichende Versorgung von möglichst sauberem Wasser angewiesen. Es stellt damit ein essentielles Grundnahrungsmittel dar. Die Deckung dieses Bedarfs erfolgte in der Frühzeit des Menschen entweder durch Quellen oder durch Oberflächengewässer (Bäche und Flüsse). Mit zunehmender Bevölkerungsdichte und der Bildung von Städten kam es zu einer drastischen Verschlechterung der Wasserqualität durch direktes Einleiten von ungeklärten Abwässern von Haushalten und Industriebetrieben. So notierte bereits 1771 ein Chronist in Paris, daß die Färber ihre schwermetallhaltigen Abwässer in die Seine einleiteten, aus der die Bewohner des Viertels gleichzeitig ihr Trinkwasser entnahmen (Braudel 1990). Häufig grassierende Seuchen waren eine der Folgen dieses Verhaltens. Dies führte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zu der Einsicht, daß nur durch eine ausreichende Stadtentwässerung sowie eine getrennte Trinkwasserversorgung ein Schutz der Bevölkerung zu erreichen sei.

Zur Kontrolle der Trinkwasserqualität, aber auch zur Kontrolle von Abwassereinleitern wurden schließlich nach und nach gesetzliche Grundlagen eingeführt (z.B. für Trinkwasser die (nationale) Trinkwasserverordnung (TrinkwV 1990) sowie die (europäische) Richtlinie 98/83 (EU 1998) und für den Abwasserbereich z.B. die Eigenkontrollverordnung für Betreiber von Abwasseranlagen (EigenkontrollVO 1989).

Für die heutige Wasseranalytik lassen sich aus diesen Gesetzeswerken folgende prinzipiell verschiedene Aufgabenbereiche ableiten:

- Online-Überwachung gesetzlich vorgeschriebener Parameter
- Screening-Methoden zur Bestimmung bekannter und unbekannter organischer Mikroverunreinigungen

Die Ziele und Inhalte der genannten Aufgabenbereiche werden im folgenden näher ausgeführt:

- **online-Überwachung gesetzlich vorgeschriebener Parameter**

Dieses Aufgabengebiet umfaßt zum einen die zur Steuerung von Wasseraufbereitungsverfahren in Wasserwerken und zur effizienten Abwasserreinigung in kommunalen und industriellen Klärwerken erforderliche Prozeßanalytik. Die Kontrollfunktion soll auftretende Störungen rechtzeitig erkennen und entsprechende Maßnahmen initiieren, so daß keine

Beeinträchtigung der jeweiligen Produktqualität eintritt. Ebenso ist der ökonomische Einsatz von technischen Hilfsstoffen (z.B. Fällmittel) zu regeln.

Weiterhin ist die online-Überwachung von Oberflächengewässern, die wie z.B. der Rhein durch gleichzeitige Nutzung als Vorfluter, Wasserverkehrsstraße und Lieferant von Uferfiltrat eine besondere Belastungssituation aufweisen, von hoher Bedeutung. Im Falle des Rheins führte dies sogar zu der Bildung eines grenzüberschreitenden (analytischen) Alarmsystems (SAMOS)¹, das im Falle einer Kontamination des Flußwassers den jeweiligen Wasserwerken Gelegenheit gibt, die Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat einzustellen (Mayer 1994). Als ein weiteres Beispiel kann das Meßstellennetz in Baden-Württemberg zur Kontrolle und Dokumentation der Grundwasser-Beschaffenheit angeführt werden (Möhle, Grimm-Strehle 1994).

Zielsubstanzen dieses Aufgabengebietes sind zum einen bekannte Einzelsubstanzen, deren mehr oder weniger stark schädigende Wirkung (auf Mikroorganismen bzw. den Menschen) bekannt ist (z.B. Nitrat). In jenen Fällen, in denen eine Einzelstoffbestimmung nicht möglich oder nicht sinnvoll ist, werden sog. Summenparameter bestimmt. Dabei wird eine ganze Stoffgruppe mit einer analysenspezifischen Eigenschaft erfaßt (z.B. die Bestimmung von Halogenverbindungen über die AOX-Methode (Schwedt 1992)).

Die Online-Überwachung erfordert in der Regel einen vollautomatisierten Betrieb, d.h. die Probe wird kontinuierlich angesaugt, je nach Erfordernissen des nachgeschalteten Analyseautomaten aufbereitet (z.B. filtriert) und dann entsprechend analysiert. Häufig geschieht dies nach Zugabe eines mit der Zielsubstanz reagierenden Farbstoffs. Die entstehende Verbindung wird dann in einem Prozeßphotometer quantitativ bestimmt. Beispiele hierfür sind die spektroskopische Bestimmung von Nitrit, Nitrat, Ammonium und Phosphat (Clinch et al.1987).

Die Auswirkungen der Probenaufbereitung auf die Inhaltsstoffe der Probe und einer daraus resultierenden Veränderung des Analysenergebnisses spielen jedoch bei der Anlagenkonzeption eine wichtige Rolle. So resultieren gerade bei Klärwerken, aber auch in Oberflächengewässern z.T. erhebliche Probleme aus mitgeführten Partikeln, die vor der eigentlichen Analytik entfernt werden müssen. Ebenso können Bakterien in den Analysengeräten Biofilme generieren, die Minderbefunde durch Verstoffwechslung von z.B.

¹ System for the Automated Measurement of Organic micropollutants in Surface water

Nitrat erzeugen können. Dem Aufbereitungsschritt kommt daher eine maßgebliche Bedeutung in einem online-Meßkonzept zu.

- **Screening-Methoden zur Bestimmung bekannter und unbekannter organischer Mikroverunreinigungen**

Bedingt durch die Verschärfung entsprechender gesetzlicher Umwelt-Richtlinien in Europa und den USA verschwanden zwar bestimmte Stoffgruppen, die als schwer abbaubar eingestuft wurden und eine Akkumulationspotential in der Biosphäre zeigten (z.B. das Lindan (Koch 1991)), in diesen Ländern weitestgehend aus der aquatischen Umwelt. Parallel zu dieser Entwicklung kam es jedoch durch Produktionssteigerungen in der Landwirtschaft zum stark vermehrten Einsatz von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PBSM). In jüngerer Zeit ist ein deutlicher Trend zu verzeichnen, die bereits seit vielen Jahrzehnten auf dem Markt befindlichen PBSM mit Breitbandwirkung durch solche mit einem hochspezifischen Wirkmechanismus (z.B. auf bestimmte Entwicklungsstadien eines Pflanzenschädling) zu ersetzen. Ziel dieser Entwicklungen war eine Verminderung der Eintragungsmengen sowie der Säugertoxizität. Unter umweltanalytischen Gesichtspunkten resultierten jedoch neue Probleme, die im folgenden angeführt sind:

- Anstieg des Analysenaufwandes: Dieser resultiert aus der beträchtlichen Ausweitung der Anzahl an nachzuweisenden Substanzen, die möglicherweise z.B. in einer Grundwasserprobe vorkommen können: So waren bereits vor 10 Jahren in Deutschland 300 verschiedene Wirkstoffe zugelassen (Reupert und Plöger 1989).
- Veränderung der Stoffeigenschaften: Die älteren PBSM waren noch Moleküle mit vergleichsweise unpolaren Eigenschaften (häufig aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren Substituenten, z.B. Hexachlorcycohexan - Lindan). Modernere Wirkstoffe sind meist sehr polar (z.B. Glyphosat mit einer Aminosäure-analogen Aufbau). Dies führt zu Schwierigkeiten bei dem in der Trinkwasseraufbereitung sehr häufig eingesetzten Verfahren der Aktivkohleabsorption. Hierbei ist in jüngerer Vergangenheit bereits der Durchbruch polarerer Wirkstoffe bis zum Trinkwasser nachgewiesen worden (Skark, Zullei-Seibert, 1996). Weiterhin bereiten polare Substanzen häufig Schwierigkeiten bei der Probenaufbereitung für spurenanalytische Zwecke. Über das toxikologische Potential derartiger Substanzen bzw. ihrer Metaboliten unter dem Aspekt der Langzeitauswirkungen z.B. auf den menschlichen Organismus ist häufig sehr wenig bekannt. Zwar weisen diese Verbindungen zumeist auch eine höhere Wasserlöslichkeit auf und damit eine im Vergleich zu einem unpolaren Stoff

raschere Nierenpassage sowie Ausscheidung im menschlichen Organismus. Dennoch kann eine Schadwirkung nicht völlig ausgeschlossen werden.

Außer in der Landwirtschaft kommt es auch noch in anderen Bereichen zur großräumigen Freisetzung von Substanzgruppen mit zunehmend polarem Charakter. So gelangen durch den Einsatz von Kunststoffartikeln wie z.B. Plastikfolien sog. Weichmacher (u.a. Phthalate Jobling 1995) und durch den extensiven Gebrauch von Waschmitteln Tenside (u.a. Alkylphenole; White 1994) in die Umwelt. Aus der Gruppe der sog. technischen Hilfsstoffe wurden bereits Metabolite (z.B. N-(Phenylsulfonyl)-sarcosin) eines in der metallverarbeitenden Industrie weitverbreiteten Korrosionsschutzmittels im Trinkwassernetz entdeckt (Haberer 1996). Auch Arzneistoffe bzw. -metabolite konnten in sehr geringen Konzentrationen ($c < 0.1 \mu\text{g/L}$ Probe), die jedoch unterhalb einer pharmakologisch wirksamen Schwelle liegen, als trinkwasser-relevante Substanzen nachgewiesen werden (Hirsch 1996, Gartiser 1996, Haberer 1996).

Für zugelassene PBSM existieren gesetzliche Verordnungen mit Grenzwerten. So darf beispielsweise der Gehalt von $0.1 \mu\text{g/L}$ pro Einzel-PBSM nicht überschritten werden und ihre Gesamtsumme muß unter $0.5 \mu\text{g/L}$ liegen (einschließlich ihrer Hauptmetabolite) (TrinkwV 1990; EU 1998). Für die anderen beschriebenen Substanzklassen fehlen solche Verordnungen bislang. Die Quantifizierung in derart niedrigen Konzentrationsbereichen stellt jedoch speziell bei den polaren Verbindungen eine große Herausforderung an die Analytik dar. So ist ein der Analytik vorgeschalteter Anreicherungsschritt erforderlich (mehr oder weniger selektive Konzentrierung der Zielsubstanzen durch Adsorption an eine analytische Festphase oder durch eine Flüssig-flüssig-Verteilung). Aufgrund der hohen Polarität ist dieser Extraktionsschritt nicht immer zufriedenstellend und es kommt zu Substanzverlusten. Die Matrix der Probe spielt bei diesem Arbeitsschritt auch eine große Rolle. Die Optimierung der Anreicherungsprozedur und die Evaluierung sowie Minimierung von Störeinflüssen stellt demzufolge eine der Hauptaufgaben der Spurenanalytik dar.

Neben den Routineaufgaben der Spurenanalytik (Nachweis und Quantifizierung einer bekannten Substanz X) sind aber auch Analysemethoden zur Identifizierung unbekannter Substanzen (Screening auf potentiell gesundheitsgefährdende Stoffe) erforderlich. Für derartige Aufgabenstellungen kommen hauptsächlich Kopplungen von Trennmethoden wie Gas- oder Flüssigchromatographie mit einem Massenspektrometer zum Einsatz (GC-MS bzw. HPLC-MS). Dieser Detektor bietet die Möglichkeit, auch Strukturen unbekannter

Verbindungen aufzuklären. Der Einsatz der GC/MS ist auf thermisch stabile sowie verdampfbare Substanzen beschränkt. Die HPLC-MS-Kopplung hat wegen der Möglichkeit, sehr polare Verbindungen sowie thermisch labilere Substanzen zu detektieren, in den letzten Jahren eine größere Bedeutung erfahren (Brouwer et al. 1994, Bruchet et al. 1991).

Die Wichtigkeit der kontinuierlichen Überwachung potentieller Kontaminanten über die gesetzlichen Forderungen hinaus wurde bereits oben mit der Evaluation möglicher toxikologischer Risiken für den menschlichen Organismus begründet. Aufgrund der technischen Entwicklungen der letzten Jahre sind auch Bereiche von Spuren-Konzentrationen zugänglich geworden, über deren mögliche Auswirkungen auf die Umwelt jedoch (noch) wenig Datenmaterial existiert. Wie wichtig dennoch die Forschung auf diesem Gebiet der Spurenkonzentrationen ist, zeigt die derzeit aktuelle Diskussion über eine mögliche Beeinträchtigung des menschlichen Reproduktionssystems durch endokrin wirksame Verbindungen (Stumpf et al. (1996). Auch die zu verzeichnende Ausbreitung von Resistenzen humanpathogener Mikroorganismen durch extensiven Gebrauch von Antibiotika zählen mit zu einem noch weitgehend unbekanntem Risikopotential durch die tägliche Einwirkung von Spurenstoffen (Thierfelder et al. 1995; Kelce et al. 1995).

2 Problemstellung

Die im Bereich der Umweltanalytik zum Einsatz kommenden Analyseverfahren unterliegen hohen Anforderungen hinsichtlich Selektivität und Empfindlichkeit, seit der Gesetzgeber z.B. im Rahmen der Trinkwasserverordnung eine Überwachung von Einzelsubstanzen bei Pestiziden mit dem Grenzwert 0.1 µg/L vorschreibt (TrinkwVO 1990; EU 1998). Die vorgeschalteten Probenaufbereitungstechniken müssen anhand dieser Forderungen entsprechend ausgewählt und optimiert werden. Zu diesen Techniken gehören u.a. Filtrationsverfahren und Adsorptionsverfahren. Die Probenaufbereitung sollte die Zielsubstanzen möglichst quantitativ von Störstoffen und Matrixbestandteilen wie z.B. Partikeln trennen. Diese Entfernung von Störstoffen ist für die technische Funktionsfähigkeit der nachgeschalteten Detektoren von großer Bedeutung. Beide Arbeitsschritte Probenaufbereitung und Detektion sind demnach stark voneinander abhängig, so daß man eigentlich stets von „detektorspezifischer Probenaufbereitung“ sprechen muß.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Anforderungen an die Probenaufbereitungstechnik zweier sehr unterschiedlicher Detektoren/ -prinzipien untersucht werden. Im 1. Teil stand als Detektor eine Kopplung Flüssigchromatographie- Massenspektrometrie (LC/MS) zur Verfügung, die bereits seit längeren in Teilbereichen der Umweltanalytik etabliert ist. Im 2. Teil wurde eine Multidetektoren-Plattform (sog. Sensor-Array) auf Mikrochip-Basis eingesetzt. Die darin implementierte Technologie befindet sich noch weitgehend im Forschungs- und Entwicklungsstadium, nur wenige Beispiele werden bereits in der Praxis eingesetzt („Mikrosystemtechnik“, Menz und Bley 1993). Beide Detektionssysteme sind technisch sehr komplex und empfindlich gegenüber Proben mit einem mittleren bis hohen Verschmutzungsgrad. Daher ist eine Abtrennung der störenden Matrix vor der Analytik durchzuführen, die jedoch, bedingt durch das sehr unterschiedliche Probenvolumen beider Systeme, entsprechend angepaßt werden muß.

Die in dem Mikroanalysenmodul zum Transport der Probe vorgesehenen Fluidik-Kanäle weisen sehr kleine Abmessungen auf. Daher können Teilchen mit einem mittleren Durchmesser $\leq 5 \mu\text{m}$ zur Verstopfung führen, weiterhin ist die Bildung von Biofilmen zu befürchten. Um einen kontinuierlichen Betrieb des Moduls zu gewährleisten, war eine Aufbereitungseinheit zu konzipieren, die eine vollautomatische Probenfiltration mit Regeneration vorsieht. Die Steuerung war mit einer sog. Speicher-programmierbaren Steuerung (SPS) zu realisieren. Die Volumenströme innerhalb dieser Anlage waren

entsprechend den geringen Dimensionen der Mikrosystemtechnik anzupassen. Um die Anforderungen, die aus dem Praxisbetrieb an solche Einheiten gestellt werden, näher zu charakterisieren, sollte der Prototyp im Dauerbetrieb vor Ort im Vorfluter einer kommunalen Kläranlage getestet werden. Der Regenerationsprozeß war in Hinblick auf bereits in diesem Bereich eingesetzte Probenaufbereitungs-Systeme so zu gestalten, daß keine chlorhaltigen Desinfektionslösungen mehr eingesetzt werden. Die Gesamtanlage und die Steuersoftware sollte ebenfalls unter dem Aspekt der Bedienungs- und Wartungsfreundlichkeit gestaltet werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit sollte eine rationelle Probenaufarbeitung für die Detektion von polaren Substanzen mittels LC/MS-Kopplung konzipiert und getestet werden. Als Prinzip der Aufbereitung war die sog. Festphasenextraktion vorgesehen. Um den heutigen Anforderungen moderner Umweltanalytik zu entsprechen, sollte eine Festphase ausgewählt werden, die zum einen die Anreicherung auch sehr polarer Substanzen zuläßt und zum anderen für eine Vielzahl von verschiedenen Stoffen ausreichende Wiederfindungsraten aufweist. Die Materialeigenschaften dieses Sorbens waren hinsichtlich der Auswirkungen auf die Anreicherung zu ermitteln. Das Grundkonzept sollte den Anreicherungsschritt mit der Analytik in einer Einheit kombinieren (sog. online-Verfahren, siehe Brouwer et al. 1991; Guenu und Henion 1996). Da Realproben häufig natürliche Matrixbestandteile (u.a. DOC) enthalten, die die spätere Analytik z.T. erheblich stören können, war auch dieser Einfluß zu charakterisieren. Weiterhin war das jeweilige Sorptionsverhalten ausgewählter Modellsubstanzen an der Festphase zu bestimmen. Daraus sollte ein einfaches mathematisches Verfahren zur Vorhersage des Durchbruchverhaltens beliebiger Substanzen durch Korrelation von chromatographischen Retentionsdaten mit Sorptionskenngrößen resultieren.

Nach Evaluierung der detektorspezifischen Anforderungen sollten jeweils geeignete Aufbereitungssysteme entwickelt und optimiert werden. Unter Berücksichtigung der Praxisversuche sollten die Eigenschaften und Grenzen der im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Aufbereitungstechniken charakterisiert und Folgerungen für den praktischen Einsatz gezogen werden. Weiterhin sollten mögliche Veränderungen der analytischen Aussage durch das vorgeschlagene Aufbereitungsverfahren nachgewiesen und möglichst eliminiert werden.

3 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A	m ²	Membranfläche
B(Δp_{TM})		druckabhängiger Faktor
b	-	Exponent (Gl. 3-3)
c	g/L	Konzentration des betrachteten Stoffes
c ₀	g/L	Konzentration eines Stoffes im Feedstrom
c _p	g/L	Konzentration eines Stoffes im Permeatstrom
c _F	g/L	Konzentration des betrachteten Stoffes im Filtrat
c _K	g/L	Konzentration eines Stoffes in der Kernströmung
CI	-	Chemische Ionisation (Massenspektrometrie)
CIP	-	cleaning in place (Membran-Reinigungsverfahren)
C _{Kap}	mg Substanz/g Sorbens	Sorbens-Kapazität
CFMF	-	Cross-Flow-Mikrofiltration
c _M	g/L	Konzentration des Stoffes an der Membranoberfläche
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
DC	-	Dünnschichtchromatographie
DOC	-	dissolved organic carbon
d _p	m	Partikeldurchmesser
d _T	m	Rohrdurchmesser
EI	-	Ionisation durch Elektronenstoß (Massenspektrometrie)
EU	-	Europäische Gemeinschaft
eV	-	Elektronenvolt
F _L	N	Liftkraft
F _R	N	Reibungskraft
F _W	N	Schleppkraft der Querströmung
F _y	N	Schleppkraft der Filtratstromes
G	-	Verteilungszahl
GC	-	Gaschromatographie
GPC-LC/DOC	-	Gelpermeationschromatographie zur DOC-Bestimmung
HPLC	-	Flüssigchromatographie
J _p	L/m ² h	spezifischer Permeatfluß
K	-	Verteilungskonstante
k. A.	-	keine Angabe (z.B. seitens des Herstellers o. Daten

		waren nicht beschaffbar)
k'	-	Kapazitätsfaktor
k'_{100}	-	Kapazitätsfaktor bei 100 % Wassergehalt des Eluenten
K_{OW}	g/kg Octan-1-ol	Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser
L	m	Länge
LC/MS	-	Kopplung Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie
LK	-	Linker Membran-Flüssigkeitskreislauf
LLE	-	liquid-liquid-extraction
M	kg	Gesamtmasse des Stoffes
MF	-	Mikrofiltration
\dot{m}_F	kg/s	permeierender Massenstrom
$m_{i(2)}$	mg/L	Stoffmengen- bzw. Massenkonzentration des Stoffes i in der Phase (2)
$m_{i(1)}$	mg/L	Stoffmengen- bzw. Massenkonzentration des Stoffes i in der Phase (1)
$m_{(2)}$	kg	Masse des zu verteilenden Stoffes in der Phase (2)
M_r	kg	relative Molekülmasse
$m_{(1)}$	kg	Masse des zu verteilenden Stoffes in der Phase (1)
$(m_{(1)})_n$	kg	Masse des Stoffes in der Phase (1) nach n Verteilungsschritten
m/z	kg/C	Masse zu Ladungsverhältnis
n.b.	-	nicht bestimmt
n.n.	-	nicht nachweisbar
N	-	Anzahl theoretischer Böden der Anreicherungsäule
NCI	-	Negative Chemische Ionisation (Massenspektrometrie)
P_{Feed}	Pa	Druck im Feed-Volumenstrom
P_{atm}	Pa	Atmosphärendruck
PAK	-	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCI	-	Positive Chemische Ionisation (Massenspektrometrie)
PBSM	-	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PRS	-	periodische Rückspülung
PS-DVB	-	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer
PVDF	-	Polyvinylidendifluorid (Membran-Polymermaterial)
QualIon	-	Fragment-Ion zur Qualifizierung bei MS-Analysen

QuantIon	-	Fragment-Ion zur Quantifizierung bei MS-Analysen
r	-	Koordinate in radialer Richtung
r*	m	Gleichgewichtsradius
R	-	Rückhaltevermögen
Re	-	Reynoldszahl
R ₂₅₄	-	Rückhaltevermögen bez. Gelbfärbung verursachender Substanzen; analytisch bestimmt bei $\lambda=254$ nm
R ₄₃₆	-	Rückhaltevermögen bez. Gelbfärbung verursachender Substanzen; analytisch bestimmt bei $\lambda=436$ nm
RIC	-	reconstructed-ion-current (Detektorsignal in der Massenspektrometrie)
RK	-	Rechter Membran-Flüssigkeitskreislauf
R _t	min	Retentionszeit
RP	-	Reversed-Phase
S	-	Maß für die Elutionsstärke des Lösemittels (auch abhängig von der Struktur und Größe der Solutmoleküle)
S ₁ bzw. S ₂	-	Regressionskonstanten (Gl. 3-26)
SAK	1/m	Spektraler Absorptionskoeffizient
SIM	-	single-ion-monitoring (Massenspektrometrie)
S/N	-	signal to noise-ratio
SPE	-	solid-phase-extraction
SPS		speicherprogrammierbare Steuerung
t	min	Filtrationszeit
TrinkwVO		Trinkwasserverordnung
UV	nm	Ultraviolett-(Wellenlängen)
UV-DAD	-	Kurzform für analytischen Detektor,Ultraviolett-Diodenarray-(Detektor)
V	L/h	Volumenstrom
V _x	mL	Durchbruchsvolumen
V _R	mL	Retentionsvolumen
V _F	L/m ² h	spezifischer Filtratstrom
V _{F,0}	L/m ² h	spezifischer Filtratstrom zu Beginn der Filtration
V _P	m/s	radiale Geschwindigkeitskomponente suspendierter Partikel

w	m/s	Geschwindigkeit
w^*	m/s	mittlere axiale Strömungsgeschwindigkeit
WW	-	Wechselwirkung
y	-	Koordinate senkrecht zur Membran
x	m	Partikeldurchmesser

Griechische Formelzeichen

δ	m	Dicke der Konzentrationsgrenzschicht
Δt_R	min	Reinigungszeit bei der PRS
Δt_F	min	Filtrationszeit
Δp_M	Pa	transmembrane Druckdifferenz
Φ	-	Anteil organisches Lösungsmittel in einem Elutionsgemisch
η	Pa·s	dynamische Viskosität
λ	Pa	Druckverlustbeiwert (Membranen)
ν	m ² /s	kinematische Viskosität der filtrierten Flüssigkeit
Π	-	Phasenvolumenverhältnis (entspricht dem Quotienten aus V_{mob} und $V_{stat.}$)
ρ	kg/m ³	Dichte
σ_V	-	Peakverbreiterung
τ_w	Pa	Wandschubspannung
ξ_M	m ⁻¹	Strömungswiderstand der Membran
ξ_D	m ⁻¹	mittlerer Strömungswiderstand der sich ausbildenden Deckschicht

4 Allgemeine Grundlagen der Probenaufbereitung

4.1 Mikrofiltration

4.1.1 Einführung

Die Filtration gehört neben der Sedimentation und Zentrifugation zu den grundlegenden Verfahren, um Feststoffpartikel oder gelöste Stoffe aus Flüssigkeiten zu entfernen. Die verschiedenen Filtrationsverfahren werden durch die Partikelgrößen der jeweiligen Probelösungen festgelegt, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist.

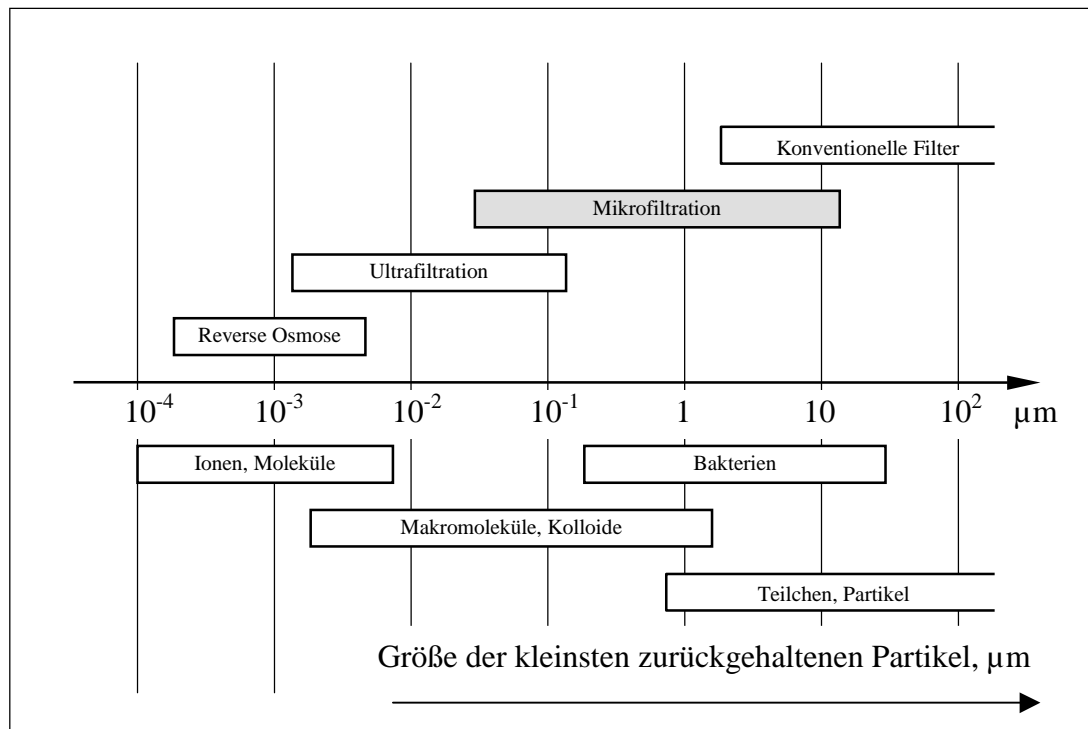


Abb. 1: Verfahrensgrenzen nach dem Dispersitätsgrad

Aufgrund ihrer Stellung zwischen konventionellen Filtern (Abtrennung von Partikeln) und der Ultrafiltration (Abtrennung von Molekülen) kommt der Mikrofiltration eine besondere Bedeutung zu und erklärt ihre weite Verbreitung bei industriellen Filtrationsprozessen (z.B. in der Lebensmittelverarbeitungsindustrie zur Abtrennung von Hefe bei der Bierherstellung oder zur Fettabtrennung bei der Molkeaufbereitung). Ebenso bei der Trinkwasseraufbereitung findet die Mikrofiltration bei der Entkeimung des Wassers und bei der Abtrennung von gefällten Wasserinhaltsstoffen Anwendung (Ripperger, 1992).

Spezifisch für alle Membrantrennverfahren sind zwei Eigenschaften:

- (1) Membranen trennen rein physikalisch. Die Komponenten werden i.a. weder thermisch; chemisch oder biologisch verändert.
- (2) Membrananlagen sind modular aufgebaut und können so flexibel an die jeweils benötigte Kapazität angepaßt werden.

Tab. 1: Membranprozesse und deren Anwendung (Strathmann und Rautenbach 1987)

Membranprozeß	Treibende Kraft für den Stofftransport	Anwendung
Mikrofiltration	Hydrostatische Druck-differenz $0.1 - 5 \cdot 10^5$ Pa	Abtrennung suspendierter Stoffe
Ultrafiltration	hydrostatische Druckdifferenz $1 - 10 \cdot 10^5$ Pa	Konzentrierung, Fraktionierung und Reinigung makromolekularer Lösungen
Umkehrosmose	hydrostatische Druckdifferenz $10 - 100 \cdot 10^5$ Pa	Konzentrierung von Stoffen niedriger Molmasse
Dialyse	Konzentrationsdifferenz	Abtrennung von Stoffen mit niedriger Molmasse aus makromolekularen Lösungen
Flüssigmembrantechnik	Konzentrationsdifferenz	Abtrennen von Stoffen aus stark verdünnten Lsg. geringer Molmasse
Elektrodialyse	Elektrische Potentialdifferenz	Entsalzen und Entsäuern von Lösungen mit neutralen Stoffen geringer Molmasse
Gastrennung	Hydrostatische Druck-Differenz $10 - 1500 \cdot 10^5$ Pa	Trennung von Gasen und Dämpfen
Pervaporation	Partialdruckdifferenz $0 - 1 \cdot 10^5$ Pa	Trennung von Lösungsmitteln und azeotropen Gemischen
Membrandestillation	Partialdruckdifferenz $0 - 1 \cdot 10^5$ Pa	Wasserentsalzung, Konzentrierung von Lösungen

Prinzipien der Mikrofiltration (MF)

Prinzipiell unterscheidet man folgende Arbeitsweisen der MF:

- Statische Mikrofiltration (auch sog. „Dead-End-Filtration“ genannt)
- Dynamische Mikrofiltration („Crossflow-Filtration“; CFMF)

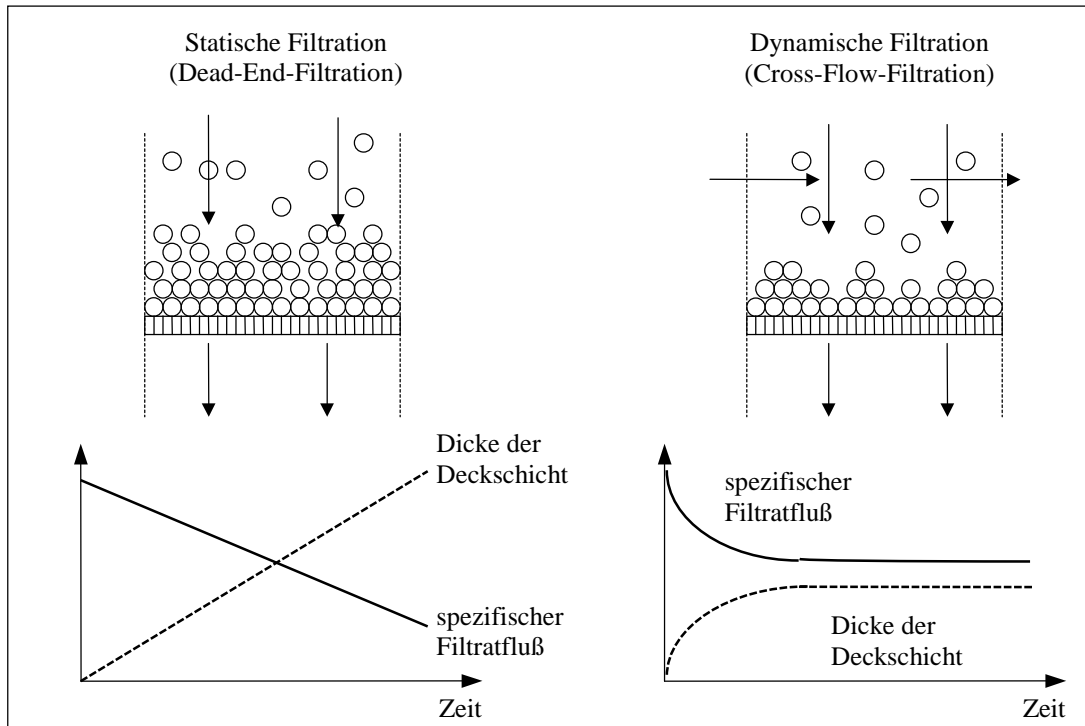


Abb. 2: Übersicht über Filtrationsverfahren

Im folgenden werden beide Verfahrensarten mit ihren Eigenschaften genauer beschrieben:

Bei der **statischen MF** strömt die Suspension senkrecht zur Membranoberfläche, die Deckschicht vergrößert sich kontinuierlich mit dem filtrierten Volumen. Dadurch nimmt die zur Filtration erforderliche transmembrane Druckdifferenz zu, was eine Entfernung der Deckschicht nach einem gewissen Zeitpunkt erforderlich macht, um einen ökonomischen Filtrationsbetrieb über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten.

Bei der **dynamischen MF** wird die Membranoberfläche tangential angeströmt, es kommt es zu **kreuzweise** zueinander bestehenden Hauptströmungsrichtungen. Ein Teil strömt senkrecht durch die Membran (= Permeat), der andere strömt parallel zur Membranoberfläche und verläßt das Modul auf der anderen Seite wieder (= Konzentrat). Daraus resultiert nach einer sog. Einlaufphase eine stationäre Betriebsphase, in der sich ein Gleichgewicht zwischen dem konvektiven Antransport von abzutrennenden Stoffen zur Membranoberfläche hin und ein

Abtransport durch Strömungsturbulenzen oder Scherkräfte einstellt. Die transmembrane Druckdifferenz ist um ein vielfaches niedriger als bei der „Dead-End“-Filtration und bleibt in der stationären Phase ebenfalls konstant.

Der spezifische Permeatfluß J_p (in der Literatur auch häufig als Flux bezeichnet), ist die zentrale Größe bei der Auslegung von Membrananlagen. Er ist definiert als:

$$(4-1) \quad J_p = \frac{\text{Permeatvolumenstrom}}{\text{Membranfläche}} = \frac{\dot{V}_p}{A}$$

Einteilung von Mikrofiltrationsmembranen

Eine Einteilung von MF-Membranen erfolgt nach der Bauform (siehe S. 6) oder nach der Art der Porenstruktur entlang des Membranquerschnitts. Bei der Betrachtung der Porenstruktur unterscheidet man symmetrische Membranen (gleichförmige Porenstruktur über den Querschnitt); asymmetrische Membranen sowie Composite-Membranen (zusammengesetzte Membranen).

Bei den asymmetrischen Membranen wird gezielt eine ungleichmäßige Porenstruktur erzeugt. Je nach Verfahren wird gezielt das Eindringen von Partikeln *in* die Porenstruktur gesteuert. Bei der dynamischen Filtration ist dies jedoch unerwünscht, so daß die Seite mit den kleineren Poren an der angeströmten Seite plaziert wird. Bei der Dead-End-Filtration dagegen ist das Eindringen von Partikeln in die Porenstruktur ausdrücklich erwünscht, um einen kompakten Deckschichtaufbau auf der Membran möglichst lange zu verhindern. Daher wird hier häufig die großporige Seite einer Membran der Anströmung zugewandt.

Die Composite Membranen bestehen aus zwei oder mehreren Schichten, die sich in ihrer Struktur unterscheiden. Häufig werden auch unterschiedliche Materialien kombiniert, z.B. gröbere Vliesmaterialien als Träger für die eigentlichen Membranen.

Herstellungsverfahren von MF-Membranen

Da in den meisten Anwendungen Wasser oder wäßrige Lösungen filtriert werden, werden überwiegend Membranen mit hydrophilen Eigenschaften eingesetzt. Zum Einsatz kommen die schon seit den Anfängen dieser Technologie eingesetzten Celluloseester (Cellulosenitrat bzw. -acetat), weiterhin synthetische Polymere wie Polyamid, Polysulfon und Fluorpolymerisate und Polymermischungen. Celluloseester-Membranen weisen zwar eine

hohe Biokompatibilität und einen extrem hohen Reinheitsgrad auf, haben aber gleichzeitig eine für Reinigungsprozeduren nachteilige geringe Temperaturbeständigkeit. Hierbei weisen die Polymere gerade hinsichtlich Dampfsterilisierbarkeit und Chlorbeständigkeit deutlich bessere Eigenschaften auf. Durch gezielte Modifikationen der monomeren Grundbausteine läßt sich auch die Chemikalienbeständigkeit noch weiter optimieren. Um zu verhindern, daß bei der Herstellung durchgehend große Poren (sog. pin holes) entstehen, werden bei Flachmembranen meist zwei Membranschichten kombiniert.

Bei der Herstellung von MF-Membranen werden folgende Verfahren eingesetzt:

- **Phaseninversion:** Das Polymer wird in einem Lösungsmittel bzw. -gemisch gelöst. Dann wird die homogene Lösung z.B. zu einem Flachmodul vergossen, wobei gleichzeitig eine Phaseninversion (z.B. durch ein Fällmittel) eingeleitet wird. Das Polymer fällt aus und bildet die Membranstruktur.
- **Verstreckung von Polymerfolien:** Durch mono- bzw. biaxiales Verstrecken von teilkristallinen Polymeren können mikroporöse Strukturen erzeugt werden. Entsprechende Membranen werden aus Polyethylen- oder Polypropylenfolien hergestellt. Das Polymer wird zu einer homogenen Folie extrudiert, wobei es möglichst zu einer Ausrichtung der kristallinen Polymerbereiche kommt. Danach wird die Folie senkrecht zu den ausgerichteten kristallinen Bereichen verstreckt. Dadurch bilden sich Mikrorisse, die entsprechend der gewünschten Porengröße aufgeweitet werden können.
- **Kernspurverfahren (track etching):** Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den bereits vorgestellten ist eine parallele Anordnung von regelmäßigen, zylindrischen Poren, von Nachteil ist jedoch die geringe Porendichte. Das Herstellungsverfahren besteht aus zwei Schritten: Im ersten Schritt wird der Polymerfilm einer Neutronenstrahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich um eine Korpuskularstrahlung von erheblicher Durchschlagskraft, die ausschließlich durch eine Kernumwandlung erzeugt werden kann. Die Strahlung hinterläßt im Polymerfilm Kernspuren, die im zweiten Schritt Angriffsfläche für eine Ätzlösung sind. Je nach Länge des Ätzvorganges lassen sich Dicke der Membran und Porendurchmesser einstellen. Aufgrund der geringen Porosität ist ihr Einsatzgebiet im wesentlichen auf Laboranwendungen wie z.B. Partikelanalyse beschränkt.
- **Sintern:** Ein entsprechend geeignetes Material wie z.B. PTFE oder PE wird in Pulverform auf eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkt erhitzt und dabei zu einem Festkörper gesintert. Derartige Filterelemente decken meist nur den groben Bereich der Mikrofiltration mit Trenngrenzen von 2-20 µm ab.

Charakterisierung von MF-Membranen

Im Zusammenhang mit einer Mikrofiltration sind hauptsächlich Trenn- und Permeabilitätseigenschaften einer Membran von Interesse. Zu deren Ermittlung werden Versuche mit definierten Medien durchgeführt und entsprechend den Resultaten eine nominale Trenngrenze sowie ein Permeabilitätskoeffizient zugeordnet. Da jedoch diese Test-Versuchsbedingungen erheblich von Bedingungen in der Praxis abweichen, müssen zusätzlich zu diesen Daten mit dem jeweiligen Medium Versuche im Labor- oder Pilotmaßstab durchgeführt werden. Dort ist dann das sog. Rückhaltevermögen R eine entscheidende Größe. Diese bezeichnet den Anteil eines bestimmten, im jeweiligen Anwendungsfall interessierenden Stoffes oder einer Teilchengrößenklasse, die von der Membran zurückgehalten werden.

(4-2)

$$\text{Rückhaltevermögen } R = (c_0 - c_p) / c_0$$

Neben den bereits erwähnten Parametern sind weiterhin auch die Ermittlung der Chemikalienbeständigkeit sowie der Oberflächeneigenschaften (u.a. Adsorption von Stoffen) in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung.

Aufbau von Mikrofiltrationsmodulen

Membranmodule sind anschlussfertige Stoffaustausch-Apparate, in denen die Stofftrennung mit Membranen abläuft. Sie werden durch die Membran in mindestens zwei Kammern aufgeteilt. In der einen Kammer strömt das zu trennende Gemisch entlang der Membran und verläßt das Modul als Konzentrat bzw. Retentat. In der anderen Kammer wird Filtrat bzw. Permeat, das durch die Membran gelangt ist, gesammelt und abgeführt.

Bei den Bauformen unterscheidet man folgende Typen:

- Plattenmodul (200 – 800 m² Membranfläche / m³ Bauvolumen)
- Wickelmodul (600 – 1000 m² –,- / –,-,-)
- Module mit plissierten Membranen (400 – 1400 m² –,- / –,-,-)
- Module mit rohrförmigen Membranen (80 – 4000 m² –,- / –,-,-)

Betriebsweisen von MF-Anlagen

Im Hinblick auf den Filtrationsverlauf werden bei der Mikrofiltration folgende Betriebsweisen unterschieden:

1. Diskontinuierlicher Betrieb (Chargen- oder Batchbetrieb);
2. Kontinuierlicher Betrieb (Feed- and Bleed-System)
3. Diafiltration

In der vorliegenden Arbeit ist lediglich Punkt 2 (Kontinuierlicher Betrieb) relevant und soll im folgenden näher erläutert werden. Einen für diese Art typischen Anlagenaufbau zeigt Abb. 3.

Durch die kontinuierliche Produktzufuhr sowie Konzentrat- bzw. Permeatabfuhr stellen sich mit der Zeit stationäre Betriebsbedingungen ein. Je nach Zielsetzung der Anlage kann man z.B. eine Serienschaltung einführen, wenn man einen bestimmten Stoff aufkonzentrieren will. Beim Anfahren einer Anlage mit neuen oder gereinigten Membranen treten zeitliche Veränderungen infolge der Deckschichtbildung auf. Die stationäre Betriebsphase stellt sich erst nach einer Anfahrphase ein. Der Anfahrvorgang kann auf folgende Arten durchgeführt werden:

- (1) Filtration bei einer konstanten transmembranen Druckdifferenz (Nachteil ist der am Anfang resultierende hohe Filtratstrom);
- (2) Filtration mit konstantem Filtratstrom (durch entsprechende Regelung der transmembranen Druckdifferenz, z.B. durch Drosselung des Filtratablaufes, Vorteil hier ist der vergleichsweise langsamere Aufbau einer lockeren Deckschicht)

Problematisch beim Einsatz eines mehrstufigen Crossflow-Prozesses in Reihenschaltung ist die Aufrechterhaltung konstanter Strömungsverhältnisse über die gesamte Anlage. Abb. 3 soll dies näher erläutern.

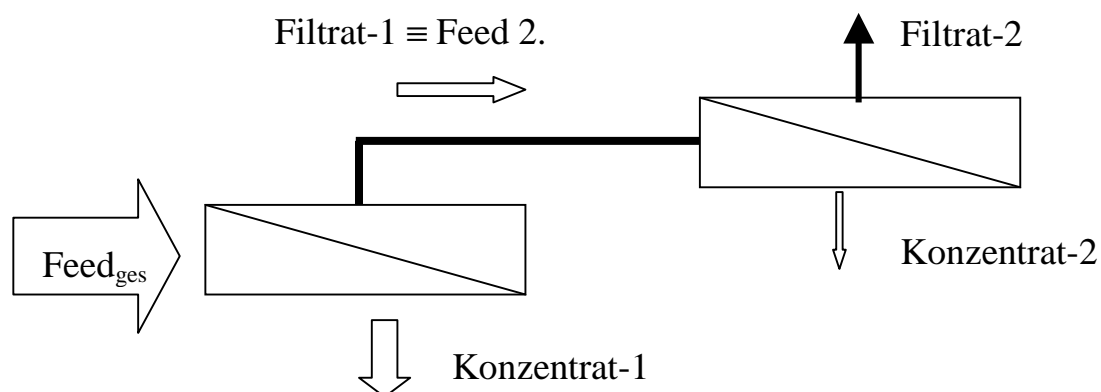


Abb. 3: Darstellung der Volumenströme in einer 2-stufigen Reihenschaltung

Aufgrund der Verringerung des Feedstromes kann zur Gewährleistung von optimalen Bedingungen der Membranüberströmung über die gesamte Anlage eine stufenweise Verringerung der Anzahl parallel geschalteter Module vorgenommen werden (sog. Tannenbaumschaltung vgl. Abb. 4).

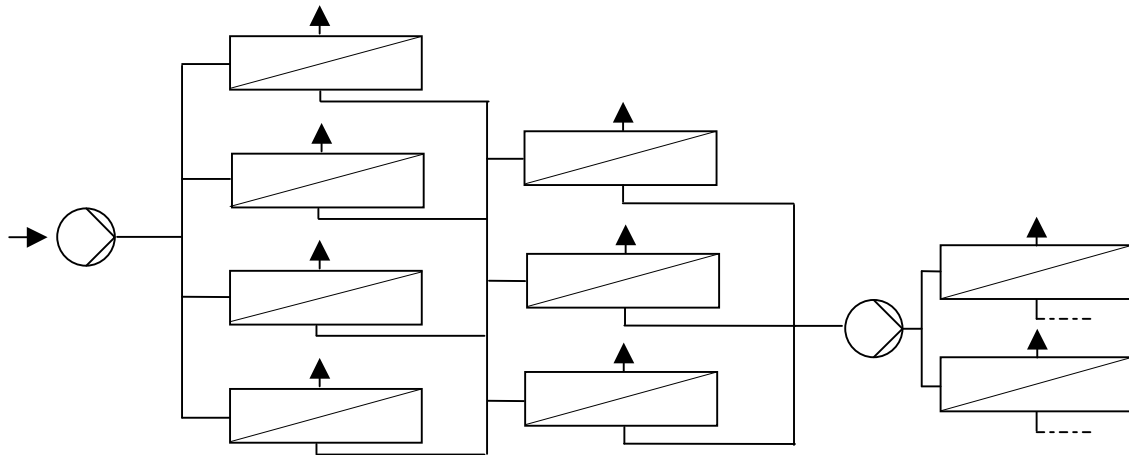


Abb. 4: Schema einer Tannenbaumschaltung in kontinuierlicher Einstrang-Betriebsweise

In der Praxis hat sich diese Betriebsweise jedoch aus folgenden Gründen nicht durchgesetzt:

- (1) Das ungünstige Verhältnis zwischen dem Volumenstrom, der Membranüberströmung und dem Filtratstrom und die dadurch bedingte geringe Aufkonzentration in einem Modul;
- (2) Der Verlust an Flexibilität bei einer Veränderung der Filtrationsbedingungen und einer Abweichung vom geplanten Filtratstrom;
- (3) Die Notwendigkeit mehrerer Pumpen zur Druckerhöhung und Einstellung einer günstigen transmembranen Druckdifferenz.

Fouling (Ripperger 1992, Staude, 1992, Flemming 1995, Panglisch, Hagemeyer und Gimbel 1996)

Der bei der Cross-Flow- Filtration erwünschte stationäre Betrieb bezüglich des Filtratstroms kann nur in wenigen Fällen aufrecht erhalten werden. Meist beobachtet man eine sehr langsame und stetige Verringerung des Permeatflusses. Dabei bezeichnet man alle Ursachen und Vorgänge, die diese Abnahme bei sonst konstanten Betriebsbedingungen bewirken, als Fouling. Neben dieser Reduktion des Filtratstroms kommt es auch zu einer Veränderung der Trenneigenschaften der Membran wie z.B. der Trenngrenze oder der Selektivität.

Als mögliche Ursachen für derartige Vorgänge kommen folgende Faktoren in Betracht:

- Ablagerung sehr feiner Partikel auf der Membran

Dabei handelt es sich häufig um Spurenbestandteile in dem zu filtrierenden Medium, die bei der regulären Produktanalyse nicht erfaßt werden. Durch die Trenneigenschaften der Membran kommt es aber zu ihrer Aufkonzentrierung an der Membranoberfläche.

- Adsorption von makromolekularen bzw. kolloidalen Stoffen

Dieser Prozeß findet sowohl an der äußeren als auch der inneren Membranoberfläche statt und führt zu einer Verringerung der Porengröße, die bis zur vollständigen Verblockung einzelner Membranbereiche fortschreiten kann.

- Adhäsion und Wachstum von Mikroorganismen („Biological Fouling“)

- Ausfällungen

Die Deckschicht kann eine Sekundärmembran mit geringerer Trenngrenze als die eigentliche Membran darstellen. Beim sogenannten „Precipitative Fouling“ bzw. Scaling kommt es zu Konzentrationspolarisation von gelösten Stoffen und zu Ausfällungen an diesen Stellen.

- Alterung der Membran

Diese beruht auf einer langsamen Veränderung der Deckschicht- und Membranstruktur, die auf mechanische Beanspruchung, Zersetzung, Polymerisation oder chemische Reaktionen zurückzuführen ist.

Die Beschreibung des Membranfouling mittels mathematischer Modelle erfolgt in der Literatur fast ausschließlich durch empirische Gleichungen, in denen der Filtratstromverlauf durch eine Potenzfunktion angegeben wird:

(4-3)

$$v_F(t) = v_{F,0} t^{-b}$$

In den Exponenten b fließen die Eigenschaften des zu filtrierenden Produktes und die Überströmungsgeschwindigkeit der Membran ein.

In den meisten Fällen führt jedoch das Abschätzen des zu erwartenden Foulingverhaltens bei der Auslegung von Membrananlagen zu unbefriedigenden Ergebnissen. Außerdem lassen sich einmal gewonnene Erkenntnisse nicht unbedingt auf andere Anlagen übertragen, sodaß eine genaue Erfassung des Foulingverhaltens nur mit Hilfe von längerfristigen Filtrationsversuchen erfolgen kann.

Reinigungsverfahren von Membranen

Da es durch das Fouling-Problem zu einer steten Abnahme des Filtratstromes kommen kann, ist es ab einem bestimmten Zeitpunkt sinnvoll, die gebildete Deckschicht zu entfernen, damit die Effizienz der Filtrationsaufgabe gewährleistet bleibt. Dazu werden bei kleineren Laboranlagen die Filtrationseinheiten zerlegt und separat (manuell) gereinigt.

Bei größeren Anlagen oder bei Anlagen mit Membranmodulen, die nicht zerlegt werden können, findet das CIP-Reinigungsverfahren („cleaning in place“) Anwendung. Hierzu werden Spül- oder Reinigungslösungen aus Vorratsbehältern durch die zu reinigenden Anlagenteile im Kreislauf oder Durchlauf gefördert. Der Reinigungseffekt wird als befriedigend bezeichnet, wenn mindestens 60% des ursprünglichen Filtrat-Volumenstroms bei vergleichbaren Bedingungen erzielt werden.

Zusätzlich müssen bei der Auslegung der Reinigungsprozedur folgende Punkte beachtet werden:

- Die Module weisen häufig eine komplexe Innenstruktur mit engen Strömungskanälen und Spalten auf.
- Während des Reinigungsvorganges kann eine Filtration der Reinigungslösung auftreten. Dabei kann der abgetrennte Schmutz an der Membran wieder abgelagert werden und Bestandteile des Reinigungsmittels aufkonzentriert werden.
- Die Verschmutzungen und die daraus resultierenden Reinigungsbedingungen sind auf der Konzentrat- und Permeatseite verschieden, weiterhin unterscheidet sich die Deckschicht auf der Membran deutlich von den Verschmutzungen der restlichen Oberflächen.

- Das Membran- und das Modulgehäuse-Material schränkt die Wahl der Reinigungschemikalien und Betriebsparameter bei der Reinigung (Konzentration, Temperatur, Druck) ein.

Bei der Membranreinigung sind zwei Mechanismen zur Deckschichtentfernung zu unterscheiden:

(1) Rückspülen

Die klare Spülflüssigkeit (meist Wasser) wird gegen die ursprüngliche Filtrationsrichtung durch die Membran gepumpt. Die von der „Deckschichtrückseite“ angreifenden hydrostatischen Kräfte bewirken ein Aufbrechen und anschließendes Ablösen der Schicht von der Oberseite der Filtermembran. In das Membraninnere eingedrungene Partikel können durch die Wahl der geeigneten Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls entfernt werden. Zur fortlaufenden Ablösung der Deckschicht werden die Membranen periodisch rückgespült. Um zugleich auch höhere Filtrateleistungen zu erzielen, wird bereits vor Erreichen des stationären Endwerts des Filtratstromes mit dem Spülvorgang begonnen (vgl. Abb. 5). Bei der Auslegung des Rückspülvorganges sind folgende Parameter zu berücksichtigen:

- die Zeitspanne des Filtrationsintervalls zwischen zwei Rückspülungen;
- die Zeitspanne der Rückspülung ;
- die transmembrane Druckdifferenz.

Bei geeigneter Wahl der Parameter und bei wenig adhäsiven Feststoffpartikeln kann allein das Rückspülen schon einen ausreichenden Reinigungseffekt hervorrufen.

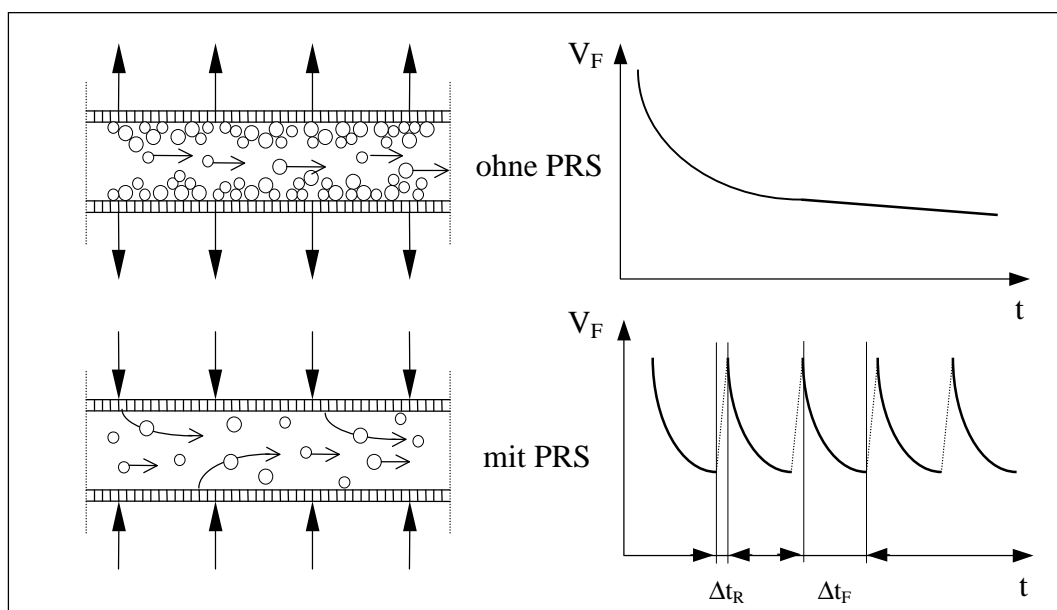


Abb. 5: Wirkung einer periodischen Rückspülung (PRS)

(2) Chemisches Zersetzen

Führt die mechanische Rückspülung nicht zu dem gewünschten Ergebnis, so gibt es noch die Möglichkeit der chemischen Zersetzung der Deckschicht. Im Hinblick auf die dabei entstehende Entsorgungsproblematik von Reinigungs-Chemikalien und die resultierenden Investitions- und Betriebskosten der Reinigungseinrichtungen sollte dieses Verfahren nur in Fällen eingesetzt werden, bei denen ein mechanisches Rückspülen gänzlich versagt.

Folgende Faktoren beeinflussen das Reinigungsergebnis einer chemischen CIP-Reinigung:

- die Art der verarbeiteten Produkte und Verunreinigungen:
Die Feststoffpartikel jeder zu filtrierenden Suspension besitzen spezielle adhäsive Eigenschaften an die Membran. Faktoren, die dieses Haften beeinflussen, sind z.B. die Verteilung der Oberflächenladung, die Adsorptionskräfte und Struktur der Membranoberfläche;
- konstruktive Gestaltung der Filtrationseinheiten:
Eine günstige Konstruktion der Module kann der Deckschichtbildung entgegenwirken und ist in der Lage, den Reinigungsschritt zu erleichtern. Dabei ist auf die Vermeidung von Totvolumina und geeignete Auswahl des Gehäusematerials zu achten.
- Strömungsmechanik während der Reinigung:
Hohe Strömungsgeschwindigkeiten und eine turbulente Strömung bei gleichzeitig geringen Druckdifferenzen fördern i.a. den Abtrag von Deckschichten.
- Art und Konzentration der verwendeten Reinigungschemikalien:
Es stehen je nach Anwendungsfall verschiedene Reinigungsmittel, wie z.B. Laugen und Säuren, Komplexbildner, oberflächenaktive Stoffe sowie Oxidationsmittel zur Verfügung. Die Wahl des Reinigungsmittels ist außerdem sorgfältig auf die Membran abzustimmen, da es sonst zu Veränderungen der Trenngrenzen oder zur teilweisen chemischen Zersetzung der Membran kommen kann.
- Reinigungsdauer:
Da es sich beim Auflösen, Umwandeln und Dispergieren der abgelagerten Substanzen um zeitabhängige Vorgänge handelt, muß die Reinigungszeit ebenfalls auf den speziellen Anwendungsfall abgestimmt werden.

4.1.2 Übersicht über verfügbare Literatur-Modelle

Zur Beschreibung der Vorgänge bei einer Crossflow-Mikrofiltration (CFMF) lassen sich mathematische Modelle aufstellen, die eine rechnerische Erfassung der ablaufenden Vorgänge ermöglichen. Dazu wird anhand von Filtrationsversuchen mit standardisierten Proben (z.B.

monodisperse Glas- bzw. Latexsuspensionen (Kortenbusch 1990)) ein Datensatz erstellt, der Grundlage für ein derartiges Modell bildet. Aufgabe eines solchen Modells ist es, die gegenseitige Abhängigkeit der Betriebsparameter zu beschreiben, Zusammenhänge zwischen Ein- und Ausgangsgrößen herzustellen und insbesondere die Einflüsse auf den Filtratstrom darzustellen. Durch diese Vorgehensweise kann man die zur Auslegung einer Filtrationsanlage nötigen Versuche minimieren und Kosten sparen. Da in der vorliegenden Arbeit im Gegensatz zu anderen Arbeiten (Kortenbusch 1990; Riesmeier 1987) bis auf die Versuche im Laborteststand keine standardisierbare Feedlösung eingesetzt wurde, wurde die Aufstellung einer mathematischen Beziehung nicht durchgeführt. Dennoch soll im folgenden eine kurze Übersicht über die relevanten Einflußgrößen derartiger Modelle aufgeführt werden (Ripperger, 1992):

- die transmembrane Druckdifferenz Δp_{tM} ;
- die Geschwindigkeit der Membranüberströmung w ;
- die Geometrie des Strömungskanals²;
- die Konzentration der abtrennbaren Stoffe c ;
- Eigenschaften der abtrennbaren Stoffe (Partikelgröße, Konsistenz);
- Verhalten der Partikel im Strömungskanal bzw. im Nahbereich der Membran;
- Eigenschaften der Flüssigkeit (Viskosität);
- Betriebstemperatur;
- Foulingtendenz und
- Fluxstabilisierende Maßnahmen wie Reinigung und Spülung.

Kortenbusch (1990) hat eine Systematisierung der in der Literatur zitierten Modelle vorgenommen, die im folgenden dargestellt wird. So unterscheidet er zwei Kategorien an Modellen:

- Gruppe (1): **Gleichgewichtsmodelle**

Diese Modelle beschreiben Kriterien für ein Gleichgewicht zwischen membranorthogonalem An- und Abtransport nicht-permeierender Substanzen. Allerdings läßt diese Fokussierung auf die Vorgänge auf der membranabgewandten Seite der Deckschicht zeitliche Veränderungen innerhalb der Deckschicht außer acht.

² Erläuterungen zu den vorangegangenen Einflußgrößen siehe Anhang A-2

Gruppe (2): **Alterungsmodelle**

Die zeitliche Entwicklung des Deckschichtwiderstandes ist bei der Filtration vieler Stoffsysteme nicht allein durch die Zunahme der Deckschichtdicke während einer begrenzten Aufbauphase bei konstantem spezifischen Strömungswiderstand gekennzeichnet. Darüber hinaus laufen innerhalb des Haufwerkes Veränderungen ab, die gleichfalls den spezifischen Strömungswiderstand beeinflussen und zu einem Absinken des Permeatflusses führen. In der Literatur werden derartige Vorgänge mit dem Begriff „Fouling“ bezeichnet. Aufgrund einer uneinheitlichen Definition schlägt Kortenbusch für diese Phänomene die Bezeichnung „filtratflußmindernde Alterungserscheinungen“ vor und für derartige Modell den Namen „Alterungsmodelle“.

Diese haben sich an den Verhaltensweisen der nicht-permeierenden Komponenten im Haufwerk zu orientieren und führen deshalb im Gegensatz zu den oben angeführten Gleichgewichtsmodellen nicht zwingend zu einem endlichen stationären Wert des Filtratflusses. Auch ist kein allgemeines Kriterium für das Ende solcher Alterungsvorgänge angebar, da diese stoffspezifisch unterschiedliche Ursachen haben können.

Diese Vielfalt der Ursachen stellt das fundamentale Problem bei der Entwicklung derartiger Modelle dar und macht die Extrapolation auf andere Stoffsysteme besonders schwierig. Im folgenden wird lediglich die Gruppe der Gleichgewichtsmodelle mit ihren relevanten Einflußgrößen und ihren Limitierungen im einzelnen vorgestellt. Auf eine Darstellung der Alterungsmodelle wird verzichtet, da die dort eine Rolle spielenden Einflußgrößen bei den praktischen Versuchen in der vorliegenden Arbeit keine Rolle spielten.

Gleichgewichtsmodell (1): „Diffusionsmodell“ (Kortenbusch 1990; Ripperger 1992)

Dieses Modell beruht auf der Beschreibung der Konzentrationspolarisation. Einige konvektiv zur Membran hintransportierte Komponenten werden aufgrund des Rückhaltevermögens der Membran am Durchgang gehindert. Daraus resultiert an der Membranoberfläche ein Anstieg der Konzentration dieser Stoffe, der als Konzentrationspolarisation bezeichnet wird. Bei der Mikrofiltration und bei der Ultrafiltration kolloidaler Gemische wird dadurch eine dünne Deckschicht auf der Membran aufgebaut. Die Konzentrationsdifferenz zwischen Membranoberfläche und Kernströmung ist bei der Umkehrosmose und Ultrafiltration die treibende Kraft für den Rücktransport der Stoffe in die Kernströmung. Zur Berechnung können die Gleichungen für den Stofftransport durch Diffusion eingesetzt werden, da bei den Membranverfahren hauptsächlich gelöste Stoffe abgetrennt werden (daher auch die Bezeichnung derartiger Rechenansätze als sog. Diffusionsmodelle).

Die Stoffbilanz für den An- und Abtransport eines von der Membran abgetrennten Stoffes kann für den stationären Fall wie folgt geschrieben werden:

(4-4)

$$c_F v_F = c_F v_F - D \frac{dc}{dy}$$

Nach der Integration und Einführung der Dicke der Konzentrationsgrenzschicht δ erhält man folgenden logarithmischen Zusammenhang zwischen Filtratstrom und Differenzen aus den Konzentrationen im Filtrat, in der Kernströmung und auf der Membran:

(4-5)

$$v_F = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \left(\frac{c_M - c_F}{c_K - c_F} \right)$$

Die Grenzschichtdicke δ und der Diffusionskoeffizient D werden meist zu einem Stofftransportkoeffizienten k zusammengefaßt. Dieser hängt von den Strömungsbedingungen und den Stoffwerten ab.

Gleichgewichtsmodell (2): "Hydrodynamisches Modell"

(Kortenbusch 1990; Ripperger 1992; Schock 1985; Jiao und Sharma 1994)

Der im folgenden dargestellte Ansatz zur Beschreibung des stationären Permeatflusses bei der CFMF beruht u.a. auf der Formulierung einer Kräfte-Gleichgewichtsbedingung an einem Einzelpartikel auf der Membranoberfläche. Durch Kenntnis der wirkenden Kräfte sowie die Berücksichtigung der Polydispersität der Partikel läßt sich das instationäre Anlaufverhalten der CFMF sowie die sich ausbildende Struktur der Deckschicht berechnen. Die Betrachtungen sind gültig für eine Partikelgröße größer als $0.2 \mu\text{m}$, bei noch kleineren Partikeln muß auch der diffusive Partikeltransport mit in Betracht gezogen werden. In Abb. 6 ist eine schematische Abbildung der Kräfte am Einzelpartikel dargestellt. Bei der Betrachtung der Kräfte muß eine Unterscheidung nach Lage des Partikel vorgenommen werden, d.h. ob ein abgelagerter oder frei strömender Partikel vorliegt. Bei einem strömenden Partikel wirken nur die hydrodynamischen Kräfte (Schleppkraft der Querströmung F_W , Liftkraft F_L und die Schleppkraft des Filtratstromes F_y), während an einem abgelagerten Partikel zusätzlich noch Adhäsionskräfte F_{ZP} und Reibungskräfte F_R zwischen Partikel und Partikel sowie zwischen Partikel und Membran wirken.

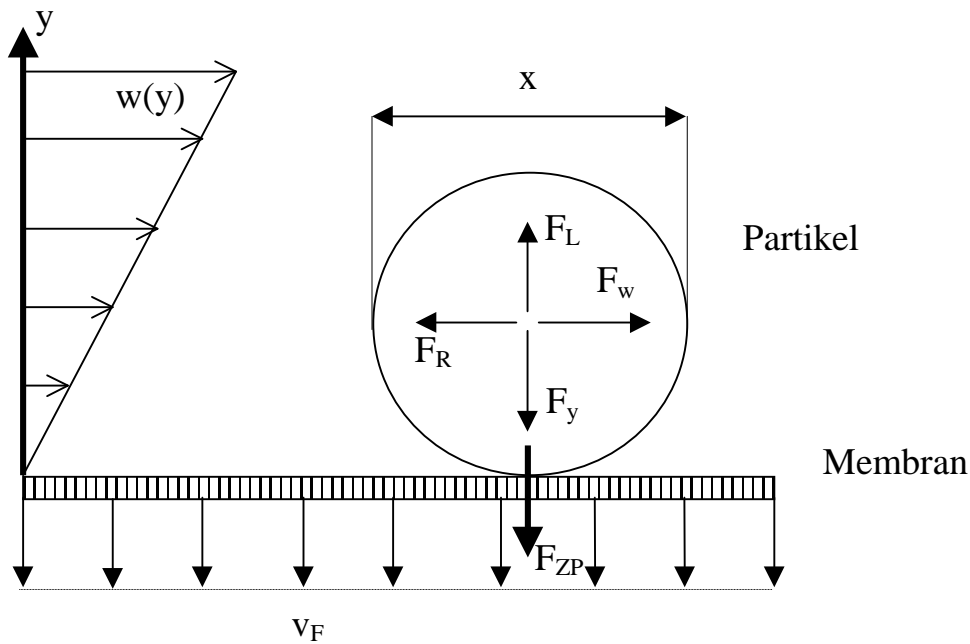


Abb. 6: Darstellung der Kräfte an einem ruhenden Einzelpartikel (Altmann und Ripperger1996)

Da die Partikel in der laminaren Grenzschicht schleichend umströmt werden, kann zur Berechnung der Schleppkräfte die Stokes-Beziehung eingesetzt werden. Für die Schleppkraft der Filtratströmung gilt demnach nach Gleichung (4-6):

(4-6)

$$F_y = F_{\text{Stokes}} = 4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x \cdot v_F$$

Diese Gleichung ist allerdings nur im Bereich geringer Partikelkonzentrationen gültig, anderenfalls muß noch ein Korrekturfaktor eingeführt werden, der die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln berücksichtigt.

Die Schleppkraft F_w wird durch Querströmung $w(y)$ hervorgerufen. Die Partikel werden zwar laminar umströmt, jedoch durch die unmittelbare Nähe der Membran bzw. der Deckschicht vergrößert sich ebenfalls die Stokes-Schleppkraft F_{Stokes} . Hierfür fand Rubin (1977, zitiert in Altmann 1996), folgenden Korrekturfaktor:

(4-7)

$$F_w = 2.11 \cdot F_{\text{Stokes}}$$

Die Wandnähe des Partikels erhöht die Widerstandskraft im Vergleich zur Stoke'schen Reibungskraft demnach um den Faktor 2.11. Die Liftkraft resultiert aus der asymmetrischen Anströmung der Partikel und wirkt senkrecht zur Anströmung in Richtung höherer Strömungsgeschwindigkeiten.

Der oben bereits zitierte Autor Rubin fand dafür folgenden Zusammenhang:

(4-8)

$$F_L = 0.761 \frac{\tau_w^{1.5} \cdot x^3 \cdot \rho^{0.5}}{\eta}$$

Aus den obenangeführten physikalischen Zusammenhängen läßt sich folgern, daß das Verhältnis von Liftkraft, die wesentlich von der Querströmung beeinflusst wird, und Schleppkraft des Filtratvolumens maßgeblich den Partikeltransport zur Membran bestimmt. Bei großen Partikeln ist die Liftkraft deutlich größer als die Schleppkraft. Daher können diese Partikel nicht zur Membran oder Deckschicht transportiert und abgelagert werden. Bei kleinen Partikeln dagegen kehrt sich dieses Kräfteverhältnis um. Demzufolge werden kleine Partikel zur Membran transportiert und tragen dort zum Aufbau der Deckschicht bei. Außerdem konnte festgestellt werden, daß mit kleiner werdendem Filtratstrom auch das Kräftegleichgewicht von Liftkraft und Schleppkraft des Filtratstromes zunehmend in Richtung kleinerer Partikelgrößen verschiebt.

Weiterhin läßt sich das instationäre Filtrationsverhalten bei der CFMF folgendermaßen beschreiben: Zu Beginn der Filtration wird der Filtratstrom v_F nur durch den konstanten transmembranen Druck und den Membranwiderstand R_M bestimmt. Mit dem Filtratstrom werden Partikel konvektiv zur Membran transportiert. Die sich ablagernden Partikel bilden eine Deckschicht, der dadurch entstehende zusätzliche Deckschichtwiderstand führt (bei konstantem transmembranen Druck) zum Absinken des Filtratstromes. Ein kleinerer Filtratstrom wiederum hat eine Verringerung der Partikelgröße der eingelagerten Partikel zur Folge und damit ein Ansteigen des spezifischen Filterkuchenwiderstands. Gleichzeitig nimmt der Partikeltransport zur Membran ab, da nicht mehr alle Partikelgrößen bis zur Deckschicht transportiert werden. Dieser Kreislauf setzt sich solange fort, bis der Filtratstrom so klein ist, daß keine Partikel mehr zur Membran transportiert werden, die sich ablagern können. Die praktischen Ergebnisse von Altmann und Ripperger (1996) anhand von Glaspulverpartikeln verschiedener Partikelgrößen beweisen die Richtigkeit der obigen Kräftebilanz anschaulich.

Aus den angeführten Gründen ist daher dem **Anfahrvorgang** bei der CFMF besondere Aufmerksamkeit zu schenken. So können z.B. kurzzeitige hohe Filtratströme zu einer intensiven irreversiblen Deckschichtbildung führen, die den stationären Filtratstrom deutlich verringern (sog. Deckschicht-kontrollierte Filtration). Wird die Anlage jedoch membran-kontrolliert mit einer sehr niedrigen transmembranen Druckdifferenz gefahren, kann eine Deckschichtbildung weitestgehend verhindert werden³. Diese Betriebsweise wird auch als „sub-kritischer Flux-Betrieb“ bezeichnet (Howell 1995).

Gleichgewichtsmodell (3): „Pinch-Modell“ (Belfort 1989; Schock 1985)

Der Pinch-Effekt äußert sich durch die Wirkung einer Querkraft, die an einem umströmten Körper in einer Strömung mit einem ungleichförmigen Geschwindigkeitsprofil angreift. Das Modell eignet sich vor allem bei laminar strömenden Suspensionen und Partikeldurchmessern >5 µm. Das Modell liefert eine halbempirische Gleichung, mit der es möglich ist, die radiale Verteilung der Partikelkonzentration über den Rohrquerschnitt zu ermitteln. Somit lassen sich Aussagen darüber treffen, wie weit der Gleichgewichtsradius, bei dem sich die Partikel aufgrund des Pinch-Effektes bevorzugt ansammeln, von der Rohrwand entfernt ist und welche Deckschichthöhen zu erwarten sind.

(4-9)

$$v_P = 0,17 \cdot w^* \cdot \text{Re} \cdot \left(\frac{d_P}{d_T} \right)^{2,84} \cdot \frac{2r}{d_T} \cdot \left(1 - \frac{r}{r^*} \right)$$

Die Untersuchungen von Belfort (1989) zeigen, daß dieser Pinch-Effekt im Fall von laminaren Strömungen und großen Partikeln (> 5 µm) von Bedeutung ist. Da in den weitaus meisten Fällen der industriellen CFMF-Verfahren jedoch kleinere Partikel ($d_p < 5 \mu\text{m}$) vorliegen sowie turbulente Strömungsverhältnisse herrschen, ist dieses Modell in seiner Anwendbarkeit stark limitiert.

³ In diesem Bereich übersteigt der hydrodynamische Rücktransport von Partikeln den konvektiven Hintransport. Dieses Vorgehen wird bei Anlagen angewandt, die möglichst lange im stationären Bereich mit einem konstanten Filtratstrom betrieben werden müssen. Dies erfordert aber eine ständige Nachregelung des Filtratvolumenstroms. Bei Anlagen, bei denen durch periodische Rückspülung die Deckschicht beseitigt wird, spielt die Irreversibilität der Deckschichtbildung natürlich eine untergeordnete Rolle (Altmann 1996).

Zusammenfassung

Die beschriebenen Modelle zur Crossflow-Filtration bilden nur eine Auswahl aus verschiedenen physikalisch-mathematischen und empirischen Ansätzen. Sie basieren jedoch stets auf Filtrationsversuchen unter Laborbedingungen mit standardisierten Probenlösungen (z.B. Glaspulver oder Polymerkugeln mit jeweils exakt eingestellten Partikelgrößen-Fractionen). Überwiegend sind Versuchsanordnungen mit Filtrationseinheiten aus Rohrmodulen vertreten, Berechnungen an z.B. Plattenmodulen oder Modulen mit plissierten Membranen sind nur selten vertreten. Aus dem Modellcharakter dieser Versuchsreihen folgerte Ripperger (1992), daß Filtratströme realer Stoffsysteme lediglich näherungsweise, nicht jedoch quantitativ vorausberechnet werden können. Gründe hierfür seien das Fehlen von erforderlichen Stoffwerten, die nicht immer mit ausreichender Genauigkeit vorausbestimmbaren Eigenschaften realer Stoffsysteme und der Membranen sowie die Tatsache, daß nicht alle möglichen Vorgänge von einem Modell erfaßt werden können. Dennoch können die aufgestellten Modelle dazu dienen, den experimentellen Aufwand zu verringern, z.B. auf die Erfassung der von dem Modell nicht erfaßbaren Parameter.

Zu den gleichen Schlußfolgerungen kam Schulz (1989), der auch darauf hinwies, daß unter den Bedingungen der CFMF nur hydrodynamische Modell-Ansätze gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und rechnerischen Ergebnissen gezeigt hätten. Weiterhin stellte er eine starke Abhängigkeit der rechnerischen Kalkulation von der Partikelgröße fest, die jedoch in der Praxis häufig unbekannt sei.

Die vorgestellten Modelle sollen eine Vorstellung darüber vermitteln, welche Einflußgrößen bei der Aufstellung eines Modells zur CFMF potentiell relevant sind und welche Versuchsbedingungen erforderlich sind, um die notwendige Vergleichbarkeit der Versuchsreihen zu gewährleisten.

4.2 Extraktion und Anreicherung

4.2.1 Methodenübersicht

Zur Extraktion und Anreicherung von Analyten aus wäßriger Lösung werden in der Mehrzahl der Fälle folgende Verfahren eingesetzt: (1) die Flüssig-flüssig-Verteilung (engl. Bezeichnung liquid-liquid-extraction LLE) sowie (2) die Festphasenextraktion (engl. Bezeichnung solid-phase extraction, SPE). Beide Verfahren sollen im folgenden genauer erläutert werden.

4.2.1.1 Flüssig-Flüssig-Verteilung (LLE)

Theoretische Grundlagen

Das Grundprinzip der LLE beruht auf der Verteilung eines gelösten Stoffes (Analyt) zwischen zwei nicht oder wenig mischbaren Phasen (Phase (1) bzw. Phase (2)), meist der wäßrigen Probenphase und einer organischen Phase. Diese Verteilung ist für einen Stoff und ein gegebenes Volumenverhältnis konstant und wird nach dem sog. Nernst'schen-Verteilungssatz beschrieben:

(4-10)

$$K = \frac{m_{i(2)}}{m_{i(1)}}$$

Nach Einführen der Massenkonzentration m/V in Gleichung (4-10) erhält man nach Umformung das Massenverteilungsverhältnis zwischen Phase (1) und Phase (2). Dieses Verhältnis wird in der Extraktion auch **Verteilungszahl G** genannt (vgl. Gleichung (4-11)).

(4-11)

$$\frac{m_{(2)}}{m_{(1)}} = K \cdot \frac{V_{(2)}}{V_{(1)}} = G$$

Hohe Verteilungskonstanten K erlauben ausreichende Stofftrennung bereits nach einem Extraktionsschritt. So werden bei $K = 99$ und $V_{(2)} = V_{(1)}$ 99 % des Stoffes in Phase (2) extrahiert, in Phase (1) verbleiben nach einem Extraktionsschritt 1 % des Stoffes. Muß mit kleineren Verteilungskonstanten gearbeitet werden, erfolgt eine effiziente Extraktion erst nach mehrmaliger Wiederholung des Verteilungsvorganges.

Weiterhin ist festzuhalten, daß die Extraktionseffizienz mit zunehmender Anzahl an Extraktionsschritten abnimmt, nach 5 bis 6 Extraktionsschritten trägt jeder weitere Extraktionsschritt nur noch einen geringen Anteil zum Gesamtergebnis bei.

Praktische Durchführung

Zu einer auf ein exaktes Volumen eingestellten Wasserprobe wird eine kleine Menge Lösemittel gegeben und durch geeignete Mischungsmethoden wie Magnetrührer oder durch Schüttler beide Phasen intensiv durchmischt. Anschließend läßt man die Probe zur sauberen Phasentrennung stehen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die obere, spezifisch leichtere Lösemittel-Zielanalyt-Phase abgezogen und erneut eine kleine Menge Lösemittel zugegeben. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Das Lösemittel wird mit einem Trocknungsmittel (z.B. Natriumsulfat) getrocknet. In einem nachfolgenden Destillations- oder Abblassschritt mit einem Gasstrom wird überschüssiges Lösemittel entfernt, um die Konzentration der Zielanalyten in der Lösung auf ein für die jeweilige Analysenmethode (z.B. GC oder HPLC) erforderliches Niveau zu erhöhen.

Zur Extraktion von unpolaren und polaren Pestiziden aus Wasser hat sich Dichlormethan als Lösemittel bewährt. Aufgrund der toxischen Eigenschaften und der Persistenz in der Umwelt (Ozonloch-Problematik) wurde zunehmend nach geeigneten, nicht-chlorierten Ersatzlösemitteln gesucht. Als guter Ersatz haben sich Hexan, Cyclohexan, Petrolether und tert.-Butylether erwiesen (Stan 1996). Aufgrund des hohen Verbrauchs an Lösemitteln, der nach wie vor existierenden toxikologischen Bedenklichkeit von Lösemitteldämpfen für das Laborpersonal, der Gefahr von Bränden und nicht zuletzt aufgrund der Vielzahl an manuellen (nur schwierig zu automatisierenden) Arbeitsschritten gerät die LLE jedoch zunehmend in den Hintergrund. Auch die häufig in Realproben auftretenden und nur schwierig in Griff zu bekommende Emulsionsbildung stellt einen weiteren Nachteil dieser Methode dar (Pocurull 1994).

4.2.1.2 Festphasenextraktion (SPE)

Theoretische Grundlagen

Die Festphasenextraktion (SPE) ist ein physikalischer Extraktionsprozeß, der zwischen einer flüssigen und einer festen Phase stattfindet. Der Trennmechanismus folgt dem gleichen Prinzip wie dem der Flüssigchromatographie und wird daher in der Theorie analog behandelt: Die Trennung von Analyt und Matrix wird durch eine reversible Wechselwirkung des

Analyten mit der Oberfläche der festen Phase -des Sorbens- ermöglicht (sog. Retention). Die Retention resultiert aus einer Kombination aus Adsorption und Verteilung. Die meisten Festphasen-Wechselwirkungen kann man in eine der drei folgenden Klassen einordnen (Snyder 1968; Thurmann, Malcolm und Aiken 1978):

- **Unpolare Wechselwirkung:** Retention durch Van-der-Waals-Kräfte und London-Kräfte (Dispersionskräfte);
- **Polare Wechselwirkung:** Retention durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen; Dipol/Dipol-Wechselwirkungen und hydrophobe Wechselwirkung;
- **Ionenaustausch:** Retention durch Wechselwirkung einer positiv oder negativ geladenen Verbindung mit der entgegengesetzten Ladung des Sorbens.

Wie oben bereits erwähnt, kann die Anreicherung als chromatographischer Prozeß betrachtet werden, wobei das Adsorbiermaterial die stationäre Phase und die wäßrige Probe die mobile Phase darstellt. **Im Gegensatz** zur Chromatographie wird die Probe aber nicht zu einem bestimmten Zeitpunkt auf die Säule aufgegeben, sondern **kontinuierlich** mit der mobilen Phase während der gesamten Anreicherung zugegeben. Daher eluiert eine Substanz am (Anreicherungs-)Säulenende nicht als Peak, sondern als bilogarithmische Durchbruchskurve (Auftragung der Konzentration gegen Retentionsvolumen, das dem Produkt aus Zeit und Pumprate entspricht), deren maximaler Wert der Konzentration des Analyten in der Probe entspricht. Das Ziel des Anreicherungsprozesses ist es, ein möglichst hohes **Retentionsvolumen⁴** für eine Substanz zu erreichen. Für eine quantitative Anreicherung und damit gute analytische Resultate ist es demnach erforderlich, daß das Retentionsvolumen größer als das Probenvolumen ist (Snyder 1968; Puig und Barceló 1995).

Als Adsorptions-Materialien werden für die SPE eingesetzt (Pocurull 1994):

- Kiesegel mit kovalent gebundenen C18-Seitenketten (RP-Material);
- Polystyrol(PS)-Harze bzw. Copolymere mit PS-Anteil;
- Acrylat-Copolymere;
- Mit Wasserdampf aktivierte bzw. graphitierte Aktivkohle;

⁴ Im weiteren Verlauf der Arbeit wird das stoffspezifische Retentionsvolumen als Durchbruchsvolumen bezeichnet.

Die mittleren Teilchengrößen der SPE-Phasen variieren je nach Hersteller zwischen 40 µm und 120 µm (schnellfließende „high-flow“-Sorbentien).

Die Selektivität eines Sorbens für eine bestimmte Substanzgruppe ist eine Folge der kovalent an der Oberfläche gebundenen funktionellen Gruppen. Das häufig eingesetzte sog. C18-Material ist ein an Kieselgel gebundenes Octadecylsilan. Da an dieses Sorbens sehr unterschiedliche Substanzklassen gleichzeitig adsorbieren können, ist es ein nicht sehr selektives Material. Wesentlich selektiver sind z.B. Ionenaustauschermaterialien. Häufig benutzte Phasen, die durch polare Wechselwirkungen extrahieren, sind Kieselgele, die mit CN-, NH₂- oder Diol-Gruppen oberflächenmodifiziert sind. Ein häufig eingesetzter Kationenaustauscher ist mit Propylbenzolsulfonsäure modifiziertes Kieselgel. Ein weiteres, zur Adsorption auch polarerer Substanzgruppen einsetzbares Material sind Polystyrol-divinylbenzol-Phasen. Ein großer Vorteil ist neben der hohen Kapazität die sehr gute pH-Stabilität über einen großen Bereich (reine und modifizierte Kieselgele sind nur zwischen pH 2 und pH 8 stabil)

Praktische Durchführung

Die einzelnen Schritte A – D sind in Abb. 7 veranschaulicht. Im ersten Arbeitsschritt wird das Sorbens mit einem organischen Lösemittel und/oder mit Wasser vorkonditioniert, um das Vorhandensein etwaiger Luftblasen im Festbett auszuschließen (-A-).

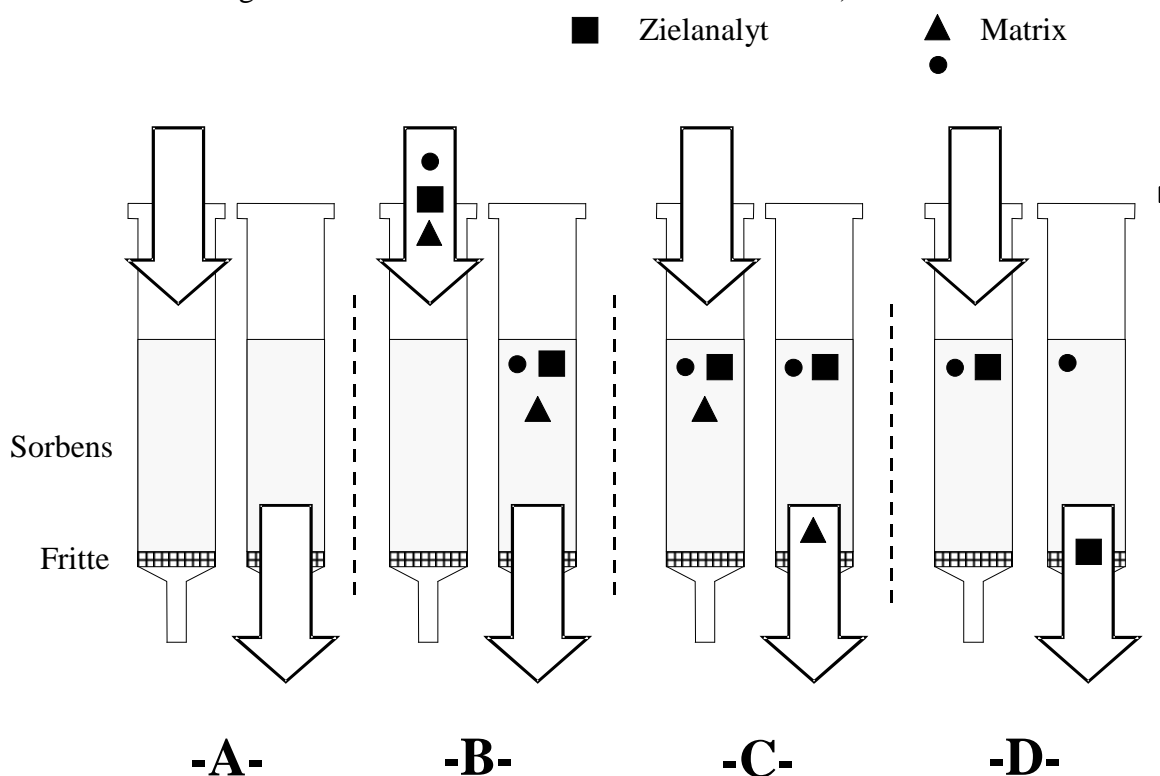


Abb. 7: Schema einer SPE-Probenaufarbeitung mit einem Kartuschensystem (**offline-System**)

Dies verhindert später nicht reproduzierbare Effekte bei der Adsorption des Analyten. Anschließend wird die Probe mit den Zielanalyten durch das Festbett gepumpt oder durch Vakuum gesaugt (**-B-**). Gleichzeitig mit den Zielanalyten adsorbieren auch (unerwünschte) Matrixbestandteile, die in den weiteren Arbeitsschritten z.T. erhebliche Störungen verursachen können. Danach wird in einem Waschschrift ein Teil dieser Störkomponenten entfernt (**-C-**). Im letzten Schritt werden mit einem organischen Lösemittel die Zielanalyten desorbiert (**-D-**). Hierbei muß darauf hingewiesen werden, daß dabei auch ein Teil der eingangs erwähnten Matrixbestandteile mit desorbiert und damit in die nachfolgende Analytik gelangt. Obige Abbildung bezieht sich auf die sog. **offline-Arbeitsweise**, d.h. Anreicherung/Desorption und Analytik bestehen aus zwei systemtechnisch getrennten Schritten. Das nach der oben geschilderten Vorgehensweise resultierende Eluat wird in ein anderes (Analysen-)System übertragen und dort in die Einzelkomponenten aufgetrennt.

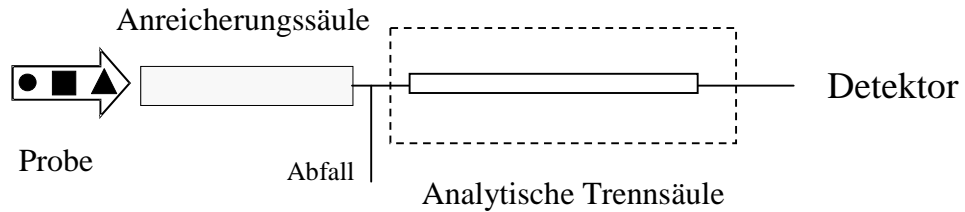
Im Gegensatz dazu steht die sog. **online-Anreicherungs-methode**. Hierbei sind Anreicherungssäule und analytische Trennsäule in einem Flüssigkeitskreislauf direkt miteinander verbunden, der lediglich durch Ventile voneinander getrennt ist (ggfs. kann auf eine analytische Trennsäule sogar verzichtet werden, falls das Sorbens eine analytische Trennung der Zielsubstanzen zuläßt).

In Abbildung 8 ist der Aufbau dieser Methode schematisch dargestellt. In einem 1. Schritt A werden analog der offline-Methode Zielsubstanzen und Matrixbestandteile durch das Anreicherungssorbens gepumpt. Durch eine geeignete Ventilschaltung gelangt die abgereicherte Wasserprobe in den Abfall. Anschließend wird mit einem entsprechend der Zielsubstanz angepaßten Elutionsgemisch die Substanz in die analytische Trennsäule und von dort in den Detektor desorbiert. Die gestrichelte Umrandung der analytischen Säule soll auf die prinzipielle Möglichkeit hinweisen, daß Anreicherungssäule und Detektor direkt verbunden werden.

■ Zielanalyt ▲ Matrix



-A-



-B-

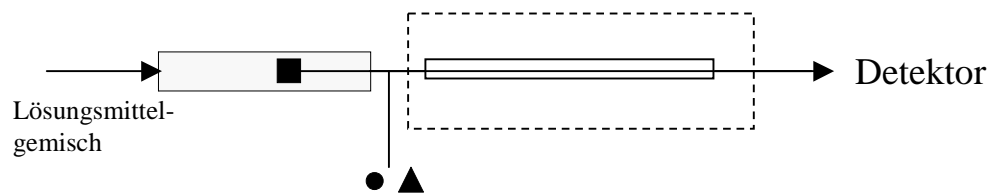


Abb. 8: Fließschema eines sog. online-Anreicherungssystems zur Adsorption von Spurenstoffen aus Wasserproben

Das wissenschaftliche und praktische Interesse an Online-Anreicherungssystemen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. In der folgenden Übersicht sollen zunächst für diese Arbeit relevante Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen dargestellt werden. Besondere Schwerpunkte dabei liegen auf der Art des verwendeten Sorbens, den eingesetzten Probenmengen und Untersuchungen zum Matrixeinfluß.

Grundsätzlich lassen sich die Vorteile einer online-Anreicherung wie folgt zusammenfassen (Puig und Barceló 1995, Pocurull 1994):

- Minimierung der Proben-Manipulation;
- Verlust an Zielsubstanzen verringert (da im Gegensatz zur offline-Technik das gesamte Desorbat in die HPLC gelangt);
- geringerer Verbrauch an toxischen Lösemitteln;
- höhere Empfindlichkeit.

Subra, Hennion und Rosset (1988) zeigte eine verbesserte Empfindlichkeit eines online-Systems im Vergleich zur manuellen Aufarbeitung auf. Sie führten allerdings wie die bereits zuvor erwähnten Autoren an, daß für eine breitere Selektivität die Benutzung von mehreren

Vorsäulen unterschiedlichen Sorptions-Charakters unerlässlich sei. In ihrer Arbeit wurde ein RP18-Sorbens, ein PS-DVB-Material⁵ sowie ein Kationenaustauscher benutzt. Hervorzuheben ist, daß sie als Gesamtvolumen 500 mL Probenvolumen einsetzten, im Vergleich zu anderen Autoren stellt das die 4-fache Menge dar. Durch die Wahl dieses hohen Volumens resultierte eine Überschreitung des Durchbruchsvolumens einzelner Stoffe und damit schlechtere Wiederfindungen dieser Substanzen. Ziel der Autoren war es jedoch, soviel Substanz-masse wie möglich (von allen in der Probenlösung vorhandenen Verbindungen) für die UV-Detektion zur Verfügung zu haben. Dabei wurde bei diesem Konzept in Kauf genommen, daß für einzelne Substanzen mit einem kleinen Durchbruchsvolumen Minderbefunde ermittelt wurden.

Brouwer et al. (1991) untersuchte ein System, das mehreren Festphasen in einer Reihenschaltung miteinander kombinierte (RP18-Sorbens für unpolare Substanzen; PS-DVB-Sorbens für mittelpolare Stoffe und ein Kationenaustauscher-Material für polare Aniline). Für die Adsorption von Anilinen war neben einem speziellen Sorbens auch noch ein zusätzlicher Arbeitsschritt durch das Einstellen des pH-Wertes auf den Wert 8 erforderlich. Auf einer reinen PS-DVB-Phase seien diese Verbindungen aufgrund des raschen Durchbruchs nur schlecht anreicherbar. Zu dem gleichen Resultat gelangte auch Nielsen, Brinkman und Frei. (1985).

Hennion et al. (1991) benutzte zur Adsorption ionogener Stoffe (z.B. polare Aniline bei pH 3) stark saure Kationen-Austauscher. Die Autoren stellten jedoch fest, daß aufgrund der Störungen durch anorganischen Kationen ein gesonderter und aufwendiger Clean-up-Schritt zu ihrer Entfernung erforderlich sei. Die Adsorption von Anilinen wurde hier im neutralen pH-Bereich und die Desorption mittels eines angesäuerten Elutionsmittels durchgeführt. Interessant sei die deutliche Abhängigkeit der adsorbierten Anilinkonzentration von dem pH-Wert der Probenlösung. So wurde das Durchbruchsvolumen bei pH 2 zu 6 mL bestimmt, bei pH 6 betrug das Durchbruchsvolumen 180 mL. Weiterhin berichteten die Autoren von einem hohen Rückdruck aufgrund der kleinen Partikelgröße (13 µm), was durch Wechsel auf ein 20 µm-Material beseitigt werden konnte.

Dedek et al. (1991) setzten das sog. Wofatit EP63 (vorherige Marktbezeichnung von dem PS-DVB-Adsorberharz LiChrolut EN) ein und berichteten von sehr schlechter Adsorption von Glyphosat (ein als Pflanzenschutzmittel (PBSM) eingesetztes Aminosäurederivat). Für Atrazin wurde dagegen eine Wiederfindungen von über 90% angegeben. 2,4-

⁵ PS-DVB ist eine allgemeine Kurzbezeichnung für Polystyrol-Divinylbenzolpolymere.

Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) konnte bei neutralem pH-Wert nur zu 65% wiedergefunden werden. Durch Ansäuern des Elutionsmittels konnten dagegen bei pH 4 über 78% der eingesetzten Substanzmenge wieder eluiert werden.. Der Grund für diese pH-Abhängigkeit der Wiederfindungen bei 2,4-D liegt lt. Autoren in der geringeren Dissoziation bei dem niedrigen pH-Wert und damit höheren Affinität zum unpolaren Sorbens. Durch die weitestgehend irreversible Adsorption von neutralen Matrixbestandteilen an die Festphase wurde gleichzeitig ein Clean-up Effekt erreicht, was im Vergleich zum offline-SPE-Verfahren zu geringeren Nachweisgrenzen führte.

Pocurull et al. (1995a) testete zwei verschiedene Sorbentien (RP18-Sorbens und ein PS-DVB-Adsorberharz; .das Gesamtvolumen der Wasserprobe betrug 10 mL und es wurden jeweils 500 mg Festphase eingesetzt.) hinsichtlich ihrer Eignung für Spurenanreicherung von Phenolen. Das RP18-Sorbens erzielte deutlich geringere Wiederfindungen Eine weitere Verbesserung der Adsorption an die PS-DVB-Phase wurde durch den Einsatz eines IonPair-Reagens (Tetrabutylammoniumbromid) zur Hydrophobierung des Analyt-Moleküls erzielt. Durch den Zusatz wurde für 2,4-Dichlorphenol eine Steigerung der Wiederfindung von 83 % auf 95% angegeben. Als weiteres Ergebnis ihrer Untersuchungen weisen die Autoren auf eines der Hauptprobleme der direkten Kopplung „-Anreicherungs- und chromatographische Trennphase-“ hin: Die mehr oder weniger starke Peakverbreiterung. In dem vorliegenden Fall läßt sie sich auf die verschiedenen Hydrophobizitäten der PS-DVB-Anreicherungsphase und der analytischen Trennphase zurückführen.

Puig und Barceló (1995) führten gesetzliche Vorschriften wie US-EPA (1992) an, die eine direkte Kopplung Anreicherungssystem mit dem Detektor LC-MS aufgrund der geringen Empfindlichkeit des MS-Systems vorschreiben. Als Testsubstanzen standen Phenole unterschiedlicher Chlorierungsgrade und als Sorbentien C-18-Sorbens sowie ein PS-DVB-Sorbens zur Verfügung. Dabei wurde festgestellt, daß das Durchbruchsvolumen mit steigendem Chlorierungsgrad ansteigt. Die Durchbruchsvolumina für polare Substanzen und RP18 Sorbens als Adsorptionsphase waren (erwartungsgemäß) sehr niedrig⁶. Weiterhin wurden Matrix-Effekte anhand verringerter Durchbruchsvolumina festgestellt, die sich auf Adsorption von Analyten an organische Matrixbestandteile (DOC) zurückführen lassen. Zur Charakterisierung dieser Effekte wurden 2 verschiedene pH-Bereiche getestet (pH 2.5 und 7).

⁶ Das RP18-Sorbens zeigte für Phenol bei $c_{\text{Probe}} = 0.5 \mu\text{g/L}$ ein Durchbruchsvolumen $V_B < 20 \text{ mL}$; für 2,4-Dichlorphenol wurde bei $c_{\text{Probe}} = 0.5 \mu\text{g/L}$ ein Durchbruchsvolumen V_B von 73 mL festgestellt. Für das PS-DVB wurden folgende Werte aufgeführt: Für Phenol bei $c_{\text{Probe}} = 0.5 \mu\text{g/L}$ war $V_B < 20 \text{ mL}$; für 2,4-Dichlorphenol bei $c_{\text{Probe}} = 0.5 \mu\text{g/L}$ $V_B = 95 \text{ mL}$.

Bei pH-Wert 2.5 zeigte sich eine signifikante Adsorption von DOC-Bestandteilen an die Festphase sowie verringertes Durchbruchvolumen für Stoffe mit geringerer Affinität zur PS-DVB-Phase, da diese von DOC-Komponenten an der Sorbens-Oberfläche verdrängt würden. Die vom Autor gewählten Anreicherungsbedingungen (Adsorption bei saurem pH-Wert) führten jedoch zu ausgeprägten Matrixpeaks am Anfang des Chromatogramms, so daß eine Quantifizierung von früh eluierenden Substanzen unmöglich wurde.

Wie bereits in Pocurull (1995) ausgeführt, besteht eine erhebliche Limitierung der Kopplung Anreicherungssäule-Analytische Trennsäule in der unterschiedlichen Hydrophobizität der Säulen-Füllmaterialien. Die Folge sind schlecht aufgelöste Peaks oder starke Peakverbreiterung (Guenu und Hennion 1996). In der Praxis wird das häufig dadurch umgangen, daß für beide Säulenpackungen chemisch ähnliches Material eingesetzt wird (also z.B. PS-DVB für beide Säulen, zitiert in Brouwer et al. 1991).

Eher selten findet sich in der Literatur, daß unterschiedliche Materialien eingesetzt wurden. Eine derartige Konfiguration benutzte Önnarfjord (1996) zur Analytik von Triazinen, indem er eine Kombination aus LiChrolut EN (Anreicherungssorbens) und LiChrospher RP18-Chromatographiesäule verwendete. Hierbei dürfte auch die leichte Desorbierbarkeit der Triazine vom eingesetzten Sorbens zum positiven Ergebnis beigetragen haben. Puig und Barceló (1995) setzten eine analoge Konfiguration ein und stellten allerdings, wie bereits oben erwähnt, bei Phenolen eine deutliche Peakverbreiterung fest.

4.2.1.3 Übersicht über Einflußgrößen

(1) Natürliche organische Probenbestandteile (DOC)

Bei der Anreicherung von Realproben aus der aquatischen Umwelt ist häufig mit einem gewissen Anteil an Matrix zu rechnen, d.h. Stoffen, die als (unerwünschte) lösliche und partikuläre Bestandteile in dem Probenvolumen enthalten sind.

Die anzureichernden Substanzen, im folgenden „Zielsubstanzen“ genannt, liegen dagegen entweder in freier Form; gebunden an Partikel oder an gelöste natürliche organische Stoffe vor⁷. Nach Gremm (1992) fungieren als Reaktionspartner für diese Zielsubstanzen vor allem sedimentäre und suspendierte Partikel, kolloid vorliegende anorganische und organische Teilchen sowie gelöste Huminstoffe⁸ (DOC für „dissolved organic carbon“).

⁷ In der vorliegenden Arbeit konnte aus zeitlichen Gründen eine Differenzierung vor allem der letzten beiden Formen nicht vorgenommen werden.

⁸ Der Klassenbegriff Huminstoff ist im Anhang A-1 näher erklärt.

Für das Verhalten bei der Anreicherung von Spurenstoffen besonders relevant ist jedoch einmal die Eigenschaft, in unterschiedlichen Molekulargewichtsfractionen und –größen aufzutreten. Dies kann bei der nachfolgenden Analytik zu Störungen führen (breite Peaks, sog. „humps“), die eine exakte Quantifizierung unmöglich machen. Weiterhin können Verstopfungen an den Sorbensporen resultieren. Lassen sich die partikulären Anteile noch durch einen einfachen Filtrationsschritt abtrennen, treten bei den gelösten organischen Bestandteilen⁹ im Anreicherungsschritt an ein Sorbens eine Reihe von Problemen auf:

1. Die Adsorptionskapazität des Sorbens kann durch mitadsorbierende Matrixkomponenten verringert werden. Dadurch erfolgt bereits bei kleineren Proben-Volumina, als in entsprechenden undotierten Modellversuchen festgestellt, der Durchbruch von Zielsubstanzen.
2. Die Zielsubstanzen können DOC-Bestandteile adsorbieren, die nicht von der Festphase retiniert werden und damit bereits bei der Anreicherung verloren gehen.
3. Bei dem nachfolgenden analytischen Schritt kann es zur Desorption von DOC-Komponenten kommen (Störung der Detektion von Analytsignalen, Verschmutzung des Detektors)

Zur Abschätzung des Ausmaßes der Beeinträchtigung des analytischen Ergebnisses durch Matrixbestandteile muß generell differenziert werden zwischen:

- Verhalten von DOC-Anteilen bei der Adsorption:
Dabei sollte bilanziert werden, wieviel des DOC auf der Festphase adsorbiert wird und mögliche operationell definierte Grenzen festgelegt werden.
Weiterhin muß der Einfluß auf die Adsorption von Spurenstoffen charakterisiert werden (Verringerung der Gesamtkapazität bzw. geringere Wiederfindungen).
- Verhalten des DOC bei der Desorption
Durch erneutes Durchpumpen von Lösemittel (Wasser bzw. ein Wasser/organisches Lösemittel-Gemisch) werden bestimmte Bestandteile des DOC zu einem gewissen Anteil wieder desorbieren. Die Auswirkungen auf die nachgeschaltete LC-Trennung bzw. auf die im Massenspektrometer ablaufenden Prozesse müssen untersucht werden und ggfs. die HPLC-Parameter („Steilheit“ des Gradienten o.ä.) entsprechend modifiziert werden. Diese Optimierung muß zum Ziel haben, so wenig wie möglich DOC zu desorbieren.

⁹ Anorganische Ionen stellen normalerweise bei den in Realproben herrschenden Gehalten keine Problem für heutige Sorbentien dar.

Im folgenden werden zunächst in einer Übersicht Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen vorgestellt, wobei auch hier besonderes Augenmerk auf die Versuchsanordnung und den Charakter des untersuchten DOC gerichtet wird.

Bezüglich einer Bilanzierung der DOC-Adsorption an der Festphase stellten Thurman, Malcolm und Aiken (1978) bei der Verwendung von XAD-Harzen fest, daß bis zu 50% des DOC-Anteils der Proben an der Phase mitadsorbieren und es dort zu konkurrierender Adsorption mit den Zielsubstanzen kommt. Dies führte zu geringeren Durchbruchvolumina sogar für die relativ schlecht löslichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK).

Einen interessanten Ansatz in Richtung Bilanzierung bei der Festphasenextraktion (SPE) haben Johnson, Fendinger und Plimmer (1991) verfolgt. Sie untersuchten Pestizide aus unterschiedlichen Stoffgruppen und ihre Wiederfindungen bei der Flüssig-flüssig-Extraktion (LLE; Extraktionsmittel Methylenchlorid) sowie der SPE (RP18-Silica-Material) mit und ohne Huminstoff-Zugabe. Zur Bilanzierung wurden ^{14}C -markierte Verbindungen eingesetzt. Die Detektion erfolgte mittels GC/MS und SIM-Auswertung (sehr substanzspezifisch mit 3 charakteristischen Ionen pro Verbindung). Generell wurden bei Proben mit DOC-Anteilen statistisch signifikant niedrigere Wiederfindungen (zwischen 10 und 30 % Minderbefunde im Vergleich zu Reinstwasserproben) gefunden. Die Autoren postulierten folgende Mechanismen: Sättigung von Sorptionsstellen des Festphasenmaterials durch DOC-Anteile oder Assoziatbildung von PSM//DOC-Komponenten, die entweder irreversibel an der Festphase adsorbieren oder durch geringere Affinität zum Sorbens bei der Anreicherung bereits im hohen Ausmaß durchbrechen. Zum Nachweis eines etwaigen Durchbruchs wurden 2 Kartuschen in Reihe geschaltet. Es zeigte sich, daß auch die zweite Kartusche sich gelbbraun verfärbte (jedoch schwächer als die erste Kartusche), hier wurde auch nur 1% der eingesetzten Pestizidmenge gefunden. Mittels der ^{14}C -markierten Verbindungen konnte festgestellt werden, daß ca. 1/3 der Gesamtpestizidmenge im Endeluat (d.h. nach der 2. Kartusche) nachgewiesen werden konnte. Ähnliche Ergebnisse finden sich in Puig und Barceló (1995).

Ein interessantes Ergebnis hinsichtlich des online-Konzepts berichtete Mills (1992). Dieser untersuchte die Adsorption von Triazinen an RP18-Sorbens aus Boden- und Sedimentproben. Dabei testete er die Desorption von DOC-Komponenten von der Festphase mit verschiedenen Lösemitteln mittels UV-Messung bei 400 nm. Hierzu muß an dieser Stelle darauf hingewiesen

werden, daß Lösemittel nicht universell bei allen Analysenverfahren einsetzbar sind. So wird i.a. Acetonitril nur für die HPLC eingesetzt, Methanol nimmt eine Mittelstellung ein und läßt sich sowohl für GC als auch für HPLC einsetzen und Ethylacetat nur für die GC. Für Methanol wurden 20 % der UV-Absorption ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der Vergleichslösung gemessen, für Acetonitril 10 %, was vergleichsweise qualitativ hohen Desorptionsraten entspricht. Für Ethylacetat wurde dagegen eine sehr niedrige Desorptionsrate bestimmt (lediglich 2 % der UV-Absorption ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der Vergleichslösung).

Gremm, Huber und Frimmel (1993) haben ausführlich die Rolle gelöster Huminstoffe bei der Anreicherung von Spurenstoffen untersucht. Zielsubstanzen waren einmal polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), organische Zinnverbindungen sowie einige PBSM. Dabei wurde sowohl das LLE-Verfahren (Cyclohexan) als auch das SPE-Verfahren (RP18-Phase) eingesetzt. Die eingesetzten DOC-Konzentrationen reichten vom Spurenbereich ($<0.004 \text{ mg/L}$) bis zu hohen Konzentrationen (60 mg/L). Bei der LLE von PAK wurde mit steigendem DOC-Gehalt (0 bis 10 mg/L ansteigend) ein Absinken der Wiederfindungen von 88% auf 60% festgestellt. Der Einfluß des DOC variiert auch in Abhängigkeit von der Molekülstruktur, mit zunehmender Molekülgröße/Anzahl aromatischer Kerne resultierte eine signifikante Abnahme der Wiederfindungen (für die Zinnorganyle wurden ähnliche Befunde ermittelt). Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse bei der SPE von PBSM: Hier wurde bei der SPE kein Einfluß von DOC-Bestandteilen festgestellt, offensichtlich passierte der größte Teil des DOC ohne Adsorption die Säulen. Es wurde jedoch keine DOC-Bilanzierung des Eluates durchgeführt. Die Autoren deuten das Absinken der Wiederfindungen mit einer stabilen Wechselwirkung zwischen PAK und HUS, die noch bei der Analytik feststellbar sei.

Efer et al. (1996) untersuchten den DOC-Einfluß anhand von mit Sprengstoffen und ihren Metaboliten dotiertem Grundwasser (LLE/Dichlormethan und SPE/RP18). Dabei wurde festgestellt, daß mitextrahierte Matrixbestandteile bei der Desorption ebenfalls mitelulieren und die GC-Analytik durch Signaldiskriminierung erheblich stören. Als Fazit wurde gezogen, daß für die SPE wesentlich stärkere matrixbedingte Minderbefunde festgestellt wurden als bei der LLE. Dies wurde auf zwei grundsätzliche Effekte zurückgeführt: Zum einen kommt es durch die Assoziatbildung DOC/Nitroverbindung zu einem partiellen Durchbruch durch das Festbett. Weiterhin ist der störende Einfluß durch Bildung von Eisenoxid-Hydraten zu erwähnen, der zu hohen Verlusten durch konkurrierende Adsorption führen kann. Dieser Einfluß war bei der LLE nicht zu verzeichnen.

(2) Ionengehalt der Probenlösung

Cserháti (1993) untersuchte den Einfluß von Ionenkonzentration und pH-Wert auf die Wechselwirkung von zwei PBSM (Diquat, Paraquat) mit zugesetzter Huminsäure. Bei den zwei Pestiziden Paraquat und Diquat wurden Wechselwirkungen mit dem DOC festgestellt, da die mit Huminsäure versetzten Proben auf DC-Platten eine erhöhte Mobilität gegenüber den Referenzproben mit reinem PBSM zeigten. Der Autor vermutete die Bildung hydrophiler Komplexe, die einen anderen R_f -Wert aufwiesen. Durch weitere Zugabe von Salz stieg diese Mobilität stark an, was als deutlicher Hinweis auf den hydrophilen Charakter interpretiert wurde. Der Versuch, den Charakter dieser Komplexe mittels Charge-Transfer-Chromatographie näher zu bestimmen, sei jedoch fehlgeschlagen. Als ein weiterer Effekt von Salzionen auf PBSM in Gegenwart von DOC wurde von diesem Autor eine erhöhte Löslichkeit bzw. Mobilität der PBSM in der Wasserphase (sog. „salting-in-Effekt“) festgestellt. Dies wird mit einer Konkurrenz der Ionen mit dem PBSM um die aktiven Zentren der DOC-Bestandteile erklärt. Ebenfalls von Bedeutung sei die Ladung der Kationen. Der Autor wies nach, daß zweiwertige Kationen einen deutlich stärkeren mobilisierenden Effekt haben als einwertige Kationen.

Rozen et al. (1990) untersuchten ionisch vorliegende Substanzen und stellten fest, daß sich dabei die Adsorptionsfähigkeit entscheidend durch Salzbildung mit anorganischen Kationen der Wassermatrix verbessert. So bildet z.B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure mit (in realen Proben stets vorhandenen) Zinkionen Salze und kann selbst bei Proben-pH-Werten oberhalb ihres pK_s -wertes wesentlich besser adsorbiert werden.

Horváth et al. (1977) untersuchten das Retentionsverhalten organischer Säuren an unpolaren stationären Phasen (RP-Phasen) in Abhängigkeit vom Salzgehalt des Eluenten. Dabei wurde ein leichter Anstieg des Kapazitätsfaktors festgestellt, was mit der steigenden Oberflächenspannung des Eluenten und der dadurch bedingten Erhöhung der erforderlichen Energie zur „cavity“-Bildung begründet wurde. Dieser Anstieg erstreckte sich aber nicht über mehrere Größenordnungen und ist bei den in Realproben vorherrschenden Ionenstärken ohne Bedeutung. Diese Beobachtung wurde auch von Thurman et al. (1978) bestätigt.

(3) pH-Wert der Probenlösung

Thurman et al. (1978) untersuchten den Effekt von pH-Wert und Ionenstärke der Lösung auf die Funktion $\log k' = f(\log \text{Löslichkeit})$. Sie fanden für ein XAD-Harz (Adsorbens auf Polystyrol-Basis) heraus, daß die höchste Wiederfindung für organische Säuren bei einem pH-Wert 2 Einheiten unterhalb des pK_s -wertes und umgekehrt für basische Verbindungen

erzielt werden konnte. Daraus leiteten sie die Regel ab, daß ein abnehmender Dissoziationsgrad bis hin zur nicht ionisierten Verbindung die Adsorptionsrate erhöht. So wurde für die saure Verbindung Benzoesäure ein Sprung des k' -Wertes¹⁰ von 475 auf den Wert 1 bestimmt, sobald Ionisation des zu adsorbierenden Moleküls auftrat. Dies zeigt deutlich, daß die (Wasser-)Löslichkeit aufgrund der Ion-Dipol-WW zwischen dem Wasser und der ionisierten Verbindung ansteigt.

Ein wichtiges Ergebnis liefert noch Rozen et al. (1990): Sie führten aus, daß Adsorberpolymere (z.B. PS-DVB) stark dissoziierte Verbindungen sehr viel schlechter adsorbieren als z.B. Aktivkohle. Die energetisch relativ homogenen Adsorberpolymere ohne funktionelle Gruppen weisen im Gegensatz zu Aktivkohlen kaum aktive Zentren auf, deren Adsorptionspotential die elektrostatische Abstoßung zwischen den Anionen und der bei den üblichen Proben-pH-Werten zwischen 7 und 7.5 negativ geladenen Adsorbensfläche kompensieren kann. Eine ausreichende Adsorption saurer Adsorptive wie 2,4-D oder 2,4-DCP kann nur dann vorkommen, wenn diese Verbindungen in undissoziierter Form, also im pH-Bereich deutlich unterhalb ihrer pK_S -Werte vorliegen. Im Falle von 2,4 D mit einem pK_S -Wert von 2.86 wäre demnach eine starke pH-Verschiebung erforderlich. (Anmerkung: Dieses Verhalten konnte für das in dieser Arbeit eingesetzte LiChrolut-EN Sorbens nicht in dem Ausmaß festgestellt werden, d.h. die Adsorption von 2,4-D ergab durchschnittliche Wiederfindungen im neutralen pH-Bereich, wobei allerdings die Desorption und analytische Trennung mit einem sauren Gradienten erfolgte.)

(4) Temperatur bei der Anreicherung

Die Retention in einer analytischen Säule bzw. in einer Adsorptionskartusche zur Anreicherung beruht auf Verteilungsgleichgewichten, die temperaturabhängig sind. Da jedoch in den weitaus meisten Fällen eine Anreicherung von Spurenstoffen und die nachfolgende Desorption bei der gleichen Temperatur (meist Raumtemperatur) durchgeführt wird, ist dieser physikalische Parameter meist nicht relevant. In verschiedenen in der Literatur (Karger et al. 1976; Dedek et al. 1991, Welz, 1997, Reupert et al. 1998) zitierten und selbst durchgeführten Versuchsreihen ist jedoch festgestellt worden, daß bei online-Anreicherungssystemen durch erhöhte Temperaturen (zwischen 70 und 90 °C) die Desorptionskinetik so günstig beeinflusst wird, daß die unerwünschte Peakverbreiterung zurückgedrängt wird und eine signifikant schmalere Peak-Signalform resultiert.

¹⁰ Die auf die Säulentotzeit normierte Nettoretentionszeit einer Substanz A nennt man den Kapazitätsfaktor $k'(A)$, (siehe Gl. 4-13, S. 39).

4.2.1.4 Einführung weiterer versuchsrelevanter Größen

(1) Bestimmung des Durchbruchvolumens

Bei der Anreicherung von Spurenstoffen durch Adsorption an eine Festphase hängt die Auswahl der Festphase ab von der Art der Ziel-Substanz(en) sowie dem Probenvolumen. Wählt man ein zu großes Probenvolumen, das durch die Festphase gefördert wird, kann es zum sog. Durchbruch von Substanzen kommen. Darunter ist ein sprunghafter Konzentrationsanstieg der jeweiligen Substanz am Säulenausgang zu verstehen, das dafür erforderliche Volumen nennt man Durchbruchsvolumen V_B . Ein Substanz-Durchbruch ist gleichzusetzen mit einem (unerwünschten) Verlust an nachzuweisenden Verbindungen und damit einer negativen Veränderung des Analyseergebnisses. Zu einem derartigen Substanzdurchbruch am Säulenausgang kann es auf zwei prinzipiell unterschiedlichen Wegen kommen, die im folgenden dargestellt werden:

Verfahren (1):

Durchbruch erfolgt aufgrund vollständiger (Ab-)Sättigung der Adsorptionsstellen

Experimentell wird dieses sog. **kapazitive Durchbruchsvolumen** durch die Vorlage einer höherkonzentrierten Analytlösung bestimmt, die kontinuierlich durch das Sorbensbett gepumpt wird (das Verfahren wird als Frontalanalyse bezeichnet).

Verfahren (2):

Durchbruch erfolgt durch chromatographischen Prozeß

Hier erfolgt der Durchbruch in Abhängigkeit vom Retentionsverhalten einer Substanz. Bei der experimentellen Bestimmung wird eine geringe Analytkonzentration am Säulenanfang adsorbiert. Während des Durchpumpens des sehr großen Probenvolumens kommt es zu Ad- und Desorptionsvorgängen, die bei Substanzen mit einer schwächeren Wechselwirkung mit der Festphase bis hin zum Substanzverlust am Säulende führen können. Das Verfahren wird als Elutionsanalyse bezeichnet, das hier bestimmte Volumen als chromatographisches Durchbruchsvolumen).

Im folgenden werden die beiden Verfahren, ihre Einsatzgebiete und ihre Limitierungen ausführlich erläutert.

1-a. Bestimmung des kapazitiven Durchbruchsvolumens

Das kapazitive Durchbruchsvolumen (Fall (1)) ist eine *konzentrationsabhängige* Größe, d.h. je größer die Konzentration des jeweiligen Stoffes in der Feedlösung, desto geringer ist das Durchbruchsvolumen. Dieses wird auch zur Bestimmung der sog. (Gesamt-) Sorbenskapazität

herangezogen und erlaubt eine Aussage über die Leistungsfähigkeit des Sorbens (d.h. wieviel Milligramm Substanz adsorbieren maximal pro Milligramm Sorbens).

Praktische Durchführung

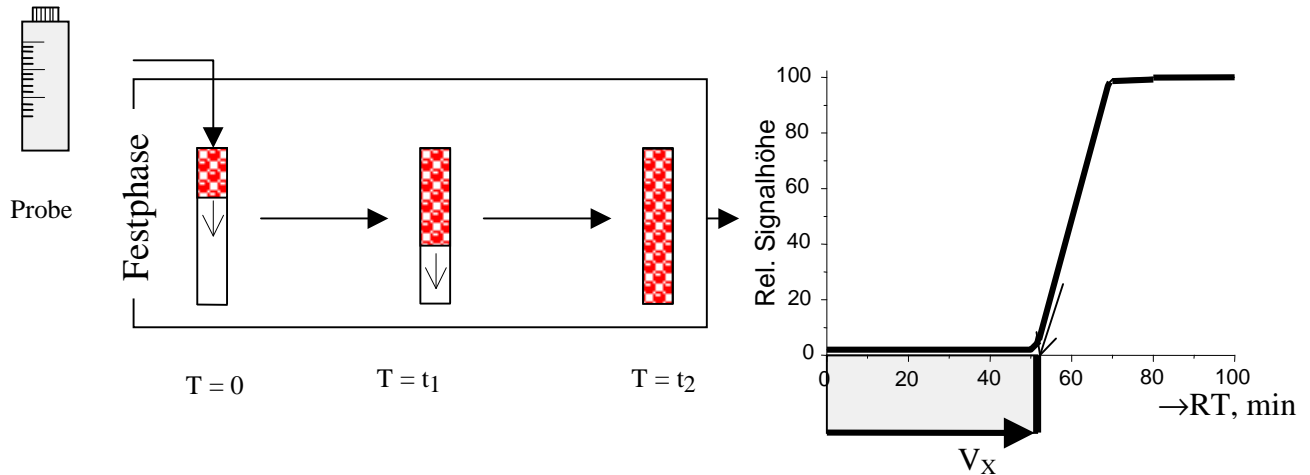


Abb. 9: Bestimmung des kapazitiven Durchbruchvolumens (Frontalanalyse)¹¹

Ergebnis

Dabei wird kontinuierlich eine Probelösung, die mit einer bestimmten Substanz dotiert ist, durch das Festbett gepumpt (der Zustand des Sorbens ist zu verschiedenen fortlaufenden Zeitpunkten $T = 0$ bis t_2 eingezeichnet). Am Ausgang ist eine UV-Meßzelle, die kontinuierlich bei einer bestimmten Wellenlänge die Extinktion des Eluates bestimmt. Nach einer bestimmten Zeit, wenn alle freien Sorptionsplätze des Sorbens mit der Testsubstanz belegt sind bzw. die Substanz ein kleines Retentionsvolumen aufweist, „bricht“ die Verbindung durch, d.h. die UV-Meßzelle registriert einen mehr oder weniger steilen Konzentrationsanstieg. Die graphische Auswertung ist in Beispiel 1 (Abb. 10 auf Seite 36) erläutert. Die für die Erfassung der Durchbruchvolumina erforderlichen Substanzmengen sind vergleichsweise sehr hoch und liegen (in Abhängigkeit von der eingesetzten Sorbensmenge) z.T. in der Größenordnung von Milligramm-Substanzmasse.

Formel zur Berechnung der Sorbenskapazität:

(4-12)

$$\text{Kapazität} = \frac{(V_x - V_0) * c_{\text{Testsubst.}}}{\text{Masse}_{\text{Sorbens}}}$$

¹¹ V_x ist das sog. Durchbruchvolumen und ist das Produkt aus Retentionszeit und Durchflußrate.

In der vorliegenden Arbeit ist diese Methode lediglich von untergeordneter Bedeutung, da bei realen Proben die Konzentrationen der Zielsubstanzen selbst von stark mit Matrix belasteten Proben (von Industrieabwässern einmal abgesehen) selten über 10 mg/L Gesamtmasse hinausgehen. Selbst diese hohen Konzentrationen in einigen Proben führen jedoch nicht mehr zu einem Substanz-Durchbruch, da moderne Sorbentien sehr hohe (Gesamt-)kapazitätswerte im Bereich von 200 bis 250 mg Substanz pro Gramm Sorbens aufweisen. Weiterhin sind zur Bestimmung größere Substanzmengen erforderlich, was bei teureren oder nur in geringen Mengen vorhandenen Substanzen Probleme bereiten kann.

Dennoch wird anhand zweier Beispiele die prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung des kapazitiven Durchbruchsvolumen exemplarisch gezeigt:

Beispiel 1

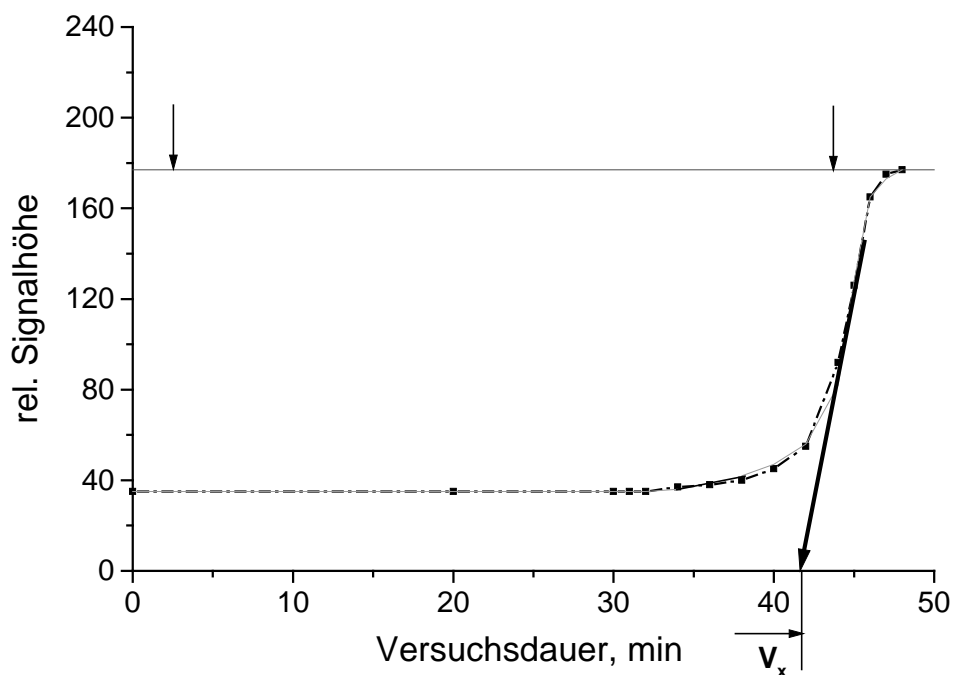


Abb. 10: Kapazitive Durchbruchskurve von Coffein (2-fach Bestimmung);
 Flußrate 5 mL/min; $c_{\text{Probenlösung}} = 10 \text{ mg/mL}$ ($V_x \equiv$ nach der Tangentenmethode
 bestimmte Durchbruchsvolumen).

In Abb. 10 sind zwei kapazitive Durchbruchskurven von Coffein gezeigt, bestimmt an dem Anlagenkonzept A (vgl. Kap. 6.3.3). Die Flußrate betrug 5 mL/min; die Vorlagekonzentration 10 mg Coffein/mL Perkulationslösung und die Sorbensmenge 500 mg LiChrolut EN. Die waagerechte Linie mit den 2 senkrechten Pfeilen kennzeichnet die UV-Absorption der 100%igen Vorlage-Lösung; der Tangentenpfeil, der die X-Achse bei ca. 43 min berührt, dient

zur Veranschaulichung der graphischen Auswertung dieser Versuche. Als Gesamtkapazität wurde in diesem Versuch 129.6 mg bzw. 130.5 mg Coffein (bezogen auf die eingesetzte Sorbensmenge von 500 mg) ermittelt.

Nach der gleichen Methode wurde das kapazitive Durchbruchsvolumen für Diclofenac und Triphenylphosphinoxid (TPPO)¹² gemessen. Die Kapazität des LiChrolut EN-Materials für Diclofenac wurde zu 277.5 mg und die für TPPO zu 231.4 mg (bezogen auf die eingesetzte Sorbensmenge von 500 mg) bestimmt.

Diese Ergebnisse lassen sich mittels der n-Octanol-Wasser-Koeffizienten der einzelnen Substanzen gut korrelieren (vgl. Tabelle im Anhang A-11). Coffein weist die höchste Wasserlöslichkeit im Vergleich zu Diclofenac ($\text{Log } K_{\text{OW}} = 13.4$) und TPPO ($\text{Log } K_{\text{OW}} = 2.83$) auf und zeigt daher auch das geringste Durchbruchsvolumen. Dennoch zeigen die Ergebnisse sehr anschaulich, daß selbst bei gut wasserlöslichen Substanzen größere Substanzmengen für diese Versuchsart eingesetzt werden müssen.

1-b. Bestimmung des chromatographischen Durchbruchsvolumens

Im vorangegangenen Beispiel mußten vergleichsweise große Substanzmengen eingesetzt werden, um die Kapazität des Sorbens zu ermitteln. Man kann jedoch auch durch einmalige Probenaufgabe einer kleinen Substanzmenge und Bestimmung der Retentionszeit Aussagen über das Retentionsverhalten machen. Polare Verbindungen ($\text{Log } K_{\text{OW}} < \text{ca. } 1.7$) werden an unpolaren Festphasen vergleichsweise gering retiniert und werden das Festbett sehr schnell durchlaufen (geringes Durchbruchsvolumen). Die Retentionszeit läßt sich (durch Multiplikation mit der Förderrate) direkt in das Retentionsvolumen umrechnen. Dieses erlaubt direkte Rückschlüsse auf das maximal mögliche Probenvolumen, das ohne Durchbruch meßbarer Stoffkonzentrationen durch die Säule perkoliert werden kann. Bei realen Proben ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Stoffgemische darstellen und damit mit konkurrierender Adsorption zu rechnen ist.

Praktische Durchführung

Das zu testende Sorbens wird in ein geeignetes druckfestes Kartuschensystem gefüllt (als pumpbare Aufschlämmung („slurry“) oder trocken), so daß eine möglichst reproduzierbare Packungsdichte resultiert.

¹² Zu den Strukturformeln siehe Kapitel 6.3.4

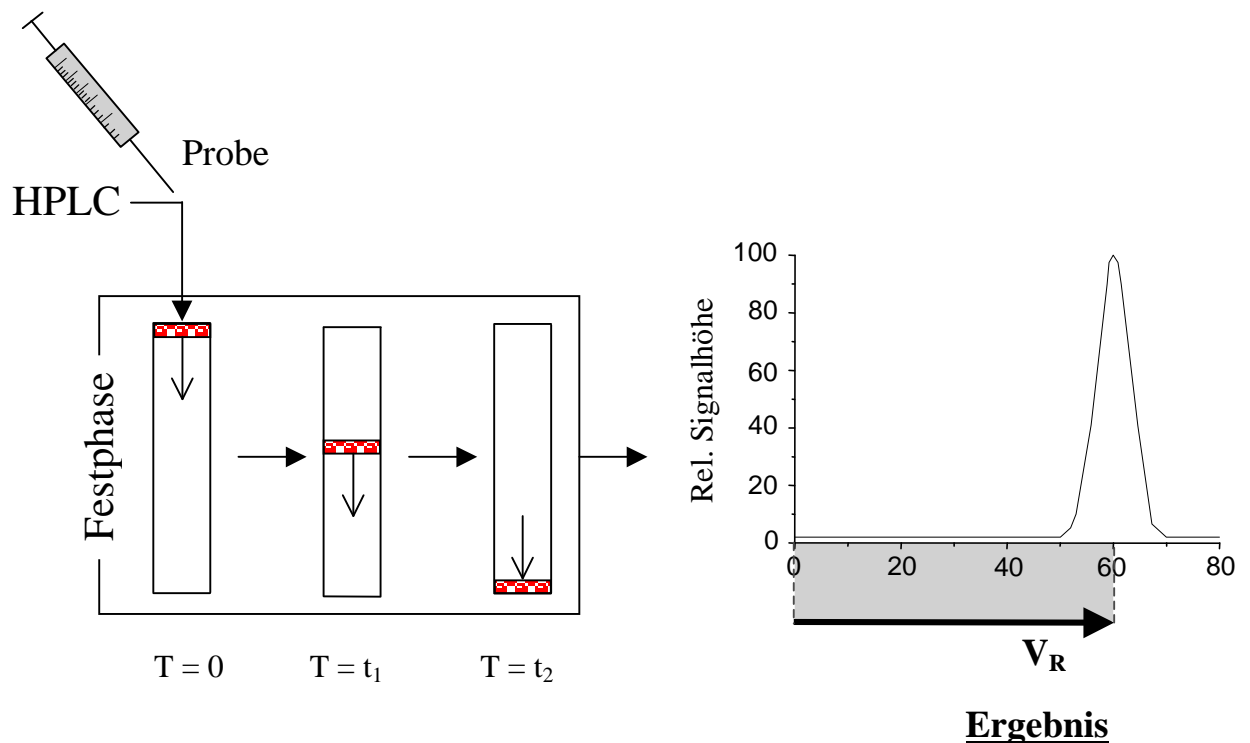


Abb. 11: Bestimmung des Retentionsvolumens V_R (Elutionsanalyse)

Diese Kartusche wird in eine Standard-HPLC-Apparatur mit Probenaufgabesystem sowie UV-Durchflußzelle eingebaut und für die jeweilige Einzelsubstanz oder das Substanzgemisch durch eine Einspritzung einer konstanten Probenmenge die Retentionszeit(en) bestimmt. Als Signal resultiert ein Einzelpeak bzw. mehrere Peaks bei Gemischen, deren Peakspitze die Retentionszeit markiert. Die zur Erfassung der Durchbruchsvolumina erforderlichen Substanzmengen liegen im Bereich von wenigen μg (absolut).

Vorteile dieses Verfahrens sind zum einen die sehr hohe Genauigkeit der Datenerfassung (es ist wesentlich präziser, eine Peak-Spitze zu vermessen als eine Durchbruchfront) und zum anderen die Möglichkeit, in einem Versuchslauf mehrere Substanzen gleichzeitig bestimmen. Weiterhin erfolgt die Messung in der gleichen Systemkonfiguration, in der später auch die Anreicherung stattfindet, was weitere etwaige Fehlerquellen durch Übertragung von einem Versuchsaufbau zum anderen ausschließt.

Systembedingt resultieren jedoch zwei Probleme:

- (1) Bei teuren, seltenen oder schlecht löslichen Substanzen ist der Einsatz möglichst geringer Massenkonzentrationen erwünscht. Das bedeutet jedoch gleichzeitig ein niedriges und oftmals schwer zu detektierendes Signal (gerade bei längeren Retentionszeiten aufgrund der sog. peakverbreiternden Prozesse).

- (2) Bei reinem Wasser als Elutionsmittel weisen die meisten Substanzen sehr hohe bis extrem hohe Retentionszeiten (und damit k' -Werte) auf. Unter diesen Bedingungen kommt es zu einer starken Peakverbreiterung, so daß in den meisten Fällen überhaupt kein Signal mehr erkennbar ist (bei vielen, weniger polaren Substanzen oft schon bei Wassergehalten >80 %)

Fazit: Aus den genannten Limitierungen ist ein Verfahren erforderlich, das die Bestimmung von V_R bei hohen Wassergehalten vereinfacht. Eine graphische oder mathematische Extrapolation wäre ein möglicher Lösungsansatz.

(2) Bestimmung des Kapazitätsfaktors

Der Kapazitätsfaktor ist ein Maß für die Retention einer Substanz, das nur vom Phasensystem (der Art von mobiler und stationärer Phase) sowie von der Temperatur abhängt.

(4-13)

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

Praktische Durchführung

Zunächst wird mit einer Substanz, die eine vernachlässigbare Adsorptionsfähigkeit an die Festphase aufweist (z.B. anorganische Salze), die Systemtotzeit t_0 bestimmt (im vorliegenden Fall wurde Natriumnitrat eingesetzt). Anschließend wird die Retentionszeit der Testsubstanz bei dem jeweils eingestellten isokratischen Gemisch Acetonitril/Wasser bestimmt und k' berechnet. Der Kapazitätsfaktor ist als Verhältnis zweier Zeiten dimensionslos. Gegenüber der Nettoretentionszeit hat er aber den Vorteil, daß er unabhängig von den Säulendimensionen ist. Seine große Bedeutung nicht nur in der analytischen HPLC, sondern auch bei der Beurteilung von Anreicherungsverfahren liegt darin, daß er das Bindeglied zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Substanz und dem Retentionsverhalten an der Festphase darstellt (Aced und Möckel 1991).

In Abb. 12 ist das Beispiel eines Verlaufs der Funktion $k' = f(\text{Wassergehalt des Eluenten})$ aufgetragen. Es zeigt sich, daß die vorliegende Funktion einen exponentiellen Charakter hat. Bei höheren Wassergehalten steigen daher die Retentionszeiten bereits bei mittelpolaren Verbindungen wie z.B. dem Atrazin sehr rasch auf Werte an, die je nach Substanzcharakter

nicht mehr praktisch bestimmt werden können. So beträgt bei Atrazin die gemessene Retentionszeit bei 90 % Wassergehalt des Eluenten bereits 526 min (Standardabweichung $s = 13.9$), was den oben bereits erwähnten Zeitaufwand unterstreicht. Bei noch höheren Wassergehalten nehmen diese Effekte ein so starkes Ausmaß an, daß das Signal von der Grundlinie nicht mehr unterschieden werden kann. Dies ist auf peakverbreiternde Effekte (Diffusion) zurückzuführen, die die Signalhöhe entsprechend verringern. Höhere Wassergehalte bzw. Retentionszeiten können somit nur durch ein geeignetes Extrapolationsverfahren bestimmt werden. Für die Evaluierung von Sorbentien und Zielsubstanzen bei der Anreicherung von Realproben ist nämlich gerade die Kenntnis von k' bei 100%-Wassergehalt von sehr großer Bedeutung.

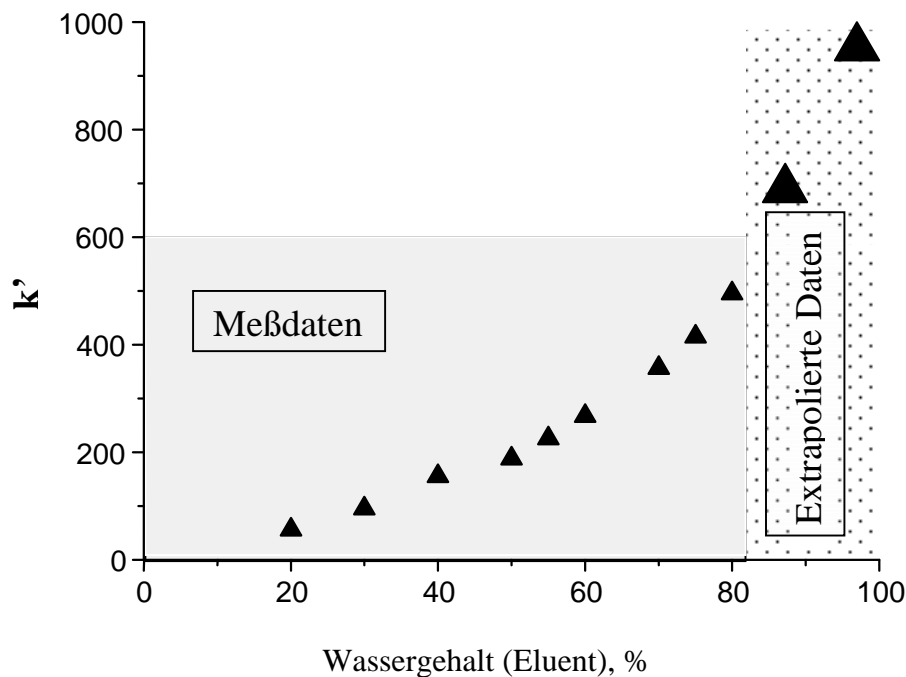


Abb. 12: Modellhafte Auftragung eines typischen Verhaltens des Kapazitätsfaktors in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Eluentgemisch

4.2.1.5 Verfahren zur Ermittlung von k'_{100} – - Eine Literaturübersicht

Zunächst sollen anhand von Ergebnissen aus der Literatur ähnliche Lösungsansätze, die an anderen Sorbentien aufgestellt wurden, aufgezeigt werden. Neben einem Überblick über die Vielzahl von Lösungsansätzen dieser Problematik sollen, sofern möglich, Gemeinsamkeiten zwischen den verschiedenen Sorbentstypen und dem in der vorliegenden Arbeit eingesetzten LiChrolut-EN (PS-DVB-Polymer) herausgearbeitet werden.

Folgende physikalische Größen sind hier von Bedeutung:

- Kapazitätsfaktor k' (bzw. $\log k'$);
- Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ($\log K_{OW}$) sowie die in Zusammenhang stehende
- Wasserlöslichkeit (hier als molare Wasserlöslichkeit eingesetzt).

Die bisherigen Arbeiten zu dieser Thematik lassen sich wie folgt einteilen:

- Lineare Extrapolation $\log k' = f(\Phi)$
- Nicht-Lineare Extrapolation $\log k' = f(\Phi)$
- Nicht-Lineare Extrapolation $\log k' = f(\text{molare Löslichkeit})$
- Lineare Extrapolation $\log K_{OW} = f(\log \text{molare Löslichkeit})$

Diese Bestimmungsverfahren von k' bzw. K_{OW} werden im folgenden anhand von Literaturbeispielen vorgestellt.

Teil 1: Lineare Extrapolation $\log k' = f(\Phi)$

Werkhoven-Goewie, Brinkman und Frei (1981) untersuchten die Anreicherung von polaren Verbindungen (u.a. von Phenolen) an verschiedene Festphasen. Zur Auswertung der Durchbruchkurven setzten sie folgende Gleichungen ein:

(4-14)

$$V_B = V_R - 2\sigma_V$$

Wenn der Kapazitätsfaktor in reinem Wasser k'_{100} vorhergesagt werden kann und das Totvolumen V_0 der Anreicherungssäule bekannt ist, dann kann V_R berechnet werden aus der Gl. (4-15):

(4-15)

$$V_R = V_0(1 + k'_{100})$$

Die Peakverbreiterung σ_v kann mittels Gl. (4-16) bestimmt werden:

$$(4-16) \quad \sigma = \frac{V_0}{N^{1/2}}(1 + k'_{100})$$

Aus Gl. (4-14) bis (4-16) folgt, daß vor Anwendung dieser Gleichungen zur Bestimmung des Durchbruchsvolumens bereits einige Parameter bekannt sein müssen: (1) die Anzahl theoretischer Böden N ; (2) das Totvolumen der Anreicherungsäule **und** (3) **der Kapazitätsfaktor k' bei 100% Wasser**. Für den Fall, daß Methanol in einem Φ -Bereich von 0.4 bis 0.6 eingesetzt wird und Kapazitätsfaktoren über mehrere Größenordnungen vorliegen, wurde eine lineare Gleichung vorgeschlagen (Gl. (4-17)).

(4-17)

$$\ln k' = \ln k'_{\text{Wasser}} - S\Phi$$

wobei S nach Gl. (4-18) berechnet werden kann:

(4-18)

$$S = p + q \cdot \Phi \cdot \ln k'_{\text{Wasser}}$$

(p und q sind experimentell bestimmte Konstanten, die von dem eingesetzten Sorbens, Art des Lösemittels und der Porösität abhängig sind).

Wie die Autoren jedoch feststellten, weisen diese Gleichungen nicht für alle Stoffgruppen Gültigkeit auf. So seien beispielsweise Ester, Ether und Ketone **nicht** mit diesen Gleichungen berechenbar. Trotz dieser Einschränkungen wurde unter der Voraussetzung, daß bei niedrigeren Gehalten an organischem Lösemittel eine lineare Beziehung existiert, Gl. (4-17) und Gl. (4-18) zusammengefaßt zu Gl. (4-19):

$$(4-19) \quad \ln k'_{100} = \frac{\ln k'_{\phi} + p\phi}{1 - q\phi}$$

Diese Gleichung würde lt. Autoren die Bestimmung von $\ln k'_{100}$ erheblich vereinfachen, nunmehr sei es nur noch erforderlich, bei **einer einzigen Methanol/Wasser-Mischung** k'_ϕ zu bestimmen und diesen Wert in Gl. (4-19) einzusetzen. Eine experimentelle Überprüfung dieser Gleichungssysteme zeigte jedoch, daß nur eine eingeschränkte Gültigkeit vorliegt, wie die Abb. 13 bzw. 14 zeigen. So wurde an RP-18 Material gezeigt, daß z.B. bei phenolischen Strukturen, aber auch anderen ähnlich polaren Substanzen tatsächlich ein linearer Zusammenhang vorliegt (vgl. Abb. 13). Bei einem weniger polaren getesteten Modellgemisch (Ethylbenzol; Benzophenon; Toluol; Anisol und Anilin) nimmt der Kurvenverlauf eine leicht S-förmige Gestalt an (beispielhaft in Abb. 13 an den Substanzen Benzophenon und Anilin gezeigt). Dieses Verhalten wurde auf sog. „solvophobische Effekte“ zurückgeführt. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten Prusova et al. ((1992), zitiert in Golkiewicz et al. 1983) mit substituierten Adamantanen an graphitierter Aktivkohle. Auch hier werden zur Erklärung solvophobe Kräfte aufgrund der kugelförmigen, unpolaren Struktur dieser Modellsubstanzen herangezogen, die zusätzlich mit den Adsorptionskräften wirken.

In den folgenden Abb. 13 bzw. 14 werden jeweils ein linearer Zusammenhang und ein nicht-linearer Zusammenhang beispielhaft an je zwei Substanzen gezeigt.

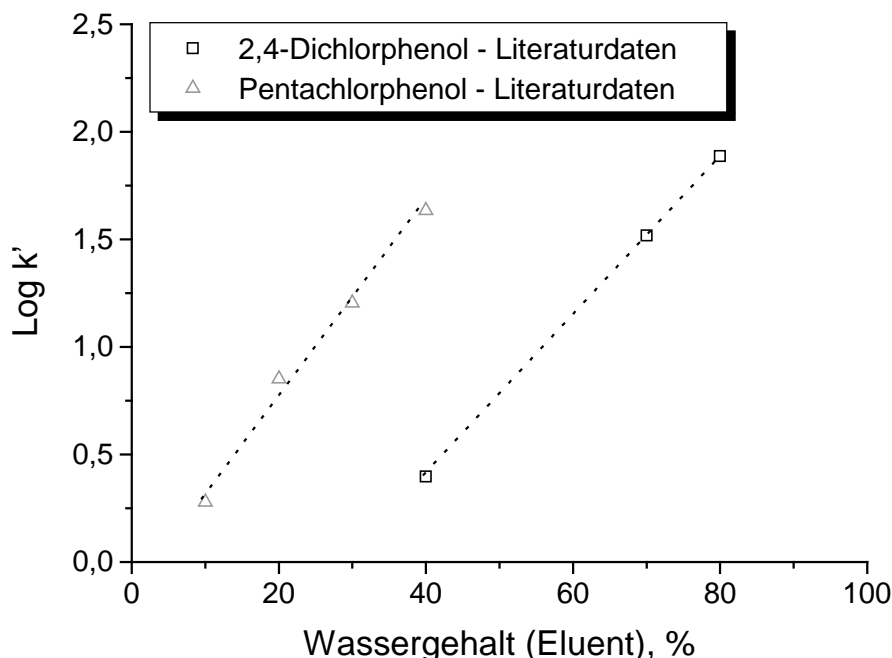


Abb. 13: Literaturdaten für die Modellsubstanzen 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP) sowie Pentachlorphenol (PCP) aus Werkhoven-Goewie, Brinkman und Frei (1981); Festphase RP18-Material

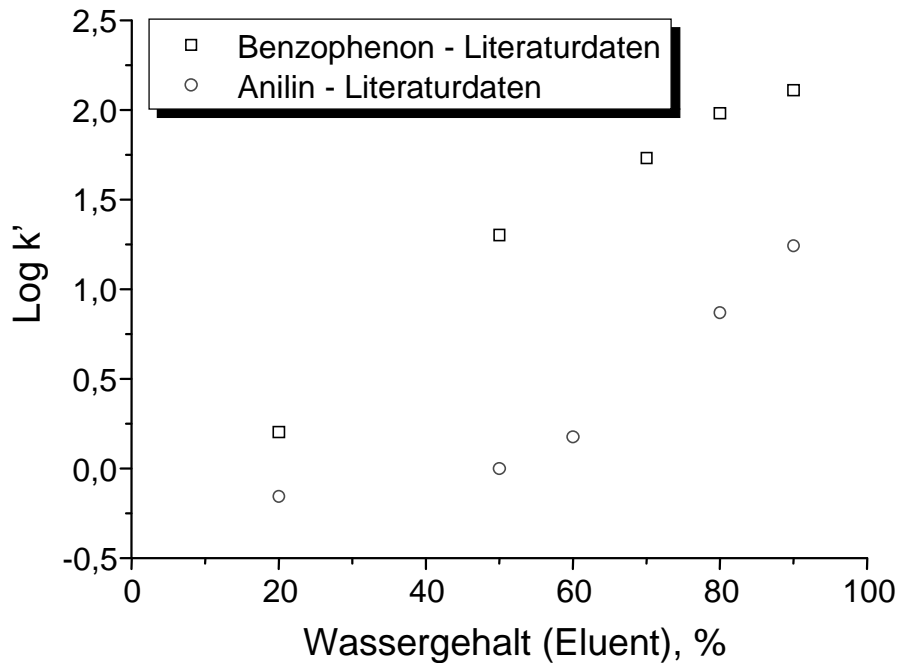


Abb. 14: Literaturdaten für die Modellsubstanzen Benzophenon sowie Anilin aus Werkhoven-Goewie, Brinkman und Frei (1981); Festphase RP18-Material (identisch mit dem Festphasenmaterial in Abb. 13)

Golkiewicz et al. (1983) verglichen in ihren Untersuchungen wasserdampfaktivierte Aktivkohle (Pyrocarbon) mit RP18-Material bei der Spurenanreicherung von polaren aromatischen Verbindungen und entwickelten ebenfalls ein Gleichungssystem zur Vorhersage von $\log k'$ -Werten vor, das sich an die lineare Extrapolation nach der Gl. (4-17) von Werkhoven-Goewie et al. (1981) anlehnt.

Mills und Thurman (1992) untersuchten die Adsorption von Triazinen und einigen Triazin-Metaboliten an RP18-Material und wiesen nach, daß die Retention mit steigender Alkylkettenlänge wächst. Anhand der Meßdaten wurde eine lineare Korrelation zwischen der Anzahl der Methylgruppen einer Modellsubstanzzgruppe und dem Logarithmus des jeweiligen Durchbruchvolumens aufgestellt (vgl. Abb. 15; Geradengleichung der Regressionsgerade $Y = -3.2 + 2.33 \cdot X$; $r^2 = 0.97$; $F = 87.9$; $\alpha = 0.0025$).

Wie ebenfalls von Thurmann, Malcolm und Aiken (1978) festgestellt wurde, wächst die freie Energie der RP-Sorption um einen konstanten Betrag pro Methylengruppe. In der gleichen Reihenfolge (1 → ... → 5) verringert sich auch die Wasserlöslichkeit der Substanzen mit der Ausnahme von Simazin. Diese Substanz hat zwar mit 3.5 mg/L eine geringere Löslichkeit als Atrazin (33 mg/L), weist aber eine geringere Retention an das RP18-Material auf und steht damit in der obigen Reihenfolge vor dem Atrazin.

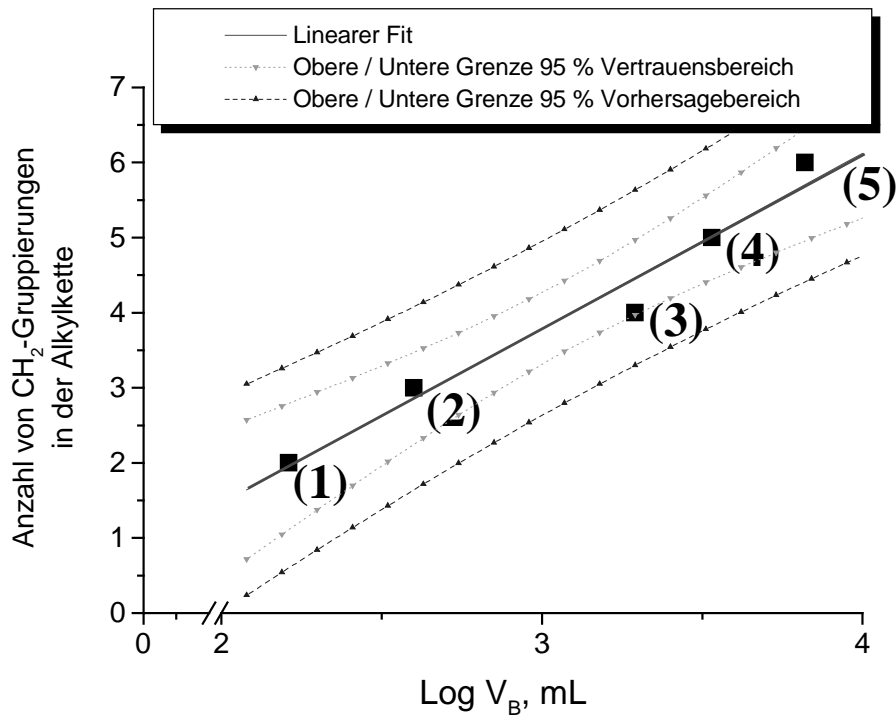


Abb. 15: Lineare Korrelation der Anzahl Methylengruppen in der Molekülseitenkette und dem Logarithmus des jeweiligen Durchbruchvolumens (Sorbens RP18-Material; Mills und Thurmann 1992)

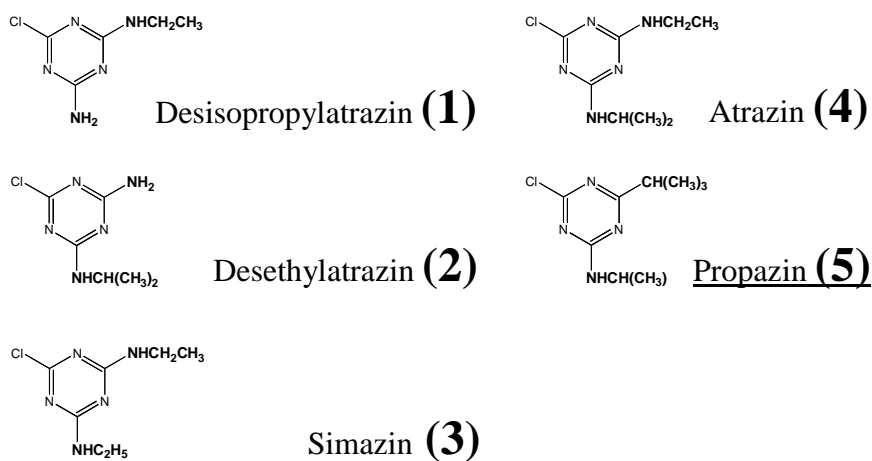


Abb. 16: Strukturformeln der in Abb. 15 eingesetzten Modellsubstanzgruppe

Teil 2: Nicht-Lineare Extrapolation $\log k' = f(\Phi)$

Karger et al. (1976) führten Untersuchungen zum organischem Lösemiteleinfluß bei der Elution von aliphatischen Alkoholen an RP-Phasen durch. Anschließend wurde der Logarithmus des Kapazitätsfaktors k' gegen den Gehalt an organischem Lösemittel (Φ) aufgetragen. Sowohl für ein Wasser-Acetonitril- als auch für ein Wasser-Aceton-Gemisch wurde ein nicht-linearer Verlauf ermittelt, bei einem Wasser-Methanol-Gemisch dagegen ein über den gesamten Mischungsbereich linearer Verlauf der oben genannten Funktion. Die Autoren deuteten dieses Verhalten mit der Eigenschaft des Methanols, sowohl als Protonen-Donator als auch als –Akzeptor zu fungieren (d.h. es „verdünnt“ lediglich das Wasser). Aceton und Acetonitril verfügen beide nur über Protonen-Akzeptor-Eigenschaften, wodurch ein steilerer und nicht-linearer Verlauf aufgrund signifikanter Änderung der inneren Wasserstoffbrücken-Struktur des Wassers resultiert.

Schoenmakers et al. (1978) fanden bei RP18-Material und 16 verschiedenen Modellsubstanzen (u.a phenolische Substanzen, Alkyl-Phthalate und Anilin) sowie den Lösemitteln Methanol, Ethanol und n-Propanol ebenfalls einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen $\ln k'$ und Φ . Die experimentellen Daten dieser Autoren ließen sich durch eine quadratische Gleichung sehr gut anpassen, wobei die Koeffizienten A, B und C experimentell (aus Löslichkeitsparametern des Soluten; der Art der Festphase sowie der mobilen Phase) abgeleitet wurden.

$$(4-20) \quad \ln k' = A\Phi^2 + B\Phi + C$$

Die Autoren stellten dabei eine sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Daten fest (eine Ausnahme stellen sehr hohe k' -Werten dar, da sich für diese keine experimentellen Daten ermitteln lassen). In einer späteren Publikation der gleichen Autoren (Schoenmakers et al. 1979) wurde der experimentelle Umfang erweitert: 32 aromatische Modellverbindungen wurden mit 3 verschiedenen organischen Lösemitteln (Methanol, Acetonitril und Tetrahydrofuran) untersucht. Dabei wurde erneut ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen $\ln k'$ und Φ festgestellt sowie eine Abhängigkeit der Steigung von der Art des Lösemittels.

Bowers und Pedigo (1986) arbeiteten mit zwei LiChrolut-EN-ähnlichen Sorbenstypen (PS-DVB). Als Ergebnis ihrer Untersuchungen stellten sie ebenfalls einen nicht-linearen Verlauf bei der Beziehung $\log k'=f(\Phi)$ fest, die am besten mit einer quadratischen Gleichungsform

anzunähern sei. Dabei setzten die Autoren die bereits vorgestellte Beziehung von Schoenmakers et al. (1978) ein (vgl. Gl. (4-25)). Es wurde jedoch experimentell festgestellt, daß bei niedrigen Φ (und damit dem für Anreicherungs-zwecke interessanten Bereich) signifikante Abweichungen vom quadratischen Verhalten resultieren.

Bolliet und Poole (1997) untersuchten zum einen den Einfluß von verschiedenen organischen Lösungsmitteln auf das Schrumpf- bzw. Quellverhalten mehrerer PS-DVB-Sorbentien sowie auf das Retentionsverhalten von Modellsubstanzen. Zur Vorhersage des Retentionsverhaltens setzten sie folgende Gleichung ein:

$$(4-21) \quad \log k' = \log k'_{\text{Wasser}} + S_1 * \Phi + S_2 * \Phi^2$$

Wie bereits andere zitierte Autoren stellten auch Bolliet und Poole an den in ihren Untersuchungen eingesetzten PS-DVB-Harzen eine starke Abhängigkeit der $\log k' = f(\text{Wassergehalt (Eluent)})$ -Relation von der Art des verwendeten Lösemittels fest. So zeigte Methanol einen fast linearen, manchmal leicht konvexen Verlauf, wohingegen Acetonitril und Isopropanol einen deutlich gekrümmten Kurvenverlauf zeigten. Daraus resultieren Probleme für die Ermittlung von k'_{100} , da bei einem nicht-linearen Verlauf und nur wenigen Datenpunkten eine Extrapolation große Fehler aufweisen kann. Die Unterschiede zwischen den Lösemitteln deuteten die Autoren mit einer geringeren Adsorption des Methanols an die gequollene Polymermatrix vor allem bei niedrigen Φ -Werten.

Poole et al. (1997) untersuchten sehr aktuelle Entwicklungen auf dem SPE-Sektor, sog. Partikel-beladene Membranen und Filterscheiben mit eingebetteten Sorbenskörnern (beide enthielten RP18-Material). Auch diese Autoren schlugen zur Ermittlung der Systemkonstanten den Einsatz der HPLC-Methode vor sowie eine Extrapolation des Kapazitätsfaktors über eine lineare oder auf einer Polynomgleichung 2. Ordnung basierenden mathematische Beziehung vor. Sie stellten jedoch ausdrücklich fest, daß keine allgemeine Gleichung für das gleiche Lösemittel und das gleiche Sorbens aufgestellt werden kann, da diese Beziehung spezifisch für jede Modellsubstanz sei. So zeigten sie die Ergebnisse einer Versuchsreihe an einem mit Cyanopropylgruppen modifiziertem Kieselgel als Sorbens, eingesetzt wurden die drei Modellsubstanzen Naphthalin(1); Chlorbenzol (2) sowie 1-Phenylethanol (3) bei jeweils gleichem Lösemittel (Methanol). Substanz (2) bzw. (3) zeigten einen abgeknickten, nicht-linearen Verlauf der Beziehung [$\log k' = f(\text{Wassergehalt (Eluent)})$]; Substanz (1) im Gegensatz dazu einen streng linearen Verlauf. Die Autoren wiesen darauf

hin, daß es gerade im Bereich von hohen Wasserkonzentrationen auf einen möglichst großen Datenpool ankommt, um eine ausreichende Genauigkeit für Extrapolationen zu erhalten. Dazu ließe sich auch $\log K_{OW}$ heranziehen, falls experimentelle Daten nicht ermittelbar sind, da für strukturell verwandte Substanzen eine lineare Beziehung zwischen $\log k'$ und $\log K_{OW}$ existiere.

Teil 3: Nicht-Lineare Extrapolation $\log k' = f(\text{molare Löslichkeit})$

Thurman, Malcolm und Aiken (1978) untersuchten die Adsorption von verschiedenen Substanzen an Amberlite XAD-8 (ein makroreticuläres, nichtionisches Acrylharz, das aufgrund von Esterverknüpfungen eine polarere Struktur aufweist als PS-DVB-Harze). Sie untersuchten den Einfluß verschiedener funktioneller Gruppen bei identischem Kohlenstoff-Grundgerüst sowie der molaren Wasserlöslichkeit auf den Kapazitätsfaktor.

Die Autoren stellten anhand der experimentellen Daten folgenden Zusammenhang fest: **Log k' korreliert umgekehrt proportional zu dem Logarithmus der molaren Wasserlöslichkeit.** (Korrelationskoeffizient 0.9; statistische Signifikanz 0.001; Geradengleichung der Regressionsgerade $\log k' = 1.77 - 0.52 \cdot \log(\text{molare Lösl.})$).

Die k' -Faktoren wurden mittels Frontalanalyse bestimmt, wobei sehr hohe Substanzmassen eingesetzt wurden (10 bis 80 mg). Begründet wurde diese hohe Konzentration mit der Erzielung einer hinreichenden Genauigkeit der k' -Werte, deren Schwankungsbreite mit $\pm 7\%$ angegeben wurde. Nicht zuletzt wegen der meist guten bis sehr guten Wasserlöslichkeit der eingesetzten Substanzen war in dieser Publikation die Frontalanalyse einsetzbar.

Die Autoren wiesen weiterhin auf die wichtige Rolle der Wechselwirkung zwischen Modellsubstanz und Eluent hin (u.a. Löslichkeit des Soluten in dem Eluenten). Auch der sog. „hydrophobe Effekt“ spielt dabei eine wichtige Rolle. Unpolare Substanzen besitzen eine negative Lösungs-Entropie aufgrund der Ordnung der Wassermoleküle um die organischen Komponenten. Diese negative Entropie ist wiederum treibende Kraft für Aggregation und Entfernung der organischen Moleküle aus der wäßrigen Phase beim Adsorptionsprozeß.

Zusammenfassung der Literaturübersicht

Gemeinsames Ziel aller in dieser Übersicht angeführten Untersuchungen war die Bestimmung des Durchbruchvolumens V_B . Es zeigte sich, daß dabei die Kenntnis des Kapazitätsfaktors k' bei 100% Wassergehalt des Eluenten unbedingt erforderlich ist. Die experimentelle

Bestimmung wurde für die jeweils verwendeten Modellsubstanzen allgemein als schwierig bzw. nicht durchführbar beschrieben. Daher wurden verschiedene mathematische Extrapolations-Verfahren zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen. Je nach Charakter des Sorbens und der zu untersuchenden Substanz wurden sowohl lineare als auch nicht-lineare Verläufe der Funktion $\text{Log } k' = f(\text{Wassergehalt (Eluent)})$ bestimmt. Die auf der Basis dieser Daten aufgestellten Gleichungen wiesen jedoch häufig in Bezug auf die Bandbreite von Φ eingeschränkte Gültigkeit auf. Auch sind für die jeweilige Substanz zur Ermittlung von k' Versuche mit verschiedenen Φ durchzuführen, da einzelne Daten nicht hinreichend genaue Vorhersagen für k'_{100} zulassen.

Einige Autoren untersuchten durch gezielte Veränderung von funktionellen Gruppen unter Beibehaltung der Grundstruktur den Einfluß der Struktur auf den Kapazitätsfaktor. So wurde für homologe Reihen ein **linearer Zusammenhang** zwischen der Anzahl der Methylgruppen und dem Kapazitätsfaktor bestimmt. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Kenntnis des K_{OW} bzw. der molaren Wasserlöslichkeit auch zur Ermittlung von k' beitragen könne, da sich für die genannten Parameter ebenfalls eine lineare Beziehung aufstellen läßt.

5 Detektionssysteme

Im folgenden werden die im Rahmen dieser Promotion eingesetzten Detektoren aufgeführt. Da das **Mikrosystemtechnik-Modul** als bereits entwickelte Einheit eingesetzt wurde und nicht Gegenstand von (eigenen) Optimierungsversuchen war, sollen in diesem Teilkapitel nur kurz die für die Probenaufbereitung relevanten Eigenschaften aufgeführt werden.

Die **Kopplung Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie** sowie die vorgeschaltete Analytik/Anreicherung wurde jedoch in eigenen Versuchsreihen optimiert, die Resultate dieses Teils werden in Kapitel 6.2 aufgeführt.

Ziel dieser Übersicht ist die Ableitung der aus den Detektoreigenschaften resultierenden Anforderungen an das Probenaufbereitungsverfahren.

5.1 Mikrosystemtechnik-Modul

Zum besseren Verständnis dieses vergleichsweise jungen Forschungsgebietes muß zunächst der Begriff „Mikrostrukturtechnik“ eingeführt und erläutert werden. Dabei handelt es sich um eine Übertragung der bereits in der Mikroelektronik etablierten Produktionstechnologien (z.B. Röntgenlithographie¹³) in dreidimensionale Strukturen auf einem Silicium-Substrat. Unter Mikrostrukturen versteht man folglich geometrische Gebilde mit typischen Abmessungen im unteren µm-Bereich (Menz und Bley 1993). Diese können zum einen Sensoren z.B. auf elektro-chemischer Basis sein, aber auch Aktoren, bei denen winzige bewegliche Strukturen Flüssigkeiten pumpen oder Ventilfunktionen innehaben. Die hohe Packungsdichte solcher Strukturelemente ermöglicht die Kombination mehrerer Sensoren zu einem Array bzw. einem Mikrosystem. Grundelemente eines typischen Mikrosystems sind demnach die Kombination von Sensorelementen (mit Analog-Digital-Wandlung der Meßwerte), Aktoren, einem Mikroprozessor sowie einer Schnittstelle nach außen.

Zur Realisierung eines solchen Mikrosystems sind weitere, elementare Aspekte zu berücksichtigen. Dazu soll im folgenden der Unterschied zwischen einem „konventionellen“ Sensor und einem „intelligenten“ Sensorsystem aufgezeigt werden. Während ein konventioneller Aufbau den analogen Meßwert eines Sensors verstärkt und direkt zur elektronischen Weiterverarbeitung abliefern, hat das intelligente System die Fähigkeit, die Signale mehrerer Sensoren parallel aufzunehmen und bereits vorab weiterzuverarbeiten.

¹³ Vgl. Anhang-Glossar

Menz und Bley (1993) beschrieben einen sog. intelligenten Drucksensor, der wie alle anderen Sensoren auch sog. Querempfindlichkeiten gegenüber Parametern aufwies, die nicht gemessen werden sollen. Im Falle dieses Sensors lag ein sog. Temperaturgang vor, d.h. das Meßsignal war auch von der Umgebungstemperatur abhängig. In einem Sensorarray lassen sich derartige (unerwünschte) Einflußgrößen herausrechnen, wenn es gelingt, für jeden einzelnen Sensor des Arrays den Einfluß der Querempfindlichkeiten mathematisch zu beschreiben und entsprechend zu eliminieren.

Als übergeordnete Aufgabe ist noch die Kommunikation mit anderen Systemen (z.B. in einem Meßnetz) zu erwähnen, wofür die Entwicklung fehlertoleranter Datenübertragung erforderlich ist. Ebenfalls von fundamentaler Bedeutung ist die Bereitstellung von Testroutinen für den Selbsttest der Mikrosysteme.

Aufgrund der erwähnten Vorteile wie kleiner Aufbau, Möglichkeit der Massenfertigung etc. entstanden recht bald Forschungsprojekte, die den Einsatz dieser Technologie in analytischen Fragestellungen forcierten. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein Teilbereich eines Mikrosystemtechnik-Projektes bearbeitet, das als Ziel die online-Messung verschiedener Gewässergüteparameter hatte. So sollten auf einem einzigen Sensorarray gleichzeitig die Parameter Nitrat, Phenol, Sauerstoff, Gelbfärbung, pH-Wert, Temperatur und Leitfähigkeit gemessen werden.

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Meßparameter bzw. die Sensoren, die in dem in dieser Arbeit eingesetzten Mikrosystemtechnik-Modul implementiert waren.

Tab. 2: Übersicht über Bestandteile des eingesetzten Sensor-Modules

Meßparameter	Meßaufbau/ -prinzip
Nitrat	ISFET; <u>Strommessung</u>
Phenol	Amperometr. Chiyelektrode (gekoppelt mit immobilisiertem Enzym (Tyrosinase); <u>Strommessung</u>
Sauerstoff	Amperometr. Chiyelektrode; <u>Strommessung</u>
Gelbfärbung	Mikrophotometer; <u>VIS-Absorption bei 450 nm</u>
pH-Wert	ISFET; <u>Strommessung</u>

Als potentielles Einsatzfeld für die online-Meßtechnik auf Chipbasis wurde die Prozeßkontrolle in einem kommunalen Klärwerk ausgewählt. Der Abwasseraufbereitungsprozeß besteht aus einer Vielzahl von Einzelstufen, die auf eine optimale

Prozeßsteuerung angewiesen sind. Dafür erforderlich ist ein Meßnetz mit entsprechenden Sensoren, das an bestimmten Stellen Regelgrößen aufnimmt und an eine zentrale Steuerwarte weiterleitet. Aufgrund der hohen Kosten und des technischen Aufwands der heute marktüblichen Systeme können nur einige Meßstellen in einem Klärwerk installiert werden. Eine Verdichtung dieses Meßnetzes durch neue Sensortechnik, wie sie die Mikrosystemtechnik bereitstellen könnte, wäre daher wünschenswert. So könnte z.B. durch entsprechende Nitrat- bzw. Sauerstoff-online-Messung der Wirkungsgrad der biologischen Reinigungsstufe entscheidend verbessert werden, weiterhin könnte der (teure) Einsatz von Hilfschemikalien (z.B. Fällungshilfsmittel) ebenfalls verringert werden (Müller 1997).

In dem ausgewählten Modellstandort ist aufgrund gesetzlicher Vorschriften für die Güte des am Ende des Klärprozesses resultierenden Ablaufs bereits eine online-Meßstation installiert, die einen Vergleich mit der neuen Technologie hinsichtlich des Aufwandes und der Analysenergebnisse ermöglicht. So ist in der sog. EigenkontrollVO (1989) die kontinuierliche Messung u.a. folgender Parameter vorgeschrieben: Nitrat, Phosphat und Ammonium. Die dafür erforderlichen Prozeßphotometer erfordern jedoch einen nicht unbeträchtlichen Bauaufwand. Die empfindliche Meßtechnik ist meistens in einem vollklimatisierten Container untergebracht (In dem Beispielklärwerk KW-1 72 m³ umbauter Raum für 7 Meßparameter).

Im folgenden sollen nun aus den Eigenschaften derartiger Modultechniken Anforderungen an die vorgeschaltete Probenaufbereitung abgeleitet werden.

1.1.1.1.1 Detektorspezifische Anforderungen an die Probenaufbereitung

- Kontinuierliche Filtration ohne Unterbrechung durch Reinigungsvorgänge, d.h. es muß 24h/Tag frisch aufbereitete Probe vorhanden sein;
- keine Verschleppung von Reinigungsmittelresten zu den Detektoren (potentielle Möglichkeit der Verfälschung des Analysenergebnisses);
- für Mikrosystemtechnik-Komponenten Abtrennung von Partikeln, die eine Verstopfung der Kanalstrukturen oder eine Beschädigung der Pumpenventile hervorrufen könnten (darunter fallen Partikel mit einer Größe > 5µm bzw. fadenförmige Partikel)
- Endfiltrationsporengröße 0.45 µm aufgrund DIN-Norm zur Gelbfärbung;
- offene Kopplung (Verbindung Flüssigkeitsstrom Probenaufbereitung zum Detektormodul) zur Vermeidung der Weitergabe von Druckpulsationen an die Chippumpen.

Die folgenden Abbildungen dienen zur Darstellung der Größenordnungen in einem Mikrosystemtechnik-Modul.

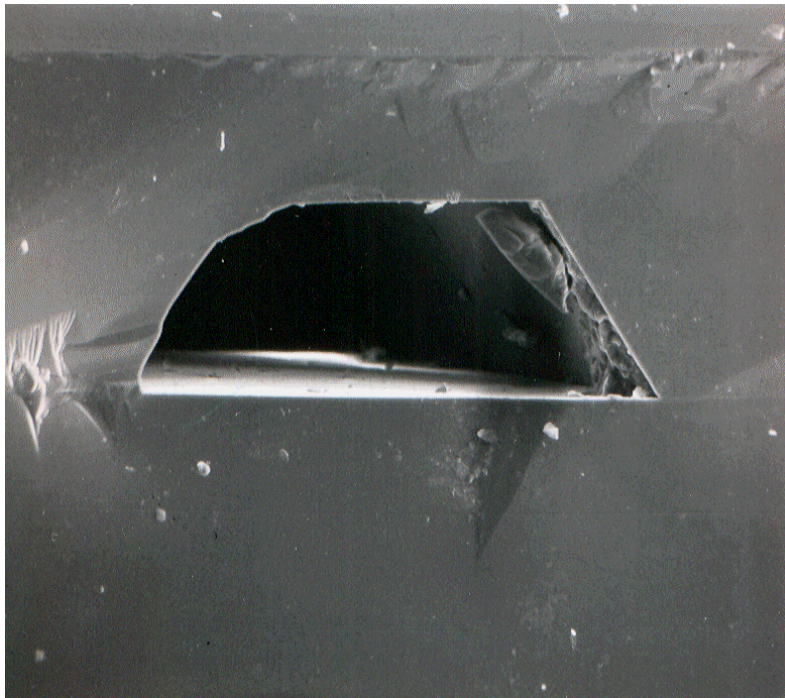


Abb. 17: REM-Bild eines trapezförmigen Flüssigkeits-Kanals in der Silizium-Grundplatte des Mikrosystemtechnik-Sensormodules (Abmessungen 500 μm obere Kante; Höhe 250 μm , Kantenwinkel 54.7°)

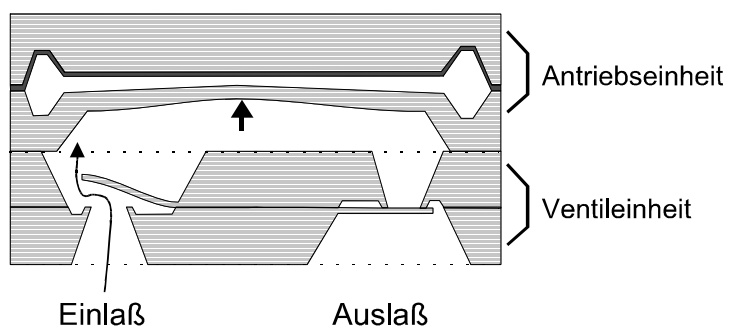


Abb. 18: Schnittzeichnung einer Chippumpe (Abmessungen des Gehäuses 7*7*1 mm)¹⁴

¹⁴ Die Pumpwirkung wird durch ein elektrostatisches Verbiegen einer dünnen Siliciummembran (Pfeil) erreicht, die Pumpleistung beträgt bis zu 1 mL/min, neuere Modifikationen dieses Typs sind sogar gasblasentolerant.

5.2 Kopplung Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie

Die Flüssigchromatographie ist eine in der organischen Spurenanalytik etablierte Trennmethode. Mit dieser Methode sind auch polare Substanzen, die sich mit der anderen möglichen Trenntechnik der Gaschromatographie nicht oder nur schlecht analysieren lassen, analytisch zugänglich. Als Detektor wird am häufigsten eine UV-Meßzelle eingesetzt (vgl. Tab. 3). Nachteil dieser Gerätekonfiguration ist zum einen, daß die zu detektierenden Substanzen Licht der entsprechend eingestellten Wellenlänge(n) absorbieren müssen und zum anderen als analytische Information/Aussage lediglich eine Retentionszeit und eine Peakfläche resultiert. Ohne entsprechende Referenzsubstanz ist mit dieser Methode keine eindeutige Substanz-Identifizierung möglich. Zu den weiteren einsetzbaren Detektorprinzipien siehe Tab. 3.

Der große Bedarf nach Analysen auch unbekannter Substanzgemische führte dazu, daß Kopplungen mit anderen Detektionsprinzipien erforscht und eingeführt wurden. Wird z.B. als Detektor ein Massenspektrometer eingesetzt, erweitert sich das sog. „analytische Fenster“ erheblich. Ohne vorhergehenden Einsatz von Referenzsubstanzen ist es selbst in komplexen Vielstoffgemischen wie z.B. Deponiesickerwässern möglich, allgemeine Erkenntnisse über Substanzklassen (z.B. alkylierte Phenole oder PAK) zu gewinnen. Je nach Typ des eingesetzten MS ist es sogar möglich, völlig unbekannte Substanzen zu identifizieren (MS-MS-Kopplung¹⁵). Ein weiterer Vorteil dieser Kopplungsmethode ist es, daß es gerade bei der Analytik von Deponie-Sickerwässern häufig nicht gelingt, eine vollständige (chromatographische) Auftrennung der Komponenten zu erzielen (mehrere Peaks „fallen zusammen“ zu einem breiten Signal). Hierfür bietet die MS-Methode der Einzelmassenspuren (SIM)-Detektion eine einfache und sichere Methode, verschiedene (bereits strukturell identifizierte) Substanzen aus einem breiten Signal heraus aufzulösen. Weiterhin sind mittels MS Verbindungen detektierbar, die z.B. aufgrund nicht vorhandener Chromophore in einem UV-Detektor überhaupt nicht erfaßt werden könnten. Weiterhin ist noch eine im Vergleich zu herkömmlichen Detektoren größere Empfindlichkeit des Systems zu erwähnen, d.h. die Grenzen der Methode liegen i.a. im Ultraspurenbereich (Bereich < 0.1 µg/L). Diese Empfindlichkeit ist jedoch stark von dem verwendeten Interface-Typ abhängig, so daß stets auch die Art der Kopplung bei einer Evaluierung mit in Betracht gezogen werden muß.

¹⁵ siehe Glossar

Tab. 3: Übersicht über den Informationsgehalt gängiger Detektortypen

Detektor-Typ	Chemische Reaktionsfähigkeit	Chromophore Gruppe	Aussagen über Struktur	Bestimmung der Masse
UV	-	+	+ ⁴	-
UV-DAD	-	+	+ ¹⁶	-
Brechungs-Index	-	-	-	-
Elektrochem.-detektor	+	-	-	-
Fluoreszenzdetektor	-	+ ¹⁷	+	-
MS (EI/CI)	-	-	++	+ ¹⁸

In den letzten 10 Jahren haben diese gekoppelten Methoden einen enormen Aufschwung erfahren. War die technisch bereits länger realisierte Kopplung der Gaschromatographie mit der Hochvakuumtechnik in einem MS (Drücke zwischen 10^{-8} Pa und 10^{-10} Pa) nach der Einführung leistungsfähiger Vakuumpumpen aufgrund des geringen Gasflusses aus einer GC-Säule (1-3 mL/min) kein Problem mehr, bereitete hingegen die Kopplung mit der HPLC große Schwierigkeiten (Hübschmann 1996): Legt man eine durchschnittliche gängige Flußrate von 0.5 mL/min Flüssigkeit (Wasser bzw. ein organisches Lösungsmittel wie Methanol oder Acetonitril) zugrunde, so würde diese Flüssigkeitsrate bei direktem Einlaß in das Hochvakuum und dem schlagartigen Verdampfen in der heißen Ionenquelle eine Gasrate von 550 mL/min generieren. Selbst moderne Turbomolekular-Pumpen sind lediglich in der Lage, ca. 10 mL/min Gasrate ohne Verringerung des Vakuums abzuführen.

Bei der Entwicklung von geeigneten Interface-Konzepten war man also gezwungen, nach Möglichkeiten zu suchen, den (unerwünschten) Eluent-Anteil von den Probenbestandteilen zu separieren und die getrennten Probenbestandteile möglichst quantitativ in das MS zu überführen.

In der vorliegenden Arbeit ist ein sog. Particle-Beam-Interface (PBI) eingesetzt worden. Ziel der Forschungsarbeiten war die Charakterisierung der Eigenschaften hinsichtlich Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes in der Umweltanalytik.

¹⁶ Nach (Hesse; Meier; Zeeh 1987) lassen sich Struktur-Aussagen über die Lage der Absorptionsmaxima treffen, weiterhin bei bereits bekannten Substanzklasse durch Anwendung sog. Inkrementregeln

¹⁷ zusätzlich zu den chromophoren Eigenschaften muß das Molekül in diesem speziellen Fall auch noch Fluoreszenzeigenschaften aufweisen.

¹⁸ Zu dem unterschiedlichen Informationsgehalt von EI- bzw. CI-Spektren siehe Anhang A1

Funktionsprinzip

Das Particle-Beam-Interface hat, wie bereits oben angeführt, die Aufgabe, den von der Flüssigchromatographie ankommenden Eluent-Strom von den darin gelösten Substanzen möglichst quantitativ zu separieren. Das Interface besteht aus einem viereckigen Metallkörper, dessen vorderer (HPLC-seitiger) Teil beheizbar ist. Im Innern des Interfaces befinden sich sog. Skimmer (Metallelemente zum Fokussieren des Teilchenstroms).

Wie aus Abb. 19 ersichtlich, gelangt der Flüssigkeitsstrom (d.h. Eluent und gelöste Probenbestandteile) zunächst in einen Zerstäuber aus Glas, in dem mittels axial zugeführtem Heliumgasstrom ein Aerosol generiert wird. Dieses Aerosol gelangt in die erste Kammer, die beheizbar ist (sog. Verdampfungskammer -1-). Die Temperatureinstellung ist einer der Optimierungsparameter bei diesem Interface-Typ.

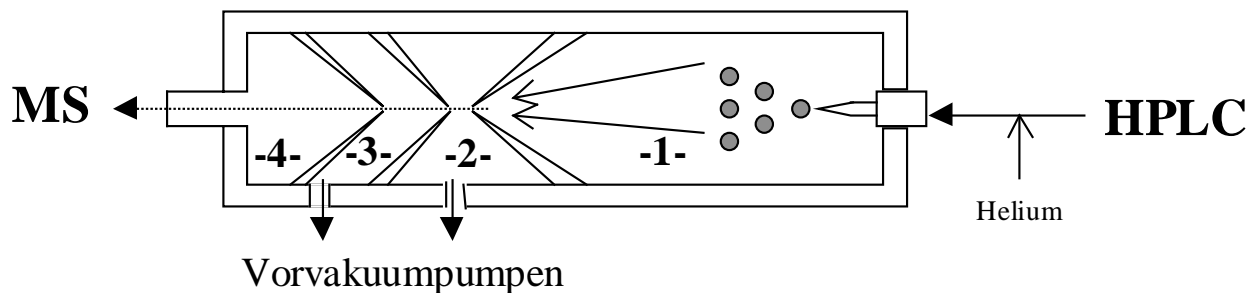


Abb. 19: schematischer Aufbau des PB-Interfaces

Durch das in Kammer -2- bzw. -3- anliegende Vorvakuum (dieser Teil wird auch als sog. 2-stufiger Momentum-Separator bezeichnet) werden alle Teilchen (Lösungsmittel und Probe) in Richtung des MS auf Geschwindigkeiten im Überschallbereich beschleunigt (Apffel und Perry 1992). Schwerere Bestandteile (z.B. Pestizide aus der Probe) haben ein höheres physikalisches Moment im Vergleich zum dampfförmigen Eluenten bzw. dem Helium und formieren sich als „Teilchenstrahl“ in Form winziger fester Partikel. Dieser gelangt durch die winzigen Öffnungen der Skimmer direkt in die Ionenquelle des MS. Die leichteren Bestandteile, also das Helium, der verdampfte HPLC-Eluent (Methanol bzw. Acetonitril-Wassergemisch), aber auch Substanzen mit einer geringeren relativen Molekülmasse als 100 (praktischer Erfahrungswert) sowie sehr leichtflüchtige Substanzen werden (nahezu quantitativ) abgepumpt (Bellar, Behymer und Budde 1990; Creaser und Stygall 1993). Typische Druckwerte sind für die Verdampferkammer ca. 200 Torr, in Kammer -2- 5 bis 10 Torr, in Kammer -3- unter 0.5 Torr sowie in der Ionenquelle ca. 1 bis 2×10^{-5} Torr.

Relevante Einflußgrößen

1. Charakter des HPLC-Elutionsgemischs

Aus den bisherigen Ausführungen folgt als eine der Grundvoraussetzungen, daß die zur Elution von auf der analytischen Säule adsorbierten Substanzen eingesetzten Lösungsmittel bei der gewählten Interface-Temperatur mehr oder weniger leicht verdampfbar sein müssen. Eingesetzt werden daher organische Lösungsmittel wie z.B. Methanol, Acetonitril oder Tetrahydrofuran (meist im Gemisch mit Wasser). In der HPLC übliche Zusätze zur Verbesserung der Trennleistung wie Puffer müssen gleichfalls leicht verdampfbar sein (Ammoniumsalze wie -acetat, -formiat; Trifluoressigsäure, Triethylamin etc.). Trennmethode mit nicht-flüchtigen Additiven wie z.B. Ionenpaar-Reagenzien führen binnen weniger Minuten zur völligen Verstopfung der Skimmer- Öffnungen und sind daher nicht einsetzbar. Schließlich muß noch der Gebrauch von sog. Modifiern als Interface-typische Eigenschaft erwähnt werden. Wie bereits ausgeführt, bildet sich beim Particle-Beam Verfahren ein Teilchenstrahl aus winzigen Partikeln. Um diesen Prozeß zu unterstützen, kann man flüchtige Salze dem Eluenten beimischen (z.B. Ammoniumacetat). Diese bilden beim Verdampfungsschritt winzige Kristalle, an die die gewünschten Zielsubstanzen anhaften können und mit höherer Ausbeute in die Ionenquelle gelangen. Ein solcher Zusatz kann im Einzelfall eine Signalsteigerung um den Faktor 3 bewirken, ist aber sehr substanzklassenspezifisch, was noch auf einen weiteren chemischen Einfluß hindeutet (Apffel und Perry 1991; Doerge, Burger und Bajic 1992).

2. Flußrate des HPLC-Elutionsgemischs

Der in der Beschreibung zur Abb. 19 erwähnte Zerstäuber ist auf eine konstante Heliumgaszufuhr justiert. Daraus folgt, daß es in Abhängigkeit von der zugeführten Menge an Flüssigkeit einen Bereich geben muß, in dem die Aerosolbildung am besten hinsichtlich der Homogenität der generierten Teilchen ist (wobei auch der Einfluß der Temperatur der nachfolgenden Verdampferkammer (s.u.) hiermit eng verknüpft ist). Daher muß in Versuchsreihen eine entsprechend optimierte Flußrate ermittelt werden, die spezifisch für den eingesetzten Interfacetyp ist.

3. Temperatur der Verdampferkammer

Diese muß ausreichend hoch sein, um eine möglichst vollständige Verdampfung des Aerosols zu gewährleisten. Ist sie zu niedrig eingestellt, resultiert Tropfenbildung, die zu erheblichen Signalstörungen im Massenspektrometer führen kann und weiterhin Kondensatbildung in der Verdampferkammer. In diesem sich ausbildenden „Sumpf“

können nachfolgende bereits vernebelte Substanzen wieder kondensieren und damit die Signalausbeute im Detektor erheblich minimieren (bis hin zum Totalverlust).

4. Temperatur der Ionenquelle

Nach dem Verdampfen bzw. Formierung des Teilchenstrahls gelangt dieser durch eine kleine Öffnung in eine kleine Kammer, die sog. Ionenquelle. Da der Teilchenstrahl trotz des Trennprozesses immer noch Lösungsmittelanteile enthält, muß die (Heiz-)Temperatur weit über den z.B. bei der GC/MS-Methode üblichen Temperaturen liegen, i.a. werden 250 – 280 ° C eingestellt („Flash-Verdampfung“). Dieser hohe Temperaturbereich hat z.T. erheblichen Einfluß: so können thermolabile Substanzen dabei zerfallen und damit keine Signale erzeugen. Weiterhin kann es aber auch zu einer temperaturabhängigen Veränderung des Fragmentierungsschemas kommen, was bei der Interpretation der Spektren in Betracht gezogen werden muß.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Probenaufbereitung durch Mikrofiltration

6.1.1 Darstellung der Vorgehensweise

Nach (Ripperger 1992) läßt sich die Entwicklung von Mikrofiltrationsanlagen in folgende Schritte unterteilen:

1. Problembeschreibung

Für prozeßanalytische Zwecke (online-Überwachung) ist eine Probenfiltrationsanlage für kontinuierlichen Betrieb zu konzipieren. Das Probenmedium enthält Partikel mit sehr unterschiedlichem Charakter, der Gehalt an Partikeln unterliegt ebenfalls starken Schwankungen. Bedingt durch den Einsatz im Feld (z.B. in Klärwerken), ist allgemeine Robustheit der Anlage erforderlich.

2. Definierung der Verfahrensparameter

- Der resultierende Permeat-Volumen-Strom sollte den Anschluß an derzeit marktübliche bzw. bereits vor Ort installierte Systeme ermöglichen.
- Die gewählten Trenngrenzen der Membranen sollten den jeweiligen DIN-Normen entsprechen (d.h. als letzte Filtrationsstufe $0.45 \mu\text{m}$)¹⁹.
- Aufgrund der großen Druckempfindlichkeit von Bauteilen in Analysengeräten muß die Kopplung Probenaufbereitung-Analysenmodul so gestaltet sein, daß die Fortpflanzung von Pulsationen ausgeschlossen wird.
- Zu detektierende Zielsubstanzen dürfen nicht durch das Membranmaterial oder das Gehäusematerial adsorbiert werden.
- Zu prozeßanalytischen Zwecken ist eine kontinuierliche Filtration 24h (rund um die Uhr) erforderlich, eine Abschaltung der Anlage z.B. für Regenerationszwecke ist nur in Ausnahmefällen zulässig.

¹⁹ So läßt sich z.B. durch den Parameter Gelbfärbung (spektrale Adsorptionsmessung bei $\lambda = 436 \text{ nm}$) mit geringem apparativen Aufwand feststellen, inwieweit der Meßwert im Vergleich zur Analytik nach DIN-Methoden bzw. europäischen ISO-Normen (DIN 38404-C1-2 1976; DIN 38404-C3 1976 und EN ISO 7887 1994) verändert wird.

- Die CFMF-Anlage muß vor Ort auch von ungeschultem Personal bedienbar sein, Wartungsarbeiten müssen durch entsprechenden modularen Aufbau auf ein Minimum beschränkt werden.
- Das System muß sich automatisch mit leicht abbaubaren Chemikalien reinigen lassen.
- Die Membranen müssen lange Standzeiten aufweisen (viele Reinigungszyklen).
- Die zu fördernden Volumenströme sind unter den Aspekten Energieverbrauch der Pumpen und Erfordernissen der nachgeschalteten Analyseneinheiten zu minimieren.
- Zur raschen Erkennung von Störfällen (z.B. in einer Industriekläranlage bei einem Chemieunfall) darf die Verweilzeit der Probe in der Aufbereitungsstufe nicht zu lang sein.

3. Festlegung des Verfahrenskonzeptes

Die Probenaufbereitung soll durch eine Mikrofiltrationsapparatur in kontinuierlicher Betriebsweise vorgenommen werden, wobei ggfs. eine mehrstufige Trennung vorzusehen ist.

4. Durchführung von Filtrationsversuchen

- Evaluierungsphase verschiedener Module mit verschiedenen Proben (von dem Wasser dotiert mit entsprechenden Analyten bis hin zu komplexen Proben wie Deponiesickerwasser, Moorwasser, Kläranlagenablauf);
- Test der ausgewählten Module unter Realbedingungen;
- Ermittlung der Beeinflussung des Analyseergebnisses durch die Probenaufbereitung.

5. Festlegung der Betriebsparameter

- Transmembrane Druckdifferenz;
- Strömungsgeschwindigkeiten, Volumenströme;
- Betriebsparameter der periodischen Rückspülung;
- Festlegung der zu messenden, zu registrierenden und zu regelnden Größen.

6. Konstruktive Gestaltung der Anlage

- Festlegung der Materialien für Rohrleitungen;
- Auslegung der Aufbau- und Verbindungstechnik;
- Wahl der Automatisierungstechnik.

Ausgehend von den obigen Systemanforderungen wurden folgende Teststufen durchlaufen:

1. Entwicklungsstufe

Auswahl geeigneter Modultypen bzw. Membranen (siehe Tab. 4):

- Modulkonzept 1 Rhone-Poulenc Rayflow 100
- Modulkonzept 2 Sartorius Sartocon-Modul 0.45 µm

2. Entwicklungsstufe

Optimierung der 1-stufigen Anlage, Einführung einer Vorfiltrationsstufe (2-stufige Filtrationskaskade), Optimierung der Regenerierung.

3. Entwicklungsstufe

Konstruktionsvorschlag und Realisierung eines Prototyps für Feldversuche; Erprobung vor Ort.

Zur übersichtsartigen Darstellung der relevanten Meßgrößen, der Bestandteile der Versuchsanlagen und der Vorgehensweise dient Abb. 20.

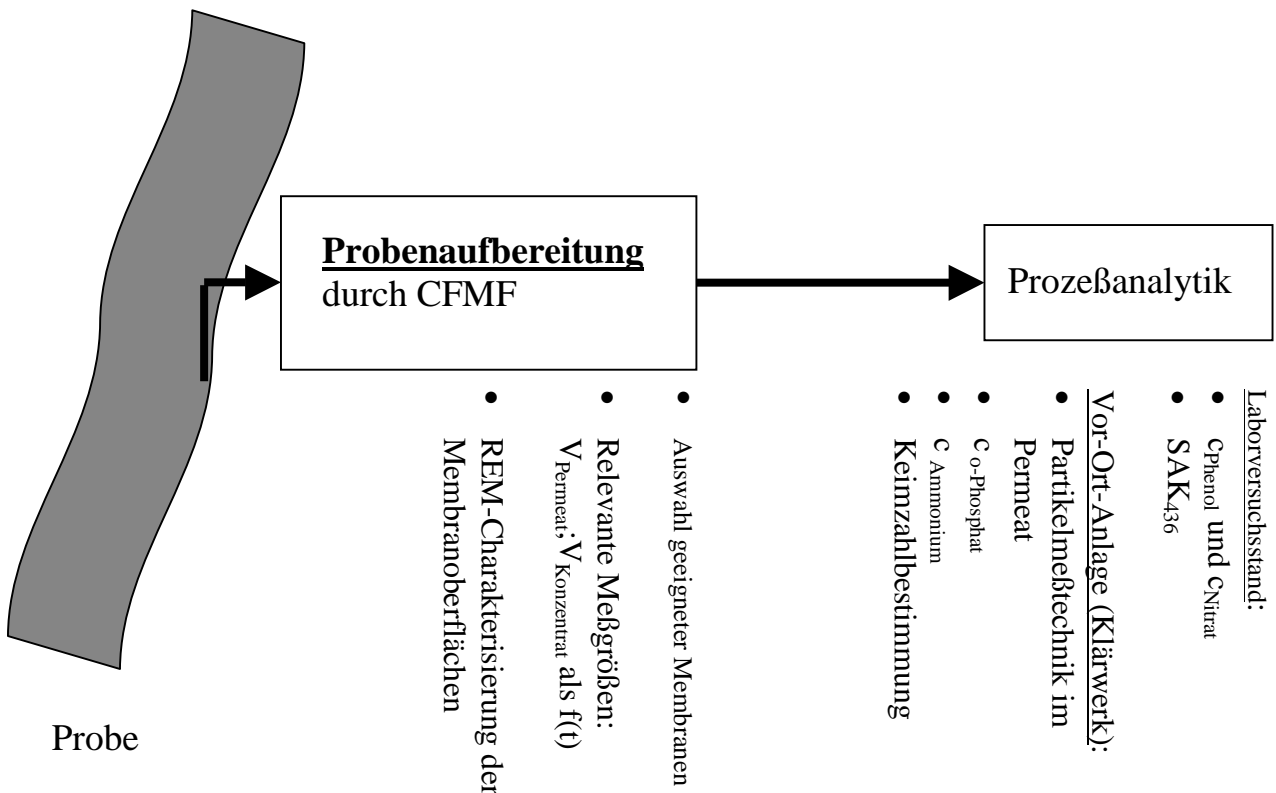


Abb. 20: Schematische Übersicht über relevante Einflußgrößen bei der Entwicklung des CFMF-Moduls

Tab. 4: Übersicht über getestete Modultypen²⁰

Modul	Rayflow X 100	Kerafil 100	EasyFlow	Sartocon Micro
Hersteller	Rhone-Poulenc	Kerafol	Sartorius	Sartorius
Membranmaterial	Polyvinyliden- difluorid (PVDF)	α -Al ₂ O ₃	Cellulose- acetat	Polyethersulfon
Membranstruktur	Asymmetrisch	k. A.	Symmetrisch	Symmetrisch
Nominale Trenngrenze	0.4 μ m	2 μ m	0.8 μ m	0.45 μ m
Gehäusematerial	Plexiglas	Edelstahl V2A	Cyrolite®	Polypropylen
Filterfläche	100 cm ²	360 cm ²	1000 cm ²	50 cm ²
Feedvolumenstrom	bis ca. 500 L/h	0,8 – 2 m ³ /h	bis ca. 50 L/h	bis ca. 6 L/h
Temperaturbereich	4 – 50 °C	bis 800 °C	4 – 50 °C	bis 50 °C
pH-Stabilität	1 – 14	Keine Hersteller- Angabe	1 – 14	1 – 14

Die Module **Rayflow X 100** bzw. **Kerafil 100** wurden zu Beginn der Testreihen mit in das Testprogramm aufgenommen, obwohl die erforderlichen Feedströme um Größenordnungen über den konstruktiv definierten Volumina lagen.

Zu Beginn der Entwicklungsarbeiten war das Rayflow X100 das einzige kommerziell erhältliche Modul, in das Membranen mit einer Trenngrenze von 0.4 μ m eingesetzt werden konnten (DIN-Norm für Gelbfärbung erfordert Filtration mit 0.45 μ m Trenngrenze). Mit dem Vorliegen der kleineren Sartocon 0.45 μ m-Module wurde dieser Modultyp jedoch nicht weiter untersucht.

²⁰ Weitere Beschreibungen der Module siehe Anhang A 3

Das Keramik-Modul Kerafil 100 war wegen seiner außerordentlich hohen Temperaturbeständigkeit von Interesse. Versuche zur Verbrennung von organischen Deckschichten in einem Ofen bei 800° C waren zwar erfolgreich, der dafür erforderliche Aufwand steht aber einem möglichen Einsatz in der Praxis (z.B. einem Klärwerk) entgegen.

Das Easyflow-0.8 µm-Modul sowie das Sartocon-0.45 µm-Modul wiesen von allen getesteten Modulen die günstigsten Eigenschaften hinsichtlich Handhabbarkeit/Filtrationseigenschaften auf und durchliefen daher alle Testlinien vom Laborversuchsstand bis hin zum vor-Ort-Modul.

6.1.2 1-stufige Laboranlage

6.1.2.1 Versuchsanlage

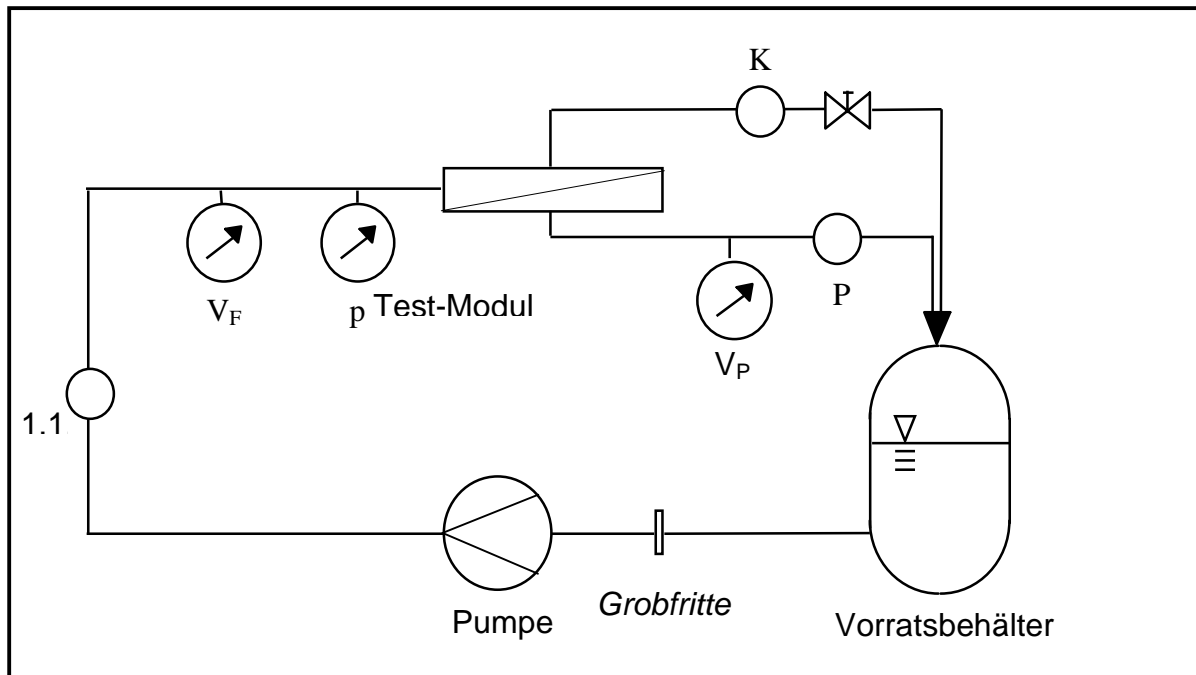
Zur Charakterisierung der Membranen wurde ein Laborversuchsstand mit folgenden Komponenten aufgebaut:

- Vorratsbehälter²¹;
- Förderpumpe;
- Druckmeßstellen und
- Durchflußmeßstellen²².

Zur Bestimmung der transmembranen Druckdifferenz waren zwei Meßstellen vor bzw. hinter der Membran (in den Permeatabfluß) eingerichtet. Die Bestimmung der Volumenströme erfolgte diskontinuierlich. Abb. 21 enthält eine Übersicht über die Bestandteile der Versuchsanlage:

²¹ Volumen 2 Liter bei den Versuchen mit demineralisiertem Wasser und Moorwasser bzw. 50 Liter bei Deponiesickerwasser. Nur bei demineralisiertem Wasser bzw. Moorwasser erfolgte eine Rückführung der Teilströme in den Vorratsbehälter.

²² Die technischen Beschreibungen zu den Einzelkomponenten findet sich im Anhang unter A6.



- ⊙ Meßstelle (V≡Durchfluß (V_F Feed ; V_P Permeat) / p≡Druck)
- Probenahmestelle (F≡Feed / P≡Permeat / K≡Konzentrat)
- ⊗ Drossel (Konzentrat)

Abb. 21: Aufbau der 1-stufigen Versuchsanlage

6.1.2.2 Membran: Auswahl und Charakterisierung

Da für den oben angeführten Meßparameter Gelbfärbung bereits Normen hinsichtlich der Probenaufbereitung existieren, die eine Probenfiltration von 0.45 µm vorschreiben, wurden zunächst Membranen getestet, die eine Trenngrenze in diesem Bereich aufweisen.

Hierbei wurde das Verhalten der beiden o.g. Module, die durch Material, Struktur und Aufbau erhebliche Unterschiede aufweisen, verglichen. Die entsprechenden gemessenen Volumenströme werden daher als auf die Membranfläche bezogene Größen (in L/(m²h)) ausgedrückt. Abb. 22 zeigt den charakteristischen Verlauf des Permeatflusses beider Membranen, als Probe wurde Moorwasser aus einem Hochmoorsee eingesetzt. Nach sehr unterschiedlichen Anfangs-Volumenströmen (1080 L/(m²h) für die Rayflow-Membran bzw. 450 L/(m²h) für die Sartocoon-Membran erfolgt ein rasches Absinken in den ersten Betriebsstunden. Bemerkenswerterweise erreichen beide Membranen nach ca. 150 Betriebsstunden annähernd den gleichen Endwert mit ca 50 L/(m²h). Die transmembrane Druckdifferenz lag in beiden Fällen zwischen 80 und 100 x 10² Pa. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man weiterhin, daß obwohl die Rayflow-Membran mit 0.4 µm Porenweite eine geringere nominale Trenngrenze aufweist, zu Beginn des Versuches einen größeren Permeat-Volumenstrom zeigt, der sich dann aber dem Kurvenverlauf der anderen Membran annähert.

Das in Abb. 23 dargestellte Rückhaltevermögen R_{436} für die durch spektrale Absorption bei $\lambda = 436$ nm detektierbaren Stoffe weist einen nahezu spiegelsymmetrischen Verlauf zu der in Abb. 22 gezeigten Abnahme des Permeatflusses.

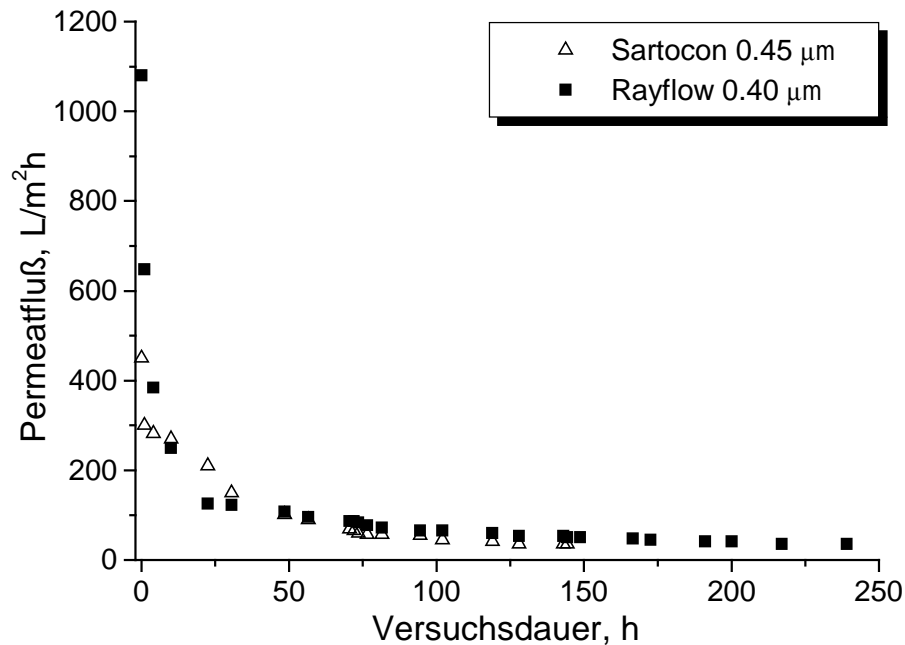


Abb. 22: Gegenüberstellung der Permeatvolumenströme (Probe Moorwasser)

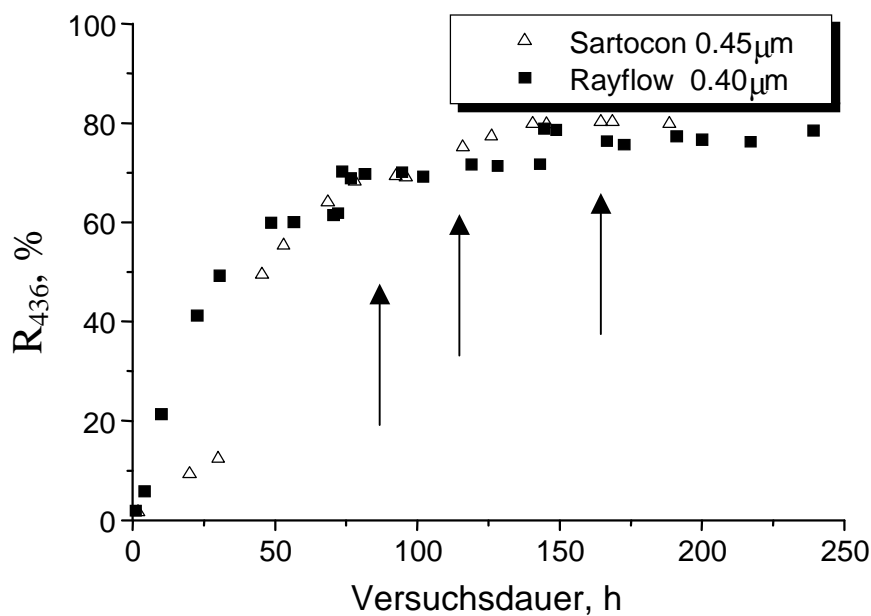


Abb. 23: Zeitlicher Verlauf des Rückhaltevermögens R_{436} (Pfeile zeigen Rohwasserwechsel im Vorlagebehälter an; Probe Moorwasser)

Zu Beginn des Versuches zeigen beide Membranen eine vernachlässigbare Rückhaltung, d.h. manuelle Messung nach der DIN-Methode und Bestimmung der Gelbfärbung des Permeates der 1-stufigen Versuchsanlage stimmen näherungsweise überein.

Im weiteren Versuchsverlauf erfolgt jedoch ein starker Anstieg des Rückhaltevermögens beider Membranen. Bei ca. 60% erreicht die Rückhaltung bei der Rayflow-Membran (0.4 µm Trenngrenze) zunächst einen stationären Zustand, der aber durch den jeweiligen Vorlagenwechsel (angezeigt durch die Pfeile) sprunghaft um ca. 10% nach oben versetzt wird. Dies kann durch Drucksprünge erklärt werden, die beim Wiederaufstart der gestoppten Anlage resultieren, auf die der symmetrische Membrantyp offensichtlich empfindlicher reagiert. Vermutlich kommt es dabei zu einer Verdichtung der Deckschicht und damit zu einer Verringerung der Trenngrenze der als 2. Membran wirkenden Deckschicht.

Bei der Sartocon-Membran (0.45 µm Trenngrenze) stellt sich, analog dem Verhalten der Permeat-Flüsse, ein langsamerer Anstieg des Rückhaltevermögens ein. Der Plateauwert liegt jedoch wiederum bei beiden Membrantypen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf annähernd gleichem Niveau (ca. 70% Rückhaltung). Bei beiden Modulen kommt es also zu einer **Abnahme** des Gelbfärbungswerts um etwa 70% des nach DIN-Norm gemessenen Wertes. Dies wäre bei entsprechendem Einsatz als Probenaufbereitung für einen Gelbfärbungsdetektor durch entsprechende Kalibrierung zu berücksichtigen. Es muß jedoch hier ausdrücklich betont werden, daß dieser Versuch ohne Regenerierung, d.h. ohne Entfernung der gebildeten Deckschicht durchgeführt wurde. Daher kann von einem kontinuierlichen Deckschichtwachstum bis zu einem Gleichgewichtszustand ausgegangen werden.

Zusätzlich wurde noch eine Bilanzierung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) im Verlauf des Versuches durchgeführt. Dazu wurde eine DOC-Quantifizierung (Methode siehe Anhang A14) in den in Abb. 23 eingesetzten Proben durchgeführt. Hierbei zeigte die Rayflow-Membran (0.4 µm Trenngrenze) zu Beginn ein deutlich niedrigeres Rückhaltevermögen R_{DOC} als die Sartocon-Membran (0.45 µm Trenngrenze). Im Verlauf der weiteren Betriebszeit nähern sich jedoch beide Kurven einem in etwa gleichen Plateau-Wert von R_{DOC} von 50 bis 60 % an. Die Ursache für das anfänglich abweichende Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Dieses differierende Verhalten unterstreicht jedoch nochmals die Notwendigkeit, zur Beurteilung der Trenneigenschaften mehrere, sich grundsätzlich unterscheidende Analysemethoden einzusetzen.

Die oben angeführten Versuchsergebnisse des Vergleichs zweier verschiedener Membrantypen zeigt, daß trotz der unterschiedlichen Baugröße (Membranfläche) unter den gewählten Versuchsbedingungen vergleichbare Endzustände (Permeatfluß als wichtigstes Auswahlkriterium, aber auch analysenrelevante Parameter wie Gelbfärbung) erreicht wurden. Da als ein Entwicklungsziel ein möglichst geringer Energieverbrauch der Probenaufbereitungseinheit formuliert wurde, wurde für die folgenden Testreihen das Modul Rayflow X100 (0.4 µm Trenngrenze) nicht weiter untersucht, da es einen zu großen Feedvolumenstrom erforderte.

Sodann sollte durch gezielte Variation der Versuchseinstellungen die Eigenschaften der Sartococon-Membran im Dauerversuch ermittelt werden. Ziel war eine vollständige Charakterisierung in verschiedenen Anlagenzuständen, anhand derer dann weitere Optimierungen des Anlagenkonzepts vorgenommen werden konnten.

(1) Einfluß der Überströmgeschwindigkeit

Zur Einstellung der späteren Versuchsanlage mußte für die jeweilige Membran die Überströmgeschwindigkeit bestimmt werden, durch die weder der analytische Parameter „Gelbfärbung“ (relevant bei dem in der vorliegenden Arbeit zu entwickelnden Prototyp) zu sehr beeinflusst wird und die Deckschichtbildung nicht zu ausgeprägt ist. Weiterhin sollte der Energieeintrag durch die Probenförderpumpe optimiert werden. In Tab. 6 sind die Ergebnisse von drei verschiedenen Feed-Volumenströmen angegeben. Die angegebenen konzentratseitigen Druckverluste beruhen auf dem sich einstellenden Strömungswiderstand. Die Anlage wurde im ungedrosselten Zustand bei konstantem Druck betrieben.

Tab. 6: Hydraulische Kenndaten der Sartococon Micro-Membran

Feedvolumenstrom [L/h]	Überströmgeschwindigkeit [m/s]	Reynolds-Zahl	Konzentratseitiger Druckverlust(x10² Pa)
2.7	0.04	24	8
5.4	0.1	60	11
20	0.41	246	62

Die berechneten Reynolds-Zahlen zeigen an, daß in den Modulen laminare Strömungsverhältnisse vorliegen. Dieses Ergebnis wurde bereits in der Literatur auch für andere derartige Module beschrieben. Nach E. Staude (1992) muß in technischen Flach- oder Kapillarmodulen zwangsläufig mit laminarer Strömung gerechnet werden. Ursache für dieses Verhalten sei, daß die Querschnitte der Zuleitungen und die Geometrie des Strömungskanal

turbulente Strömung nicht gestatten, da die dazu notwendigen hohen Strömungsgeschwindigkeiten beachtliche Druckverluste verursachen würden.

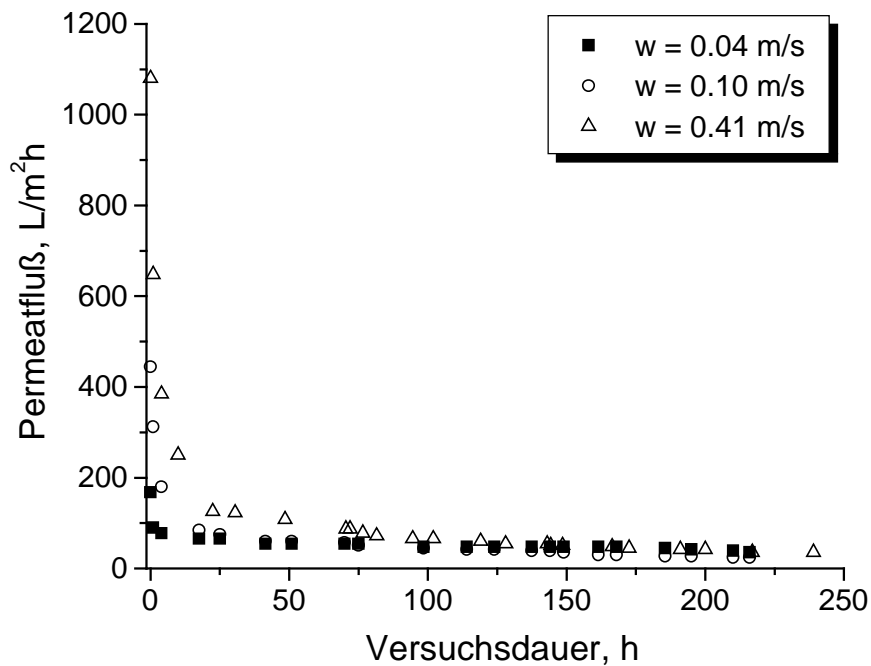


Abb. 24: Verhalten der Permeatvolumenströme bei unterschiedlichen Überströmungs-geschwindigkeiten (Membran Sartocon 0.45 μm ; Probe Moorwasser)

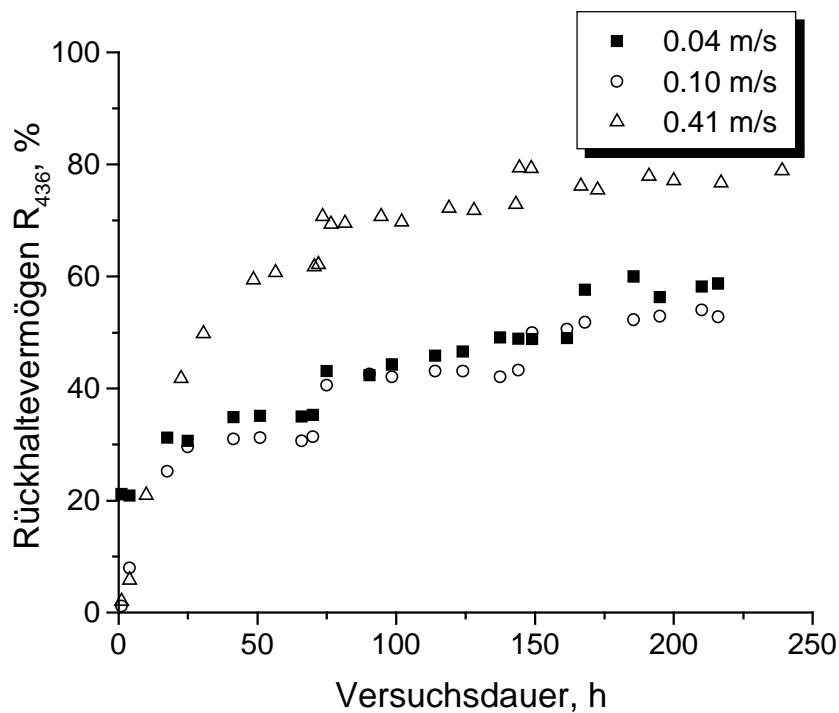


Abb. 25: Untersuchungen zum Einfluß der Überströmgeschwindigkeit (Membran Sartocon 0.45 μm ; Probe Moorwasser)

So müßten in dem vorliegenden Beispiel für das Erreichen turbulenter Strömungsverhältnisse mit $Re = 2300$ (Zierep, 1990) 3.83m/s Überströmungsgeschwindigkeit bzw. 166 L/h Feedstrom eingestellt werden.

Wie aus Abb. 24 hervorgeht, waren zwar zu Versuchsbeginn die Permeatflußwerte je nach Überströmungs-Geschwindigkeit stark unterschiedlich, bereits nach 25h Versuchsdauer war jedoch kaum noch ein Unterschied zwischen den Kurvenästen festzustellen. Nach 200h Versuchsdauer betrugen die Permeat-Volumenströme in allen Versuchsreihen (bezogen auf die Membranfläche) weniger als 50 L/(m²h). Das in Abb. 25 dargestellte Rückhaltevermögen R_{436} zeigte dagegen ein uneinheitliches Ergebnis: Während die Filtration mit den niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten (0.04 bzw. 0.1 m/s) zu annähernd deckungsgleichen Kurven führte, erkennt man bei der Versuchsserie mit der höheren Überströmungsgeschwindigkeit eine deutlich höhere Rückhaltung. Dies ist insoweit ein auffallendes Ergebnis, als daß man nach dem Prinzip der CFMF eine anders geartete Aufspreizung der Kurven erwartet hätte: Normalerweise verstärkt eine höhere Überströmungsgeschwindigkeit die Scherkräfte und die lokalen Turbulenzen und wirkt damit einer Deckschichtbildung entgegen. In diesem Fall hätte demnach die höhere Überströmungsgeschwindigkeit die niedrigste Rückhaltung ergeben müssen.

Der jedoch beobachtete, konträre Effekt läßt sich durch einen Mechanismus der Partikelgrößen-Klassierung bei verschiedenen Überströmungsgeschwindigkeiten deuten (Ripperger 1992, Altmann und Ripperger 1996). Die auf bzw. in einer Membran abgelagerte Deckschicht enthält mit zunehmender Überströmungsgeschwindigkeit immer kleinere Partikelgrößen, die leichter in die Poren der Membran eindringen und sich dort ablagern können. Größere Partikel werden durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit an der Deckschichtoberfläche leichter abgetragen. Diese Strukturveränderungen in der Deckschicht kann zu einer Änderung des Trennmechanismus der Membran führen, wie er in dem vorliegenden praktischen Beispiel festgestellt wurde.

(2) Einfluß der Probeneigenschaften auf das Membrantrennverhalten

Um den Einfluß des Probencharakters auf die Filtrationsergebnisse zu ermitteln, wurde die Sartoccon-Membran bei gleich gehaltenem Feed-Volumenstrom mit den Probelösungen Hohlohsee bzw. Deponiesickerwasser in getrennten Versuchen beaufschlagt. Das

Deponiesickerwasser wurde dabei aus versuchstechnischen Gründen vorher so verdünnt, daß es die gleiche Gelbfärbung wie die Hohlohseewasser aufwies.

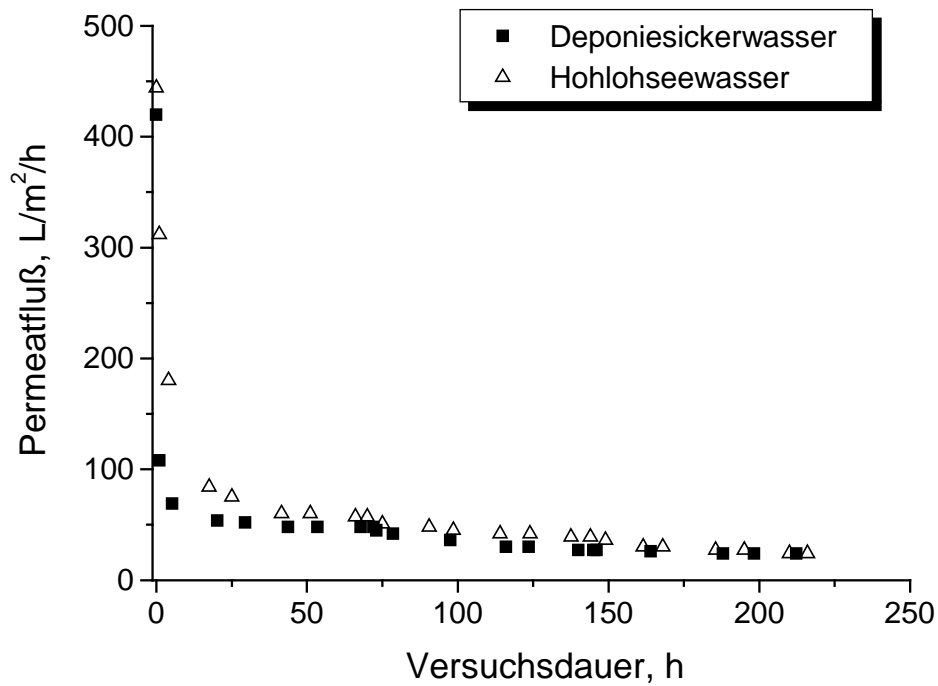


Abb. 26: Verlauf des Permeatvolumenstroms bei verschiedene Feedlösungen (Membran Sartocoon 0.45 µm)

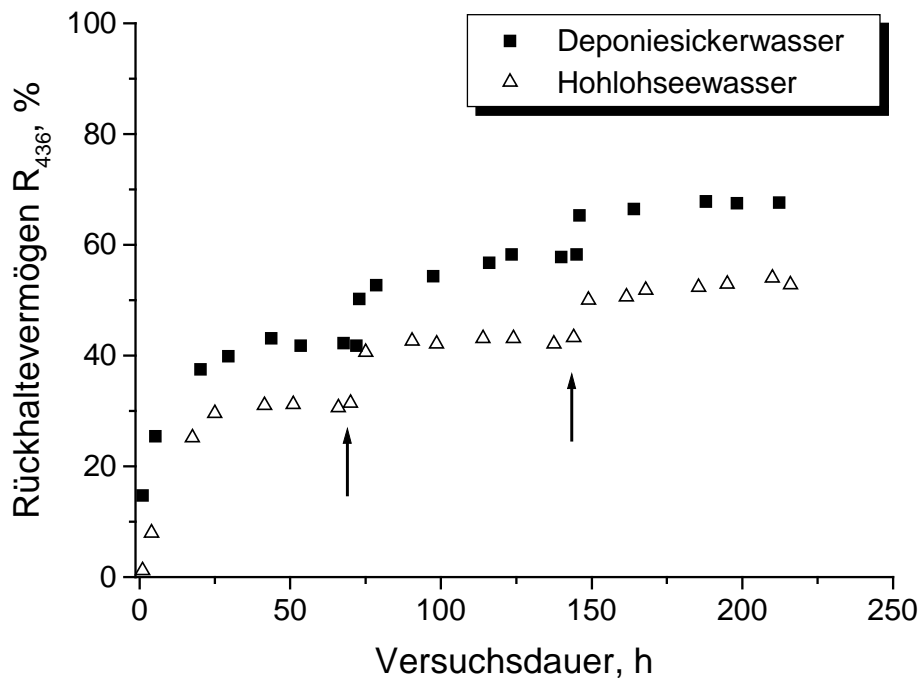


Abb. 27: Bestimmung der Gelbfärbung bei verschiedenen Feedlösungen (Membran Sartocoon 0.45 µm)

In Abb. 26 ist erkennbar, daß das Moorwasser zu Beginn einen deutlich höheren Permeatfluß aufweist. Im weiteren Verlauf gleichen sich jedoch beide Kurvenverläufe an, obwohl der jeweilige Gehalt an organischen Verbindungen sehr unterschiedlich ist. Vergleicht man jedoch das Rückhaltevermögen bezogen auf einzelne Analysenparameter, so ergibt sich ein differenzierteres Bild. So ist das Rückhaltevermögen für gelbfärbende Verbindungen sehr unterschiedlich, bei Deponiesickerwasser betrug es nach Abb. 27 gegen Ende 67%, wohingegen bei dem Moorwasser nur 52 % Rückhaltung resultierten. Bemerkenswerterweise ist im Gegensatz zu diesem Resultat das Rückhaltevermögen bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ beider Probelösungen nahezu identisch (Daten nicht aufgeführt). Nach den Ergebnissen der Gelbfärbung (Abb. 27) wäre ein analoges Ergebnis bei der Rückhaltung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) zu erwarten gewesen, was die praktischen Ergebnisse in Abb. 28 jedoch widerlegten.

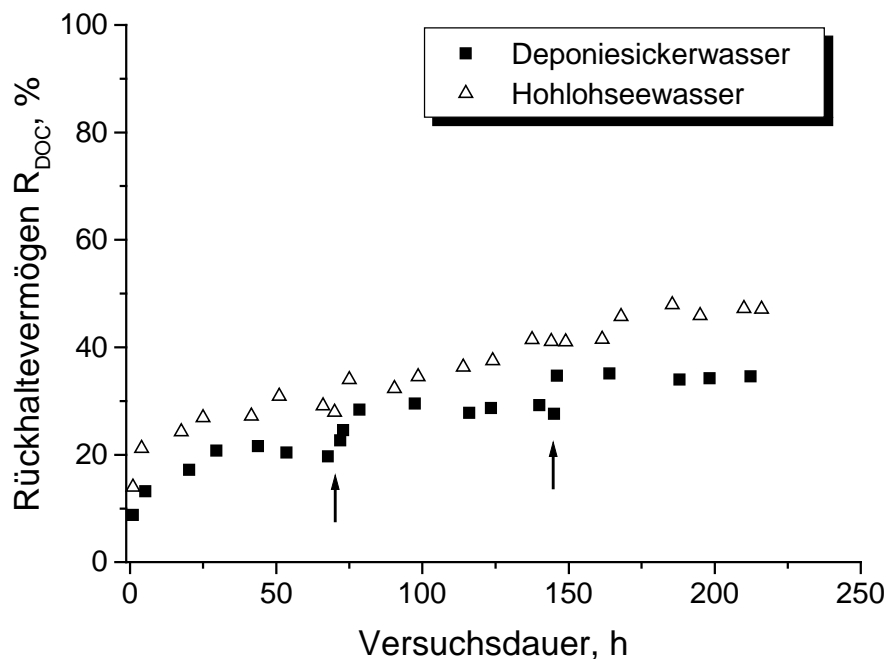


Abb. 28: Rückhaltevermögen für gelöste organische Kohlenstoffverbindungen (DOC)
(Membran Sartocoon 0.45 μm)

Das Trennverhalten der untersuchten Membran ist offensichtlich sehr spezifisch in den jeweiligen untersuchten Parameterbereichen. Diese Resultate unterstreichen die Notwendigkeit umfassender Testreihen, um die jeweilige Membran beurteilen zu können und zeigt, daß eine Vorhersage für Proben anderer Herkunft nur eingeschränkt vorgenommen werden kann.

6.1.2.3 Stoßbelastungsversuch

Nachdem in den vorangegangenen Versuchsreihen das Langzeitverhalten der Sartococon-0.45 μm -Membran untersucht wurde, sollte im folgenden das dynamische Verhalten bei der stoßweisen Zugabe eines Tracers bestimmt werden. Bei einem möglichen späteren Einsatz dieser MF-Membranen in einem kontinuierlichen Probenaufarbeitungs-Modul muß gewährleistet sein, daß ein solcher Störstoff rasch und möglichst ohne relevante Konzentrationsveränderung durch die Membran zum Analysenmodul gelangt.

In dem vorliegenden Versuch wurde zunächst wie in den vorangegangenen Versuchsreihen eine Deckschicht erzeugt, indem 24 Stunden lang bis zu einem konstanten analytischen Wert für das Rückhaltevermögen R_{436} Deponiesickerwasser im offenen System ohne Teilstromrückführung durch das Modul gepumpt wurde. Die Stoßbelastung erfolgte anschließend, indem anstelle des Deponiesickerwassers ein mit $c=10 \text{ mg/L}$ Phenol versetztes Rohwasser als Feed eingesetzt wurde. Phenol wurde ausgewählt, da es sich zum einen um eine gängige Industriechemikalie handelt und zum anderen auf dem Mikroanalysenmodul ein Phenolsensor implementiert war. Diese Lösung wurde 30 min lang gefördert (alle 5 min Probenahme) und anschließend wieder die ursprüngliche Lösung eingesetzt. Den zeitlichen Verlauf des Konzentrationssignals gibt Abb. 29 wieder. Zur Bestimmung von Phenol wurde ein kommerzieller Küvettentest (Merck Spectroquant „Phenolküvettentest Nr. 14551, vgl. Anhang A14) eingesetzt.

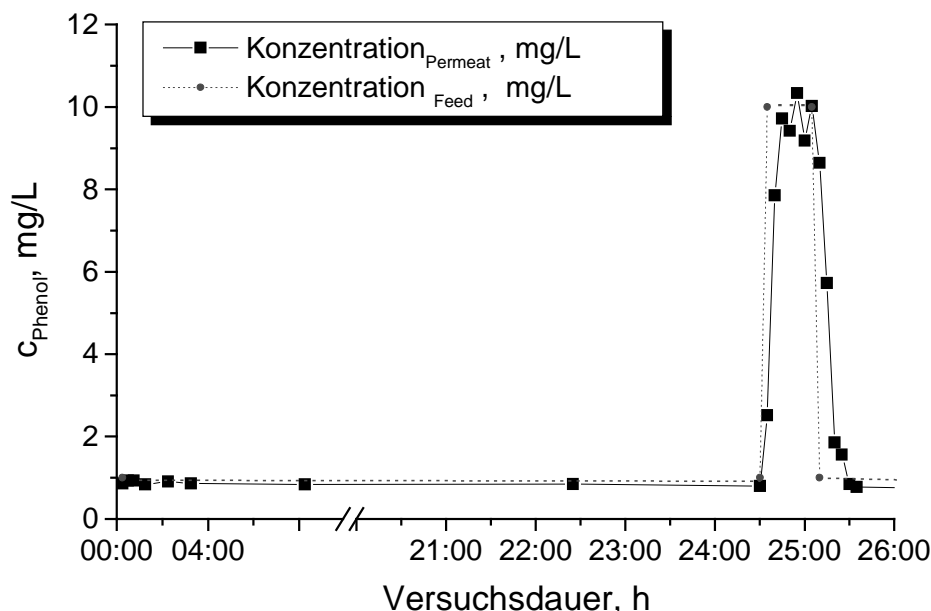


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf der Phenolkonzentration bei einer Stoßbelastung (Membran Sartococon 0.45 μm ; Förderrate 5.4 L/h; $T=21^\circ\text{C}$)

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß bereits bei der 1. Probe nach Wechsel der Feedlösung durch die (methodisch bedingt) niedrige Probenahmefrequenz 25% der Phenol-Endkonzentration bestimmt wurden. Die deutlich sichtbaren Schwankungen bei der Maximalkonzentration lassen sich auf den notwendigen Verdünnungsschritt bei der Messung zurückführen (max. Meßkonzentration der Methode nur 2.5 mg/L). Phenol gelangt also nahezu ungehindert selbst durch die gebildete Deckschicht hindurch. Ein entsprechend ohne Deckschicht durchgeführter Versuch zeigte ebenfalls, daß keine meßbare Phenoladsorption an das Membranmaterial selbst erfolgt. Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wurde auf eine analoge Versuchsreihe mit dem anorganischen Nitrat-Ion verzichtet, da aufgrund der noch kleineren Molekülmasse die Membranpassage nahezu ungehindert gelingen dürfte. Diese Annahme wurde in späteren Versuchsreihen im Klärwerk bestätigt.

Die sog. Antwortverzögerung²³ läßt sich demnach für das vorliegende System nur abschätzen. Unter Einbeziehung des Totvolumens der Apparatur von 130 mL, der Förderrate von 1,5 mL/s (d.h. 87 s benötigt die Lösung, um an die Membranoberfläche zu gelangen) und der Dauer der manuellen Operationen beim Wechsel der Feedbehälter (abgeschätzt 30 s) wurde für das vorliegende System eine Antwortverzögerung von 120 s geschätzt. Der weiterhin bereits vor Zugabe der Phenollösung erkennbare Blindwert von ca. 1 mg/L Phenol weist auf ebenfalls kupplungsfähige phenolische Grundkörper in dem Deponiesickerwasser hin. Die leichte Abnahme des Phenol-Blindwertes, die sich auch nach Zugabe des Phenolstoßes fortsetzte, ist mit einer zunehmenden Adsorption dieser Substanzen in der Deckschicht zu erklären.

6.1.2.4 Untersuchungen zur Regenerierung

Die Abnahme des Permeatvolumenstroms kann auch bei CFMF-Membranen auf Dauer nicht verhindert werden. Um die Standzeit einer Membran zu verlängern, werden üblicherweise Reinigungszyklen zwischen die Betriebszyklen eingeführt. Dabei wird mit einer geeigneten Reinigungsflüssigkeit oder einem Gas die Membran gereinigt. Dies kann Feed-seitig oder Permeat-seitig geschehen, je nach Auslegung bzw. den Erfordernissen der Anlage (Ripperger 1992).

Für die eingesetzten Membranen wurde herstellerseitig eine Reinigung mit Natronlauge bzw. Zitronensäure (Konzentration in beiden Fällen $c = 0.1 \text{ mol/L}$) empfohlen.

²³ Vgl. Anhang: Glossar

Aufgrund der besseren Löslichkeit von DOC-Komponenten im alkalischen pH-Bereich wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst Versuche mit Natronlauge durchgeführt.

Die Reinigungsprozedur bestand aus folgenden Teilschritten:

- Das Modul wird permeatseitig mit NaOH ($c = 0.1 \text{ mol/L}$, pH 12.7) bei 6 mL/min gespült (60 min);
- Anschließend wird die Membran konzentratseitig mit NaOH ($c = 0.1 \text{ mol/L}$) bei 150 mL/min gespült (15 min)
- Spülen des Membranmoduls mit entionisiertem Wasser (15 min)

Die Untersuchungen wurden im Anschluß an 3-tägige Dauerversuche mit Moorwasser (Hohlohsee) durchgeführt. Nach der Reinigungsprozedur wurde erneut 3 Tage filtriert und erneut gereinigt. Ziel dieser Untersuchungen war es, eine geeignete Reinigungsprozedur zu entwickeln, um das Membranfouling zu begrenzen.

Wie sich jedoch in Tab. 7 zeigt, ist die oben vorgeschlagene Reinigungsprozedur ungeeignet, akzeptable Permeatvolumenströme über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten.

Tab. 7: Membran-Wasserwerte bei Reinigungsversuchen (Membran Sartocoon $0.45 \mu\text{m}$)

	Spezifischer Feedvolumenstrom, $\text{L/m}^2\text{h}$	Permeatvolumenstrom, $\text{L/m}^2\text{h}$	Konzentratseitiger Druckverlust, Pa
Neue Membran	1200	456	4
Membran (1x gereinigt)	1200	204	5
Membran (2x gereinigt)	1200	84	9

In Abb. 30 bzw. Abb. 31 sind die entsprechenden Daten für die Abnahme des Permeatvolumenstroms sowie das Verhalten des analysenrelevanten Parameters R_{436} abgebildet. Deutlich ist die zunehmende Verschlechterung der Durchlässigkeit der Membran **trotz Reinigung** zu erkennen.

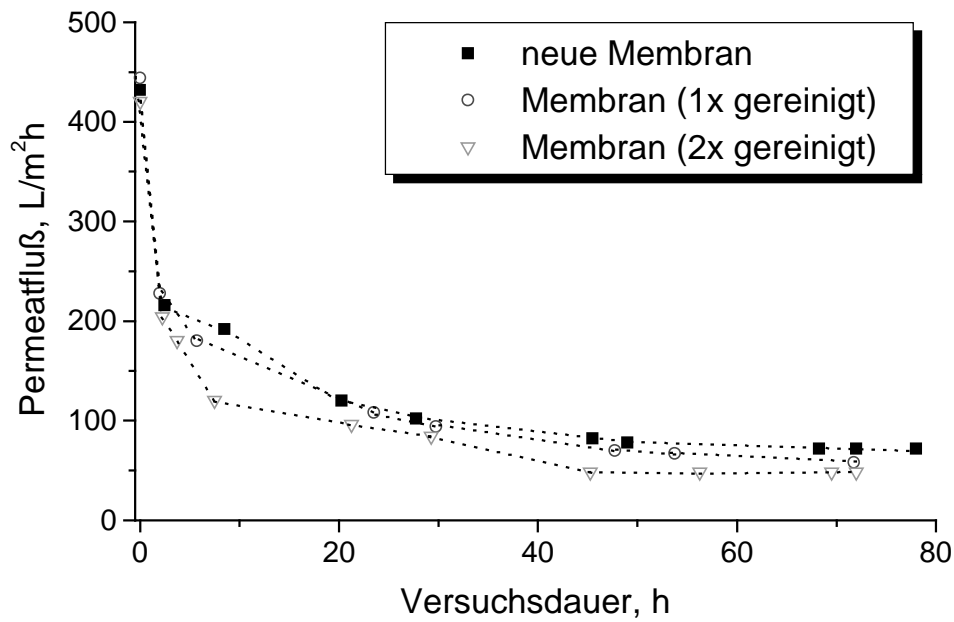


Abb. 30: Verhalten des Permeatflusses nach alkalischer Reinigung (Membran Sartococon 0.45 µm; Probe Moorwasser)

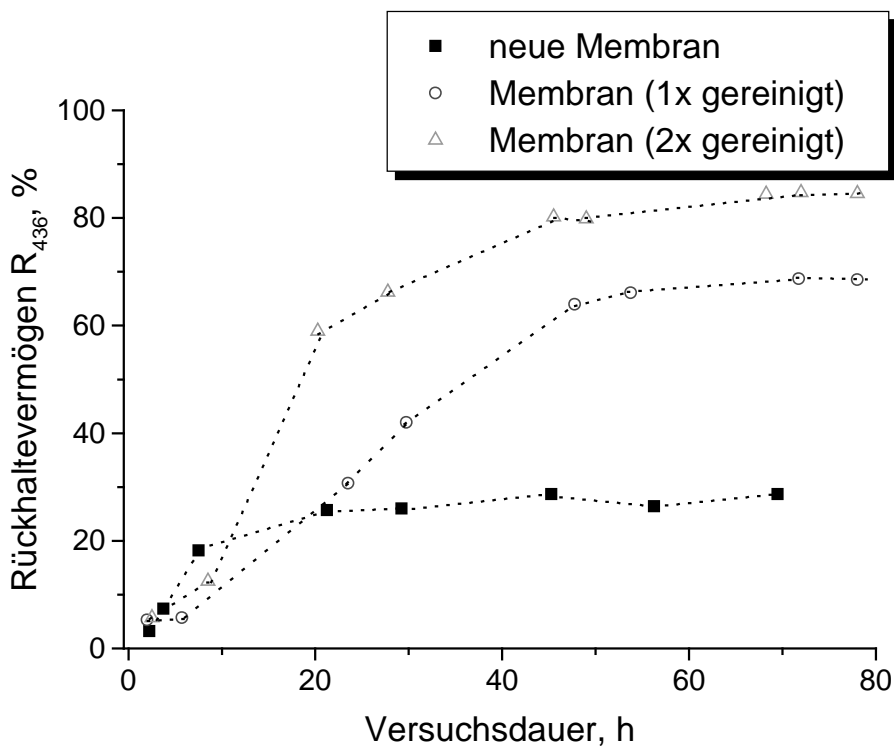


Abb. 31: Veränderung des Parameters Rückhaltung R₄₃₆ durch die alkalische Reinigung (Membran Sartococon 0.45 µm; Probe Moorwasser)

Die Verschlechterung der Filtrationseigenschaften der Membran ist trotz alkalischer Regenerierung in den Abb. 30 bzw. 31 zu erkennen.

Die in Abb. 31 gezeigte Aufspreizung der Kurvenverläufe wurde ebenfalls bei den Variablen Rückhaltung R_{254} sowie Rückhaltung des DOC festgestellt (Daten nicht aufgeführt). Dies deutet daraufhin, daß durch diese Reinigung die Foulingprodukte an der Membranoberfläche bzw. im Innern der Porengänge nicht ausreichend entfernt werden. Die Makromoleküle scheinen demnach zu fest zu haften, als daß sie durch die Regenerierung abgelöst werden. Zusätzlich bestätigt wird diese Aussage durch Auswertung der in Anhang A6 aufgeführten REM-Bilder (Abb. A-2 bis A-5). Dabei zeigt sich, daß die Deckschicht nicht vollständig durch den alkalischen Reinigungsprozeß entfernt werden kann. Die Verkleinerung der Poren, die zu den oben aufgeführten veränderten Trennverhalten führt, ist gleichfalls gut zu erkennen.

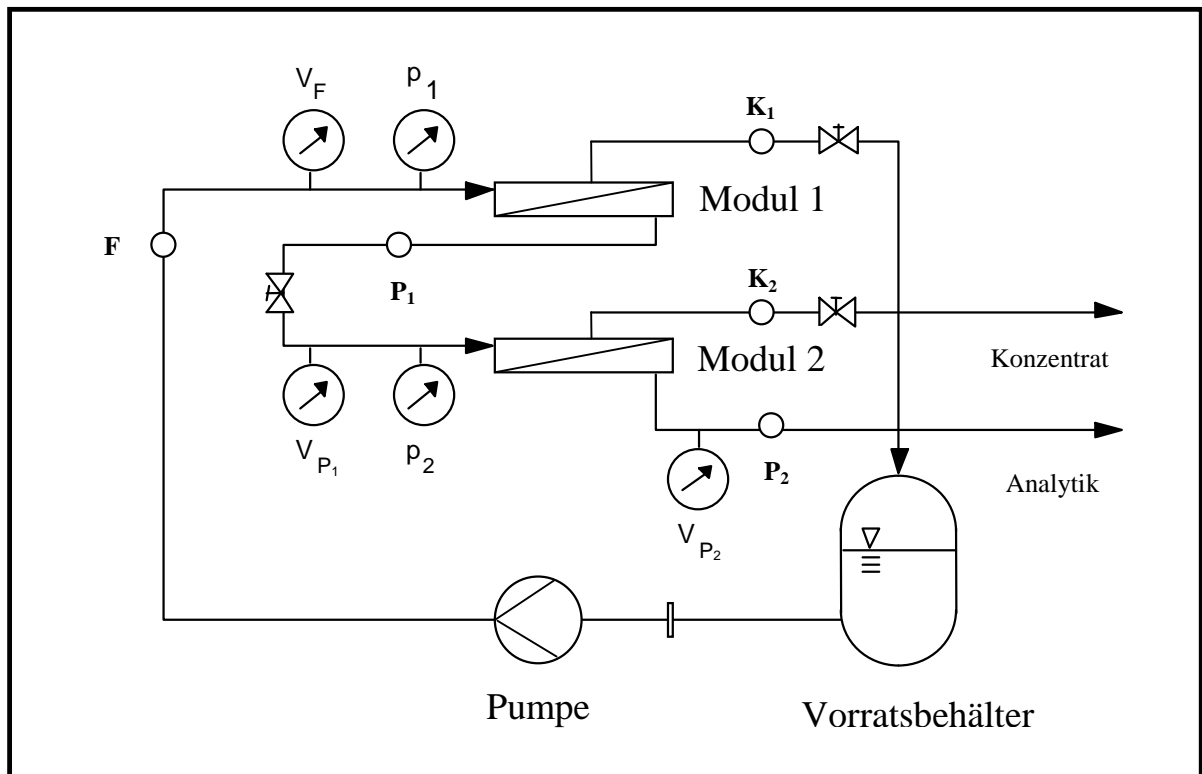
Aufgrund dieser Ergebnisse mußte nach einer anderen Reinigungschemikalie gesucht werden. In Vorversuchen stellte sich dabei Wasserstoffperoxid als am besten geeignet heraus. Die Resultate dieser Versuche sind in Kap. 6.1.3 bei der 2-stufigen Versuchsanlage aufgeführt.

6.1.3 2-stufige Laboranlage

In Kap. 6.1.2 hatte sich gezeigt, daß eine 1-stufige CFMF den Anforderungen der Praxis hinsichtlich einer ausreichenden Standzeit nicht gewachsen war. Daher wurde das Konzept der Anlage um eine Vorfiltrationsstufe mit einer größeren Porenweite ($0.8 \mu\text{m}$) erweitert. Die Eigenschaften und die Grenzen einer derartigen Reihenschaltung von verschiedenen Membrantypen sollten im Dauerversuch ermittelt werden.

6.1.3.1 Versuchsanlage

Das Fließbild der Versuchsanlage für Filtrationsversuche im halbtechnischen Maßstab ist in Abb. 32 zu sehen.



- ⊙ Meßstelle ($V \equiv$ Durchfluß (V_F Feed ; V_P Permeat) / $p \equiv$ Druck)
- Probenahmestelle ($F \equiv$ Feed / P_1 bzw. $P_2 \equiv$ Permeat / K_1 bzw. $K_2 \equiv$ Konzentrat)
- ⊗ Drossel (Konzentrat)

Abb. 32: Fließbild der 2-stufigen Filtrationskaskade (Laborversuchsstand)

Die Bestimmung von Volumenströmen wurde an drei Stellen des Flüssigkeitskreislaufs vorgenommen (Meßpunkte V_F ; V_{P1} sowie V_{P2}). Während der Permeat 2- Volumenstrom (V_{P2})

aufgrund des geringeren Durchsatzes nur mittels einer gravimetrischen Messung bestimmt werden konnte, konnten sowohl der Feed- (V_F) als auch der Permeat 1- (V_{P1})-Volumenstrom direkt durch Rotameter quantifiziert werden. Die Messung der Volumenströme bzw. des Druckes erfolgte mit den in Anhang A6 beschriebenen Meßgeräten.

6.1.3.2 Auswahl der Vorfiltrationsstufe

Als Vorfiltrationsstufen standen zwei verschiedene Modultypen zur Auswahl: ein Keramikmodul (Kerafil 100) sowie eine Celluloseacetat-Membran. Eine ausführliche Beschreibung dieser Module ist unter Kap. 6.1.2.2 in Tabelle 4 zu finden. Wie bereits oben angeführt, zeigte das Keramikmodul bei niedrigeren Volumenströmen innerhalb derart kurzer Zeit (Versuchszeit < 2h) eine Verblockung, daß von weiteren Tests abgesehen wurde. Für alle weiteren Versuche der 2-stufigen Anlage wurde nunmehr das 0.8 μm -Modul Easyflow eingesetzt. Dieses zeigte, wie auch in den nächsten Abbildungen zu erkennen ist, in der Reihenschaltung mit dem 0.45 μm -Modul eine ausreichende Langzeitstabilität der Volumenströme.

6.1.3.3 Eigenschaften im Langzeitversuch

Bei den Testreihen der 1-stufigen Versuchsanlage wurde ein Feed-Volumenstrom von 5.4 L/h als günstig für die Langzeiteigenschaften der 0.45 μm -Membran festgestellt. Um nun die Ergebnisse auf die 2-stufige Anlage übertragen zu können, wurde in einer ersten Versuchsreihe der aus dem 1. Modul austretende Permeat-Volumenstrom durch entsprechendes Nachregeln der Drossel D1 konstant auf 5.4 L/h eingeregelt. In Abb. 33 ist der Verlauf der entsprechenden Variablen zu erkennen. Zur besseren Gegenüberstellung der beiden Membrantypen sind die abgebildeten Volumenströme auf die Membranfläche bezogen. Auch bei der Reihenschaltung sinkt der Permeatstrom innerhalb von 25 h rasch ab auf einen Endwert (für die Dauer dieses Versuches) von ca. 35-40 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$. Hierbei zeigte sich jedoch, daß ein permanentes Nachregeln der Drossel D1 erforderlich war, um den im vorhergehenden Kapitel als günstig bestimmten „Soll-Wert“ von 5.4 L/h aufrechtzuerhalten. Als nach ca. 50 h Versuchsdauer ein weiteres Nachregeln der Drossel technisch nicht mehr möglich war, sank entsprechend auch der Permeatfluß der 0.45 μm -Modulstufe auf den Wert 0 ab. Daraus folgt, daß der stationäre Endwert (Plateau) der 1. Filtrationsstufe unter dem für die 2. Stufe erforderlichen Feedstrom von 5.4 L/h lag. Nach Unterschreiten dieses Wertes konnte auch nicht mehr von günstigen CFMF-Bedingungen (für die 2. Stufe) ausgegangen werden.

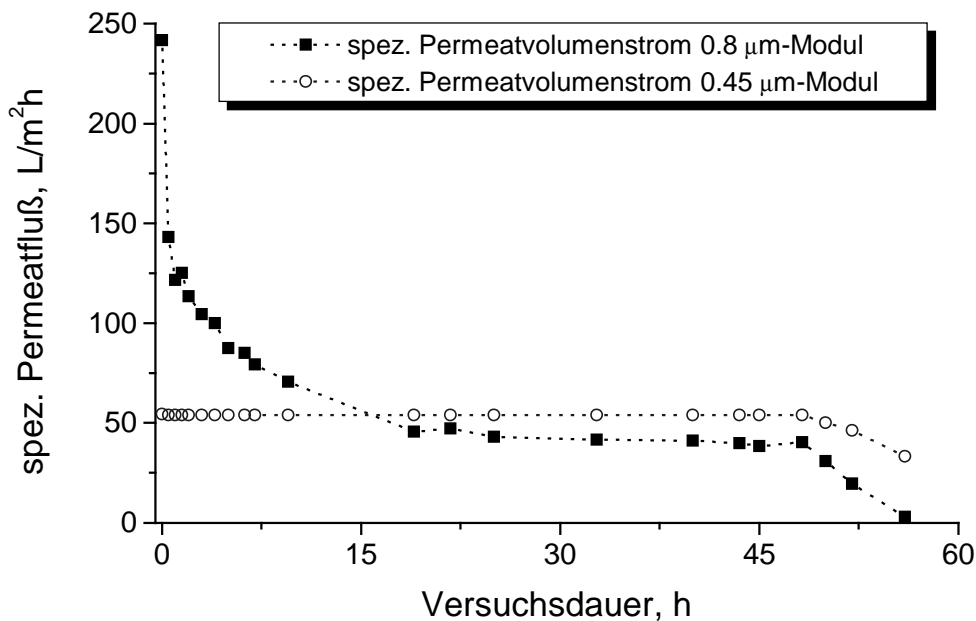


Abb. 33: Volumenstromverlauf der 2-stufigen Anlage mit permanenter Feed-2-Nachregelung ohne Membranreinigung; (Probe Deponiesickerwasser)

Zur Lösung des Problems wurde eine (zunächst bei dem Laborversuchsstand manuelle) Reinigungsprozedur eingeführt. Dazu wurde nach etwa 24 h Versuchsdauer das 0.8 µm-Modul gegen ein (jeweils bereits gereinigtes) Modul ausgetauscht. Dann wurde das Modul manuell (permeatseitig) mit dem 2fachen des Totvolumens durchspült. Sowohl für Deponiesickerwasser- als auch für Kläranlagenvorfluter-Bedingungen hat sich konz. Wasserstoffperoxid als sehr gut geeignetes Reinigungs-Agens herausgestellt. Diese Chemikalie ist vergleichsweise billig und läßt sich problemlos in den in CFMF-Anlagen üblichen Mengen in die aquatische Umwelt freisetzen. Als weiterer günstiger Effekt bei der Reinigung der Membranoberflächen stellte sich die heftige Gasblasenentwicklung heraus, die bei der Oxidation von organischen Substanzen in der Deckschicht durch das starke Oxidationsmittel H₂O₂ zu Kohlendioxidgas entstanden. Daraus resultierte eine Flotationswirkung, so daß die Schmutzpartikel besser von der Membran gelöst werden konnten und ein Wiederanhaften weitestgehend verhindert werden konnte. Der Reinigungserfolg war auch makroskopisch erkennbar. Nach 24 h-Dauerversuch mit Deponiesickerwasser waren die Membranen tiefbraun gefärbt und an der Oberfläche waren Feststoffpartikel erkennbar. Bereits nach 15-minütiger Einwirkung von Wasserstoffperoxid und entsprechendem Durchspülen des Modules war die Oberfläche nunmehr gelblich gefärbt und keine Partikel mehr vorhanden. Das Ausmaß der Reinigungswirkung konnte mittels REM-Aufnahmen dokumentiert werden

(siehe Anhang A6). Dort sind jeweils mit Deponiesickerwasser bzw. Kläranlagenvorfluter gebildete Deckschichten durch die Reinigung bis auf kleine, anhaftende Partikel, nahezu völlig aufgelöst worden (Aufnahme Abb. A-11). In der Aufnahme Abb. A-10 wird weiterhin sichtbar, daß offenbar im 0.45 µm-Modul nicht durchströmte Totzonen vorhanden sind, in denen auch kein ganzflächiger Austrag der Deckschicht erfolgen kann (rechter Bildrand).

Die Auswirkungen dieser manuellen Reinigungsprozedur auf den Verlauf der Permeatvolumenströme sind in Abb. 34 aufgeführt.

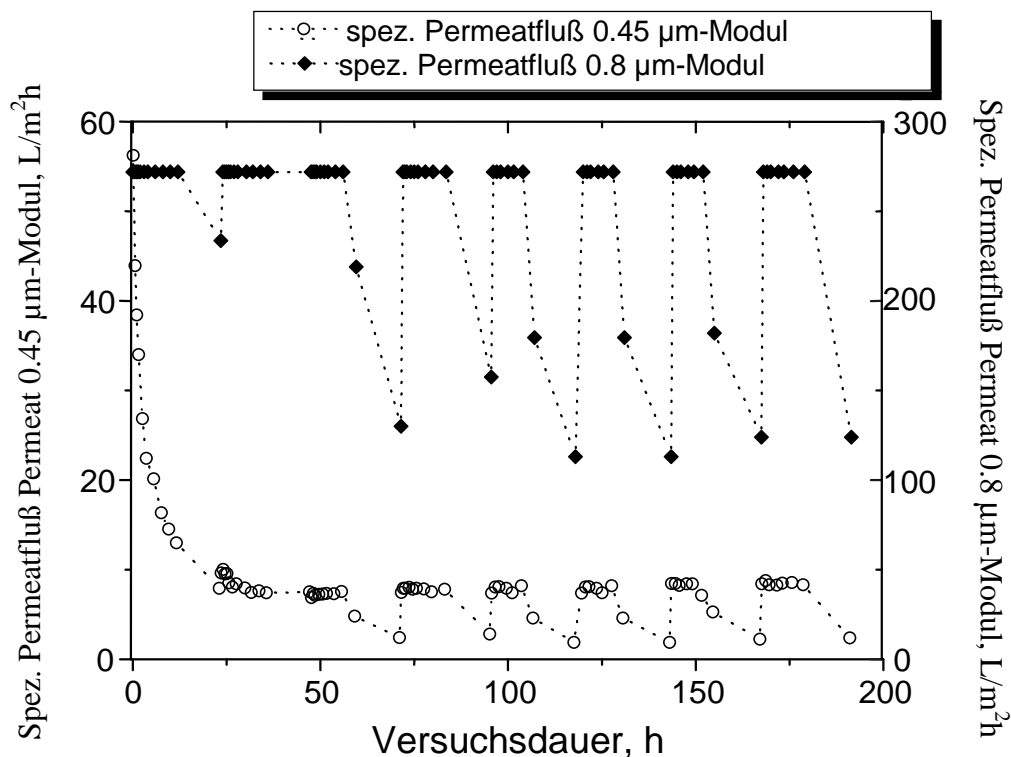


Abb. 34: Spezifische Permeatflüsse der 2-stufigen Anlage mit manueller Reinigungsprozedur (Probe Deponiesickerwasser)

Nachdem der Verlauf der Volumenströme nach Einführung des Reinigungsschrittes in der 2-stufigen Anlage dargestellt wurde, sollen im folgenden die zeitlichen Verläufe der analytischen Parameter DOC bzw. das Rückhaltevermögen R_{436} dargestellt werden. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Fragestellung, ob bei der Rückhaltung des jeweiligen Parameters der Kaskade ein stationärer Endwert (Plateau) feststellbar ist. Das Regenerierungsverfahren sollte ebenfalls optimiert werden, so daß eine längere Standzeit der Membranen möglich wird. Weiterhin sollte ein Vergleich dieser Daten mit denen der 1-stufigen Anlage durchgeführt werden. In Abb. 35 ist die DOC-Rückhaltung (Differenz DOC-

Massenkonzentration Probe – DOC-Massenkonzentration Permeat 2. Stufe) abgebildet. Innerhalb der ersten 30h Versuchsdauer kommt es zu einem leichten Anstieg der Rückhaltung, die sich dann im gleichen Bereich wie bei der 1-stufigen Anlage auf ca. 20% einzupendelt. Die schwarzen Pfeile symbolisieren einen manuellen Regenerierungs-Schritt (Auswechseln der gebrauchten Membran gegen eine unbenutzte Membran sowie anschließende Reinigung). Deutlich erkennbar ist die positive Auswirkung auf den Deckschicht-Abtrag: Sprunghaft sinkt jeweils die DOC-Rückhaltung, um dann langsam wieder anzusteigen. Der Rückgang fiel bei 72h etwas stärker aus, was auf eine verbesserte Spültechnik in diesem Versuch zurückzuführen ist. Bei ca. 70 h Versuchsdauer erfolgte ein stärkerer Anstieg der Rückhaltung am Ende eines „Betriebszyklus“, bevor dann das Modul zum Reinigen entnommen wurde. Dies ist auf eine Abnahme des Feed-Volumenstroms des 2. Moduls zurückzuführen, aus der eine geringere Überströmgeschwindigkeit in der 2. Stufe resultiert.

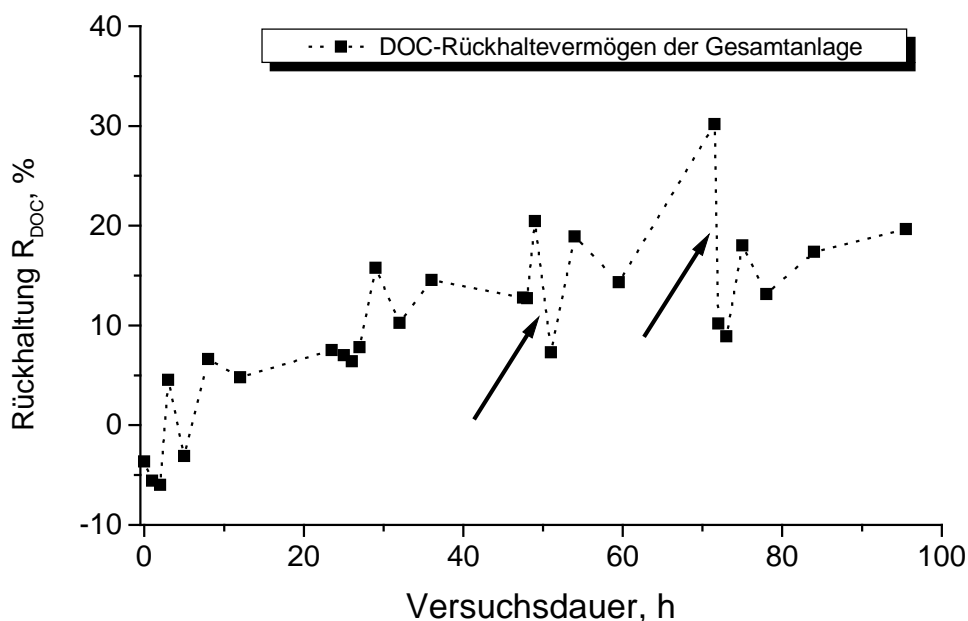


Abb. 35: Verlauf der DOC-Gesamtrückhaltung bei der 2-stufigen Filtrationsanlage
(Probe Deponiesickerwasser; ; \longrightarrow \equiv Einbau gereinigte Membran)

Diese Abnahme der Überströmgeschwindigkeit führte zu einem verstärktem Deckschicht-Wachstum im 0.45 μm -Modul, was sich in einer höheren DOC-Rückhaltung in Abb. 35 ausdrückt. Deutlicher sichtbar werden diese Effekte bei der Bestimmung der Gelbfärbung, die in Abb. 36 dargestellt ist. Wie bereits in Abb. 35 symbolisieren die schwarzen Pfeile hier den Ausbau der 1. Membranstufe und die Reinigung. Die analytische Variable SAK wird durch

das Deckschichtwachstum erwartungsgemäß sehr ausgeprägt beeinflusst. Der Einbau gereinigter Membranen (und damit dünnerer bzw. zerklüfteter Deckschichten) wird durch ein starkes Absinken der Rückhaltung deutlich angezeigt.

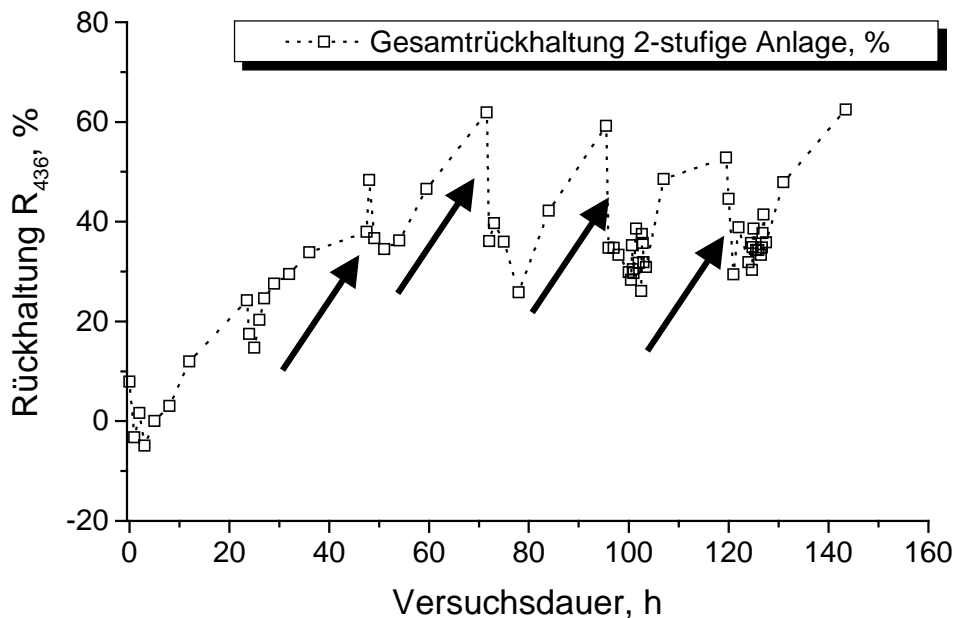


Abb. 36: Verlauf des Parameters Gelbfärbung bzw. Rückhaltevermögen R_{436}
(Probe Deponiesickerwasser; \longrightarrow \equiv Einbau gereinigte Membran)

Bei diesem Versuch wurde auch parallel die Rückhaltung bei $\lambda = 254$ nm bestimmt (Daten nicht aufgeführt), dabei war das gleiche Verhalten zu verzeichnen. Die Größenordnung der Rückhaltung von 20 bis 40% ist jedoch geringer als bei der 1-stufigen Anlage, bei der der stationäre Wert von R_{436} bei ca. 65% lag. Dieser Unterschied unterstreicht nochmals den positiven Effekt der Reinigung.

Das Rückhaltevermögen der 2-stufigen Anlage wurde auch für Ionen über den Summenparameter elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Dabei wurde eine Rückhaltung im Bereich von 0 bis 3% festgestellt, sodaß bezüglich dieses analytischen Parameters auch bei längeren Standzeiten der Membran keine signifikante Veränderung der Meßdaten zu erwarten sind.

6.1.3.4 Stoßbelastungsversuche

Wie bereits bei der 1-stufigen Filtrationsanlage in Kapitel 6.1.2.3 ausgeführt, muß bei einem kontinuierlichen Probenaufarbeitungsmodul die rasche und möglichst unveränderte Passage von Konzentrationsspitzen gewährleistet sein. Bei den folgenden Versuchsreihen war das Ziel, die Eignung der 2-stufigen Filtration für derartige Einsatzzwecke zu testen.

In zwei getrennten Versuchsreihen wurde die Membranpassage von Phenol bzw. Nitrat als Tracersubstanzen untersucht. Zum Aufbau einer Deckschicht diente hier Deponiesickerwasser, das zunächst 4.5 h lang durch die Anlage gepumpt wurde. Anschließend wurde sofort in einen Vorlagebehälter mit entsprechend dotiertem Sickerwasser umgeschaltet und 2h lang gefördert. Anschließend wurde wieder auf unverändertes Sickerwasser umgeschaltet. Das Resultat dieses Versuch ist in Abb. 37 zu sehen.

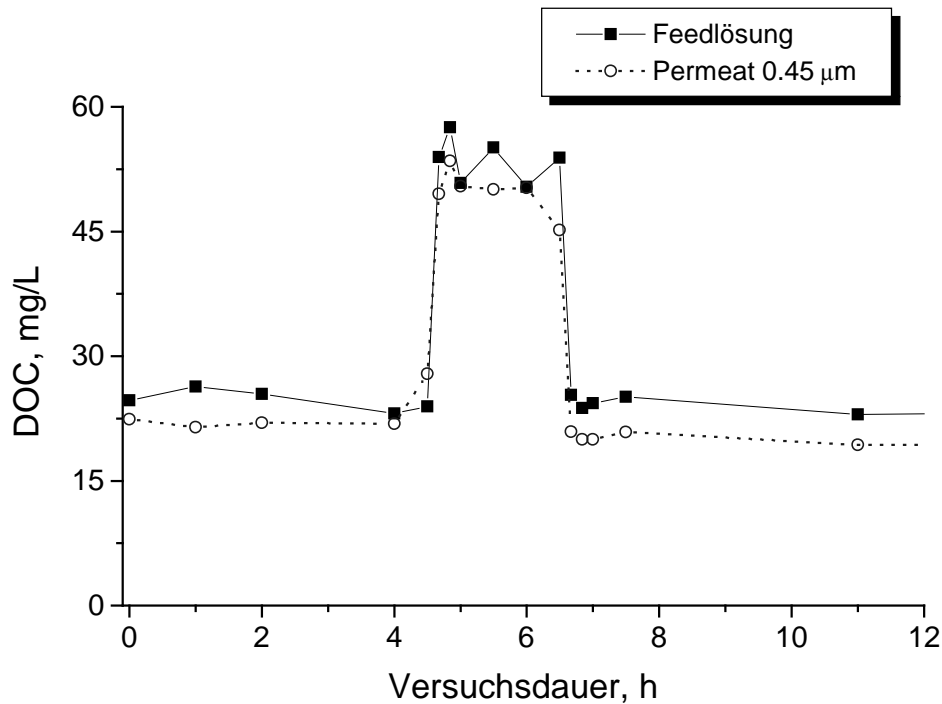


Abb. 37: Verlauf des Parameters DOC bei sprungartiger Änderung der Phenolkonzentration in der Feedlösung

Es zeigte sich, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit der Versuchsanordnung bzw. Probenahmefrequenz keine Verzögerung in der Ansprechzeit auf das Phenol (im Vergleich zur 1-stufigen Versuchsanordnung) festzustellen war. Der Verlauf der Phenolkonzentration im Permeat 2 folgt nahezu deckungsgleich dem Verlauf der Feedkonzentration, die Schwankungsbreite während der Konzentrationsspitze wurde zu $\pm 5\%$ bestimmt. Der Unterschied bezüglich der absoluten Konzentrationen zwischen Feedlösung und Permeat ist auf Adsorptionseffekte an der Membranoberfläche zurückzuführen. Zur Absicherung des Ergebnisses dieses Versuches wurde als zweite analytische Bestimmungsmethode für das Phenol der SAK bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ herangezogen. In Abb. 38 ist zu erkennen, daß wie bereits im vorhergehenden Versuch der Konzentrationssprung auch in der 2-stufigen Membranfiltration nicht analysenrelevant verzögert wird.

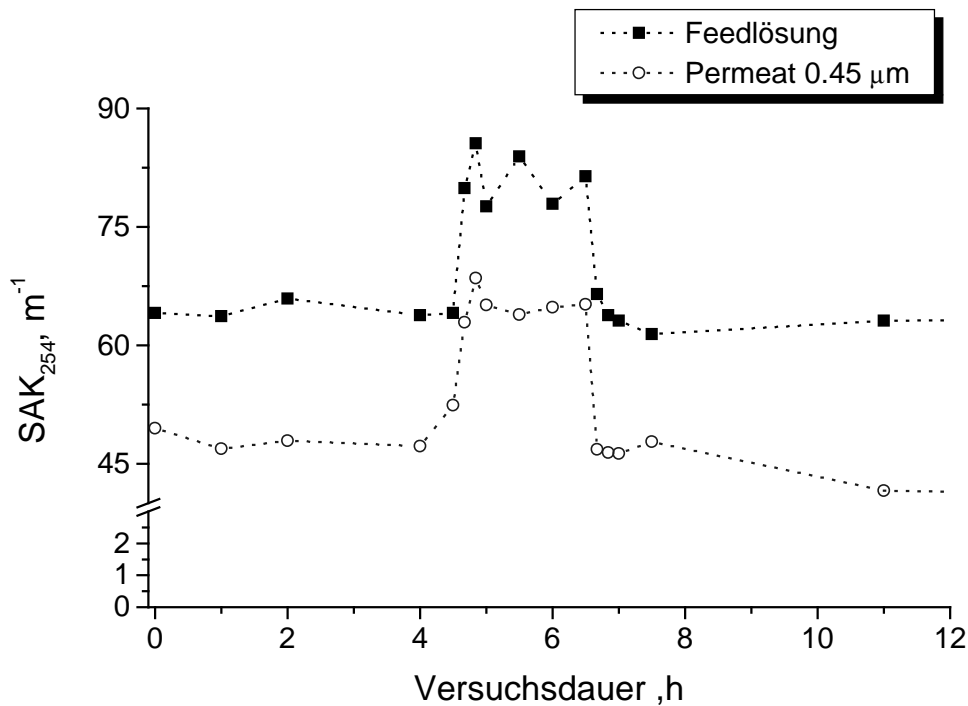


Abb. 38: Verlauf des Parameters SAK_{254} bei sprungartiger Änderung der Phenolkonzentration in der Feedlösung

Das gleiche Ergebnis konnte bei Zugabe einer erhöhten Salzkonzentration festgestellt werden (Daten nicht aufgeführt).

Damit konnte für die für den Test der Laborversuchsanlagen relevanten Zielanalyte (Phenol; Nitrat) davon ausgegangen werden, daß bei einem Einsatz der Meßapparatur vor Ort plötzlich auftretende Konzentrationsspitzen (z.B. durch einen Störfall) auch bei der 2-stufigen Filtration keine meßrelevanten Probleme hinsichtlich einer Verzögerung im Aufbereitungsschritt zu erwarten waren.

6.1.4 Aufbau eines Filtrationsmoduls mit periodischer Rückspülung

In den vorhergehenden Kapiteln wurden verschiedene Membranen hinsichtlich ihrer Eignung für eine kontinuierliche Probenaufbereitung mittels CFMF unter Laborbedingungen getestet. Nach Auswahl entsprechend für den Dauerbetrieb geeigneter Membranen sollten im folgenden die Ergebnisse vor Ort an einem Modellstandort überprüft werden. Als Modellstandort wurde der Gesamtablauf eines kommunalen Klärwerks ausgewählt (Bezeichnung KW-1). Dieses Klärwerk reinigt die Abwässer einer Großstadt mit ca. 350000 Einwohnern mit einer täglich im Durchschnitt anfallenden Abwassermenge von 150000 m³/Tag. Die Versuchsanlage wurde in einem klimatisierten Laborcontainer am Gesamtablauf installiert (sog. vor-Ort-Prototyp). Der Abwasser-Volumenstrom an dieser Stelle liegt im Bereich zwischen 0.9 m³/s und 4 m³/s (sog. Schüttung). Der Anteil filterbarer Feststoffe lag je nach Witterung/Anlagenzustand zwischen 10 und 20 mg/L.

Nachdem im Laborbetrieb standardisierte Matrices eingesetzt wurden, sollte nun u.a. auch das Verhalten bei schwankenden Matrix-Zusammensetzungen getestet werden. Weiterhin sollte die Versuchsdauer soweit ausgedehnt werden, daß Aussagen über einen möglichen späteren Praxiseinsatz abgeleitet werden können (u.a. Kosten, Personaleinsatz). Die Robustheit der eingesetzten Pumpen; Magnetventile sowie der Membranen sollte charakterisiert werden. Dabei auftretende technische Schwierigkeiten sollten identifiziert und, soweit möglich, im laufenden Betrieb beseitigt werden.

6.1.4.1 Versuchsanlage

Bei der konstruktiven Gestaltung des Modules waren folgende Aspekte von Bedeutung:

(1) Festlegung der Materialien für Rohrleitungen

Das zu fördernde Medium war geklärtes und aufbereitetes Abwasser. Aufgrund des Nährstoffgehaltes und der enthaltenen Bakterien war mit erheblicher Biofilmbildung im Flüssigkeitskreislauf zu rechnen. Um Verstopfungen besser lokalisieren zu können, wurden trotz der Gefahr des (lichtinduzierten) Bakterienbewuchses transparente Verbindungsschläuche gewählt. Diese waren zunächst aus PVC, später aus Silikon-Material, das auch bei niedrigen Umgebungstemperaturen günstigere mechanische Eigenschaften aufwies.

(2) Robuste Pumpenmechanik

Für die Förderung der Probe sowie die Förderung des Reinigungsmittels Wasserstoffperoxid waren zwei Pumpen erforderlich. Der Pumpenkopf mußte daher aus korrosionsfestem Material sein. Da die Probe häufig auch gröbere Bestandteile enthielt, sollte die Strömungsführung im Pumpenkopf so gestaltet sein, daß die Gefahr einer Verstopfung möglichst gering war. Weiterhin sollten die mechanischen Teile einfach demontierbar sein.

(3) Design der Aufbau- und Verbindungstechnik

Zum leichten Auswechseln der Membranen bzw. sonstigen Wartungsarbeiten wurden die Verbindungen aller Flüssigkeitskreisläufe über leicht lösbare Steckkupplungen gestaltet.

(4) Anforderungen durch die Standortverhältnisse

Die Ansaugung der Probe wurde in einem Kanal angebracht, in dem in Abhängigkeit von der Schüttung des Klärwerks starke Schwankungen des Wasserspiegels zu verzeichnen waren. Weiterhin war zu verhindern, daß sehr grobe Partikel (z.B. Grünalgen) angesaugt werden. Daher wurde am Ansaugtrichter eine Vorfiltration mittels eines Drahtnetzes durchgeführt.

(5) Automatisierungstechnik

Die Anlage sollte im vollautomatischen Betrieb laufen. Gegebenenfalls sollte prinzipiell die Möglichkeit bestehen, über elektronische Steuerleitungen z.B. von einer Steuerwarte aus, Einfluß zu nehmen. Aufgrund des in Kläranlagen dieser Größe vorherrschenden gerätetechnischen Standards wurde daher als Steuersystem eine sog. SPS-Steuerung ausgewählt.

In Abb. 39 ist der Flüssigkeitskreislauf der vor-Ort-Anlage abgebildet, die jeweiligen Pfeile geben die Strömungsrichtung an. Die Anlage teilt sich auf in 2 Haupt-Flüssigkeitskreisläufe (symbolisiert durch die gestrichelte Trennlinie). Der eine Teil befindet sich jeweils im **Filtrationsmodus** (Probenaufbereitung), der andere im **Reinigungsmodus**. Der Reinigungsschritt umfaßt kurzzeitige Spülschritte mit Wasserstoffperoxid, längere Pausen sowie kurz vor Umschalten auf Filtrationsmodus noch ein Spülschritt zum Entfernen der Reinigungsmittelreste. Das Reinigungsmittel wird dabei durch die Pumpe P2 von hinten (permeatseitig) durch die Module gepumpt. Die Magnetventile sind dabei so geschaltet, daß die Lösung anschließend in den Abfall gefördert wird.

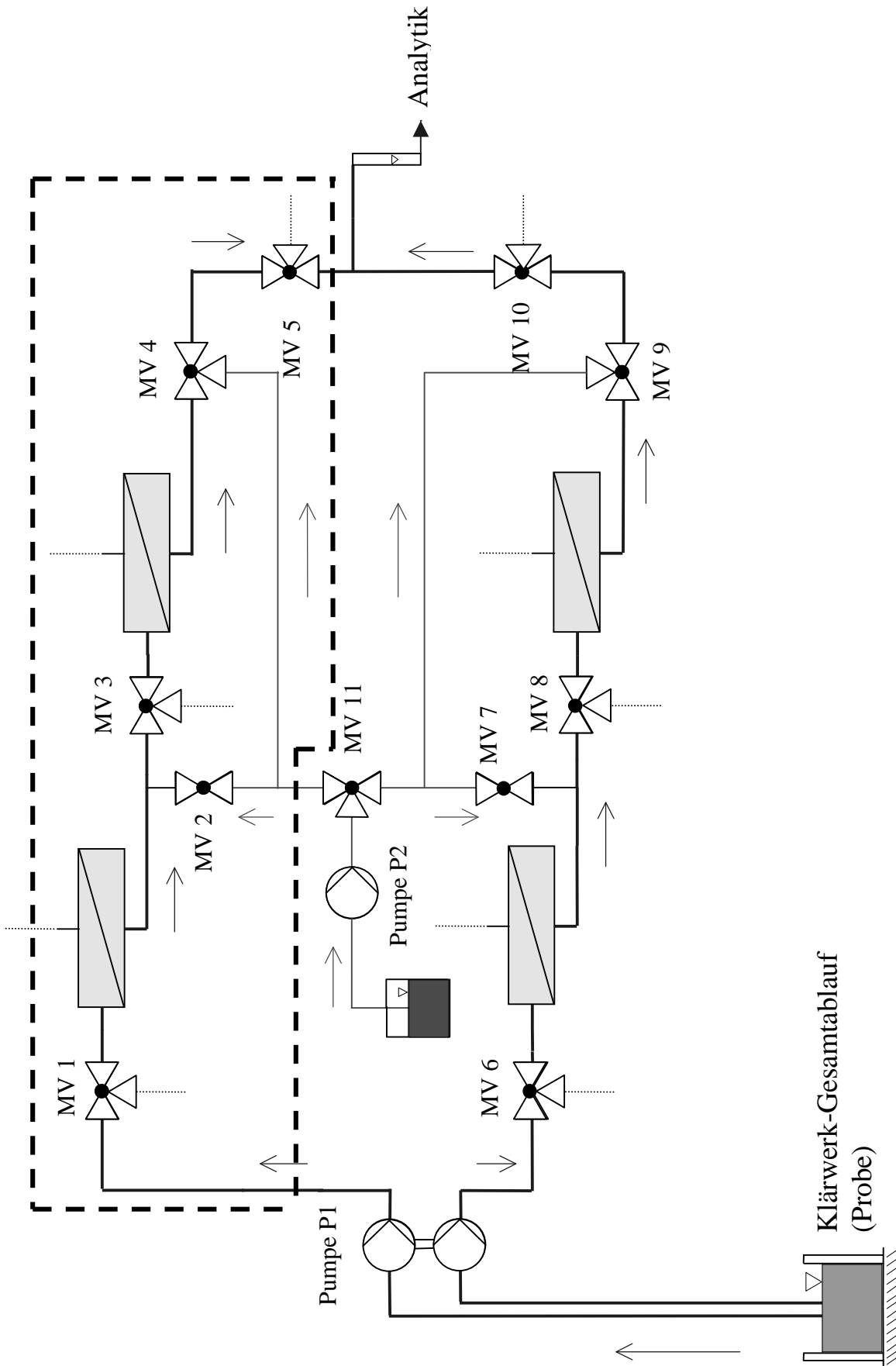


Abb. 39: Fließbild des vor-Ort-Prototyps der Membrananlage

Pumpe P1 dient zum Ansaugen und Fördern der Probe durch die Anlage. Um Platz bzw. auch Regelungsaufwand zu sparen, wurde eine Doppelkopf-Pumpe ausgewählt, die auch die Probe in den Anlagenteil fördert (und dort in den Abfall), der sich gerade im Reinigungszyklus befindet. Das hat weiterhin den Vorteil, daß alle mit Probe in Kontakt gekommenen Leitungen permanent durchspült werden, was die Foulinggefahr verringert.

Als Membranen wurden für die 1. Filtrationsstufe die Easyflow-Membran mit einer Trenngrenze von 0.8 µm (Herst. Sartorius, Göttingen, FRG) gewählt, für die 2. Filtrationsstufe die Sartocon-Membran mit einer Trenngrenze von 0.45 µm (Herst. Sartorius, Göttingen, FRG).

Die Probenahme erfolgte diskontinuierlich an den entsprechenden Entnahmestellen, die Messung erfolgte über die Bestimmung der Volumina pro Zeiteinheit.

Eine Momentaufnahme der Anlagensteuerung sieht aus wie folgt:

Weg der Probe:

Kanal → Pumpe P1 → MV1 (Stellung → Abfall) bzw. MV6 → 1. Modulstufe (0.8 µm) → → MV8 → 2. Modulstufe (0.45 µm) → MV9 → MV10 → Analytik

Weg des Reinigungsmittels

Pumpe P2 → MV11 → Aufteilung in 2 Teilströme durch MV4 und MV2, jeweils permeatseitige Spülung der Module → gebrauchte Spüllösung in den Abfall

6.1.4.2 Ergebnisse der Praxisversuche im Klärwerk

In verschiedenen Versuchen sollten folgende Einflußgrößen auf das Filtrationsergebnis der CFMF-Anlage charakterisiert werden:

- Intervalldauer des Filtrations- bzw. Reinigungszyklus;
- Anzahl der erforderlichen Drosselungsvorgänge, um einen (vorher definierten) Mindest-Permeat-Volumenstrom aufrechtzuerhalten (d.h. manuelles Verengen mittels Stellschrauben der flexiblen Schläuche) sowie
- Konzentration des Reinigungsmittels.

Hinsichtlich der zu erwartenden Permeat-(Produkt)-Volumenströme wurde als untere noch akzeptable Grenze der Wert 1.0 L/h Permeat (0.45 µm-Sartocon-Modul) festgesetzt. Dieser Wert wird von der derzeit in diesem Klärwerk installierten Ultrafiltrations-Anlage geliefert.

Zunächst wurden Versuchsreihen ohne Vorfiltrationsstufe (0.8 µm) durchgeführt. Dabei sollte die Notwendigkeit einer 2-stufigen Filtration demonstriert werden und Aussagen abgeleitet

werden hinsichtlich der Standfestigkeit der Membranen gegenüber den dortigen Probenverhältnissen (Partikel; Mikrobiologie).

Zu diesem Zweck wurde ein fabrikneues 0.45 μm -Sartocon-Modul mit einem Feed-Volumenstrom von 6 L/h Gesamtablauf für eine Dauer von 24h beaufschlagt und der Permeat-Volumenstrom am Anfang und am Ende des Versuchs bestimmt. Anschließend wurde das Modul mit Wasserstoffperoxid (35%ig) manuell gereinigt (Aufgabe des 2fachen Totvolumens des Moduls, anschließende Ruhephase von 24 h).

In Abb. 40 sind die jeweiligen Volumenströme von drei aufeinanderfolgenden Filtrationszyklen (mit jeweils zwischengeschalteter Reinigungsprozedur) abgebildet. Der Permeatvolumenstrom sank bei allen drei Versuchen innerhalb von 30 min unter den operationell definierten Schwellenwert ab und erreichte ein konstantes Niveau bei 0.11 L/h Permeat. Die Membranoberfläche verfärbte sich sehr rasch dunkelbraun mit makroskopisch sichtbaren fadenförmigen Partikeln. Die Reinigung führte wieder zu einer nunmehr schwach gelb gefärbten Membranoberfläche.

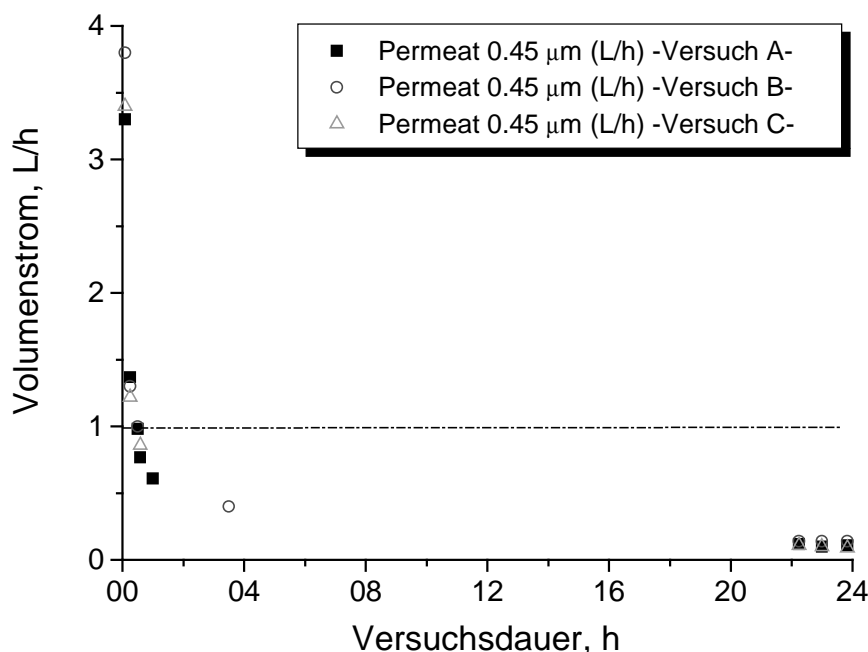


Abb. 40 : Permeatvolumenströme des 0.45 μm -Sartocon-Modules²⁴;

(Probe Klärwerk-Gesamtablauf; Vorversuch ohne 0.8 μm -Vorfiltrationsstufe)

²⁴ Die Angabe der Volumenströme erfolgt nunmehr nicht mehr bezogen auf die Membranfläche, da hier nicht mehr Membranen gegeneinander verglichen werden. Die in Abb. 38 abgebildeten Versuchsdaten stammen aus drei an aufeinanderfolgenden Tagen vorgenommenen Parallelversuchen.

Auch die Permeatfluxe des 2. bzw. 3. Versuches erreichten wieder das Niveau des neuen Modules. Da der Endwert von nur 110 mL/h unter dem definiertem Limit liegt, reicht eine Membranstufe offenbar nicht aus, um einen kontinuierlichen Filtrationsbetrieb im Klärwerk über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten.

Aus Abb. 40 geht unmittelbar die Notwendigkeit einer Vorfiltration, wie sie in dem Anlagenschema in Abb. 39 vorgeschlagen wurde, hervor. Daher wurde in den folgenden Versuchen das in Abb. 39 vorgeschlagene Anlagen-Konzept eingesetzt. Zunächst wurde eine vergleichsweise kurze Filtrationsdauer von 30 min eingehend untersucht, um das Deckschichtwachstum zu begrenzen. Dabei wurde auch der Reinigungsvorgang optimiert (Dauer Spülvorgang H_2O_2 , Dauer der Ruhephase ohne jeden Pumpvorgang, Dauer der Spülphase mit Probe zum Entfernen von H_2O_2). Das gesamte Totvolumen der Anlage wurde zu 18 mL/Filtrationskreislauf bestimmt, wobei die Module den größten Anteil am Totvolumen einnahmen (0.8 μm -Modul 10 mL bzw. 0.45 μm -Modul 1.1 mL). Die Spülzeit mit Wasserstoffperoxid wurde unter Berücksichtigung dieses Totvolumens auf je 5 Sekunden (\equiv 21 mL H_2O_2) festgesetzt. Bei diesem Versuch wurde sofort nach dem Umschalten 5 s lang gespült, 15min Reaktionsphase abgewartet und erneut 5 s gespült. Kurz vor dem Umschalten des gereinigten Moduls wieder in den Filtrationsmodus wurde 10 s mit Probe gespült. Weiterhin wurde auf eine (manuelle) Drosselung des Konzentratausgangs während des Versuches verzichtet, um den Einfluß derartiger Drosselvorgänge zu bestimmen (lediglich zu Beginn des Versuches wurde zur Erzielung eines ausreichenden Permeatfluxes entsprechend gedrosselt).

Die Resultate dieser Versuche sind in den Abb. 41 und 42 bzw. im Anhang unter A9 (Abb. A-13 bis A-14) abgebildet.

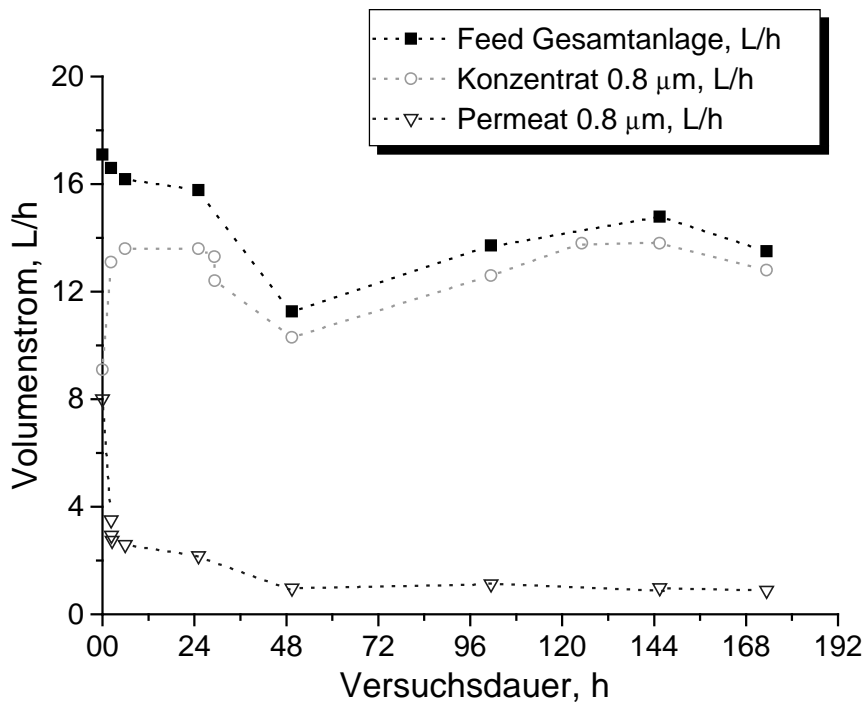


Abb. 41: Verlauf der Volumenströme der 1. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.8 µm)
(-RK-)

Da die Anlage aus zwei parallelen Filtrationskreisläufen besteht, werden im folgenden die Bezeichnungen „Linker Kreislauf **-LK-**“, bzw. „Rechter Kreislauf **-RK-**“, eingeführt. Vergleicht man die in Abb. 41 bzw. A-13 abgebildeten Volumenströme, so fällt zum einen der starke Abfall des Permeatvolumenstroms der 1. Filtrationsstufe auf sowie in Abb. 41 der starke Abfall des Feed- bzw. Konzentratvolumenstroms zwischen 36h und 48 h Versuchsdauer. Letzterer dürfte sich auf eine temporäre Verstopfungserscheinung in diesem Flüssigkeitskreislauf zurückführen lassen.

Allgemein zeigt sich, daß bereits binnen 2 Stunden der Permeatvolumenstrom sehr rasch auf unter 3 L/h absinkt, um sich dann nach 48 h einem stationärem Wert von 1.2 L/h anzunähern. Diese niedrigen Permeat-0.8µm-Fluxwerte führen natürlich in der zweiten Membranstufe ebenfalls zu sehr niedrigen Permeat (0.45 µm)-Volumenströmen und damit zu einer nicht akzeptablen Probenmenge.

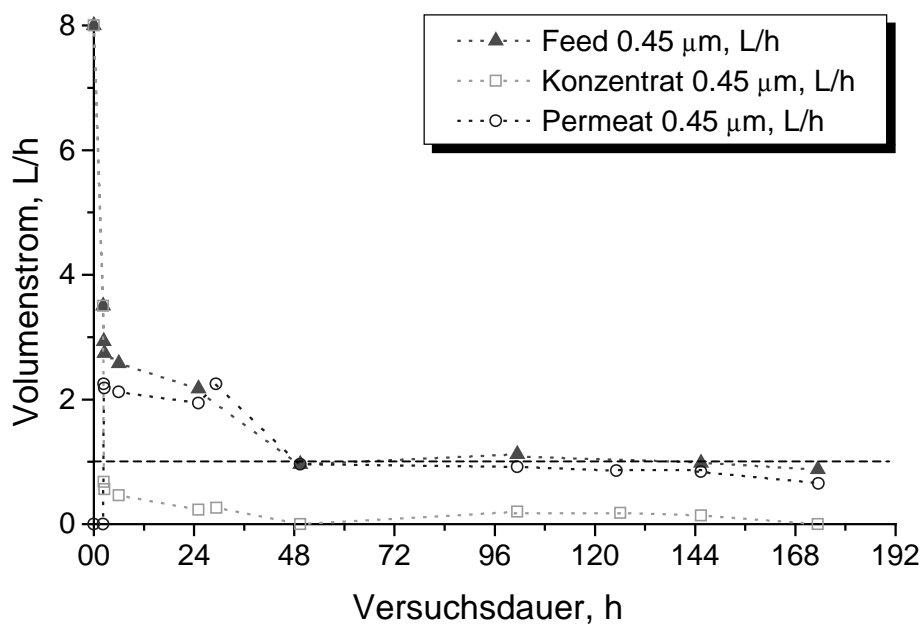


Abb. 42: Verlauf der Volumenströme der 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 µm)

(-RK-)

Aufgrund dieser unbefriedigenden Permeatwerte wurde in den darauffolgenden Dauerversuchen die Anzahl der (manuellen) Drosselvorgänge am Konzentratausgang (0.8 µm-Modul bzw. 0.45 µm-Modul) erhöht. Diese Einstellungsänderungen sind jeweils durch schwarze Pfeile angezeigt. Aufgrund der vielen Datenpunkte zu Beginn der Versuches sind die ersten 32 Stunden jeweils in einem gesonderten Graphen (Abb. 43 bzw. Abb. 45) abgebildet. Das Langzeitverhalten ist dann in Abb. 46 bzw. in Abb. 48 über die gesamte Versuchslaufzeit abgebildet.

Nachdem in Abb. 43 bereits zu Beginn der Konzentratstrom des 0.8 µm-Moduls fast auf den Wert Null zurückging (dieser Versuch wurde mit einem bereits in einem vorhergehenden Dauerversuch eingesetzten, aber gereinigten 0.8 µm-Modul begonnen), wurde ein fabrikneues (unbenutztes) Modul eingebaut. Daraufhin wuchs der Konzentrat- bzw. Permeat-

volumenstrom erwartungsgemäß sprunghaft an. Aufgrund rascher Deckschichtbildung²⁵ sinkt der Permeatvolumenstrom rasch auf unter 2 L/h. Eine Drosselung (Pfeil) führt zunächst zu einer kurzzeitigen Verbesserung des Permeatstromes, der aber bald wieder auf ähnliches Niveau absinkt. Trotz der erhöhten Anzahl Drosselungsvorgänge (und eines neuen Modules) geht bei der ersten Filtrationsstufe der 0.8 µm-Permeatvolumenstrom erneut auf (in Hinblick auf einen ausreichenden Feed-Volumenstrom für die 2. Membranstufe) nicht akzeptable Werte unter 1 L/h zurück.

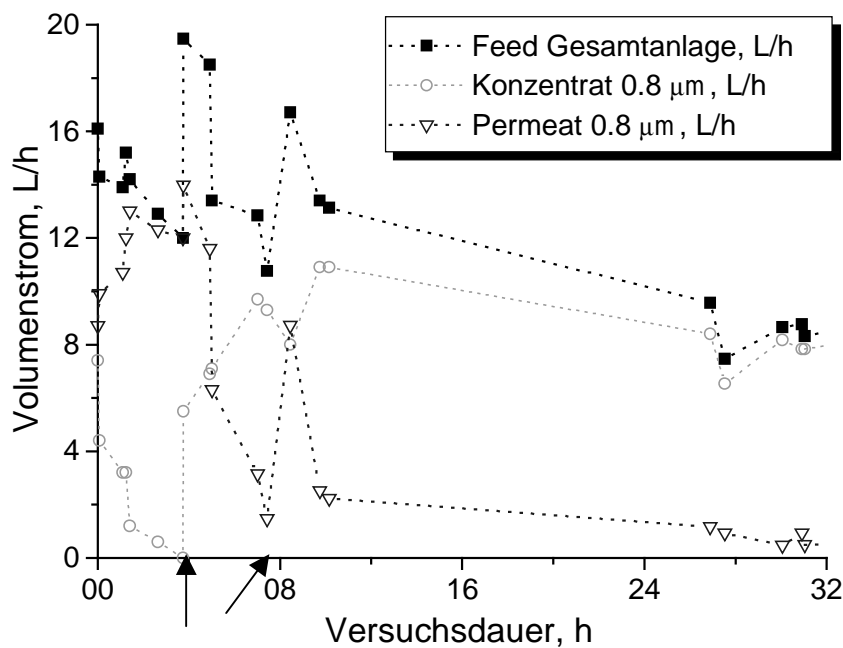


Abb. 43: Verlauf der Volumenströme der 1. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.8 µm);
 Ausschnittsvergrößerung zu Beginn des Versuches: 1. Pfeil ≡ Wechsel 0.8 µm-
 Modul; 2. Pfeil ≡ manuelle Drosselung Konzentratausgang 0.8 µm-Modul

In Abb. 44 ist der Verlauf der Volumenströme dieses Versuches über die gesamte Laufzeit aufgetragen. Zwar bleibt der sehr niedrige Permeatwert über einen längeren Zeitraum (bis etwas über 96h Versuchsdauer) stabil, aber selbst eine erneute manuelle Drosselung nach 96h führt zu keinen verbesserten Permeatwerten. Auffallend ist auch das über den gesamten Zeitraum zu verzeichnende Absinken des Konzentratvolumenstroms, was auf das Ausmaß der Alterung der Membran unter diesen Betriebsbedingungen hinweist.

²⁵ Dieser Versuch wurde in einer sehr niederschlagsarmen Wetterperiode durchgeführt, d.h. der Gesamtablauf hatte einen sehr hohen Feststoffgehalt (15-20 mg/L), der zu einer vergleichsweise rascheren Verblockung führte als bei Regenperioden.

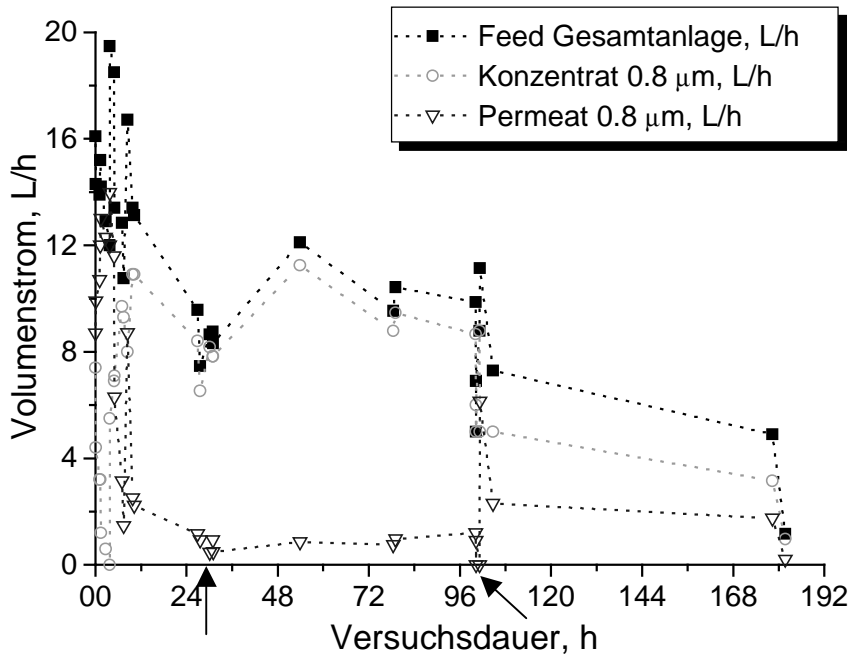


Abb. 44: Verlauf der Volumenströme der 1. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.8 µm);
 Übersicht über gesamte Laufzeit des Versuches;
 → Manuelle Drosselvorgänge am Konzentratausgang 0.8 µm-Modul

In Abb. 45 und Abb. 46 sind die entsprechenden Volumenströme der 2. Filtrationsstufe aufgezeigt.

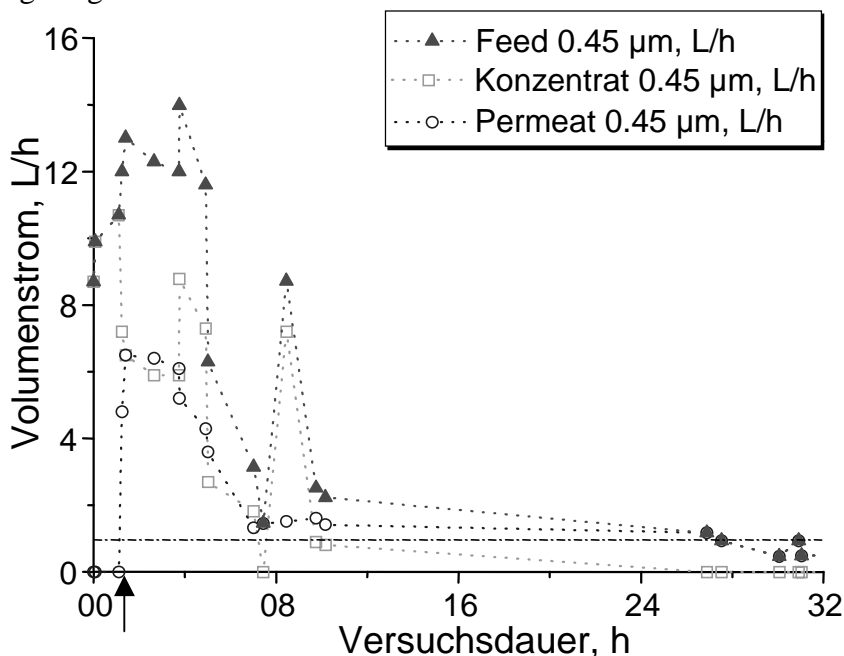


Abb. 45: Verlauf der Volumenströme der 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 µm)
 Ausschnittsvergrößerung zu Beginn des Versuches (→ ≡ s.o.)

Nach kurzer Einlaufzeit der 2-stufigen Anlage, in der vor allem eine Äquilibration der 1. Filtrationsstufe abgewartet werden mußte, wurde die 2. Membranstufe gedrosselt (siehe Abb. 45). Der Permeatvolumenstrom sank daraufhin innerhalb von weniger als 8h auf einen Wert (1.3 L/h) nahe des festgesetzten Grenzwertes von 1 L/h ab. Dies deutet auf die Bildung einer sehr kompakten Deckschicht hin, wofür ein weiteres Indiz geliefert wird durch das Volumenstromverhalten nach 8h Versuchsdauer. Aufgrund eines Anstiegs des Feed-Volumenstroms für die 2. Membranstufe und eines daraus resultierenden sprunghaften Anstiegs z.B. des 0.45 µm-Konzentratvolumenstroms bleibt der Verlauf des Permeats nahezu unbeeinflusst.

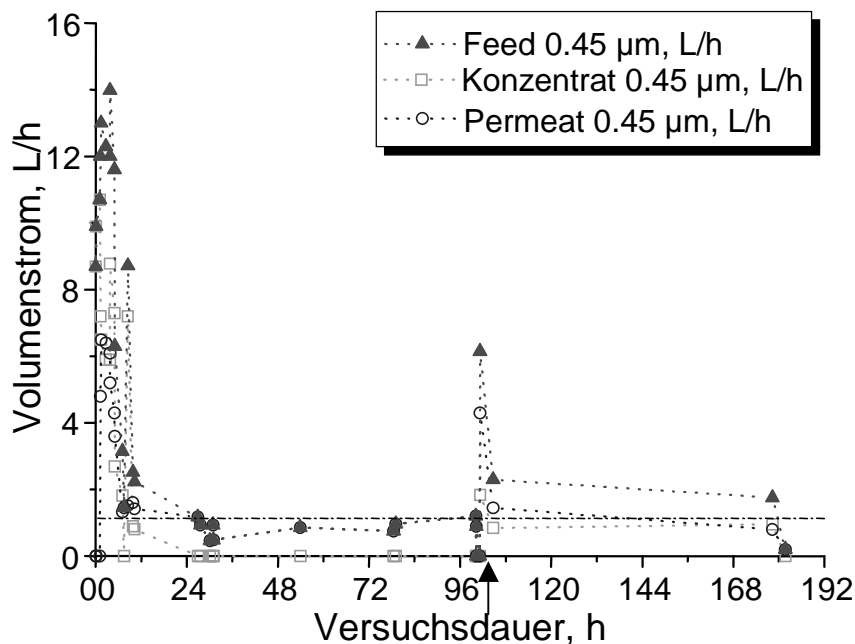


Abb. 46: Verlauf der Volumenströme der 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 µm);
Übersicht über gesamte Laufzeit des Versuches (→ s.o.)

Im weiteren Verlauf dieses Versuches, gezeigt in Abbildung 46, sinkt der Permeatvolumenstrom leicht ab und bleibt bis zur 96. Versuchsstunde im Bereich von ca. 0.8 L/h. Durch einen manuellen Drosselungsvorgang gelingt es zwar nochmals für sehr kurze Zeit (< 8h), eine höhere Permeatausbeute zu erzielen, danach erhält man erneut einen zum ersten Intervall analogen Verlauf. Am Ende des Versuches sinkt der Permeatvolumenstrom auf den Wert Null ab, anschließend wurde dieser Versuch wg. der völligen Verblockung der 2. Stufe abgebrochen.

Die im Anhang A9-2 aufgeführten Ergebnisse des anderen Flüssigkeitskreislaufes zeigen ein unterschiedlicheres Verhalten. So liegt der Endwert des Permeatvolumenstroms am Ende des Versuches über dem festgesetztem Sollwert. Dies erklärt sich aber dadurch, daß bei diesem

Einschub nach ca. 24 h Versuchsdauer der Einbau eines fabrikneuen 0.45 µm-Modules erforderlich war (Abb. A-17 bzw. A-18 schwarzer Pfeil / Modulwechsel MW). Eine weitere Besonderheit ist in Abb. A-15 zu sehen: Hier wurde, kurz nachdem dieses Modul in den Reinigungszyklus geschaltet wurde, der Flüssigkeitskreislauf so umgelenkt, daß beim nächsten Umschalten die Probe sofort in den Abfall gefördert wurde (d.h. dieser Flüssigkeitskreislauf wurde "blindgeschaltet"). Dann wurden die Module mit dem 2fachen des Totvolumens Wasserstoffperoxid durchspült und 12 Stunden in der Waagerechten zur Reinigung belassen. In Abb. A-18 zeigt sich, daß die längere Reaktionszeit zu deutlich erhöhten Permeatvolumenströmen führt.

Nachdem in den vorangegangenen Versuchen sich eine Zykluszeit von 30 min als nicht langzeitstabil herausstellte, wurde die Filtrations- bzw. Reinigungsdauer auf 3 Stunden ausgedehnt. Alle folgenden Ergebnisse wurden in einem Versuch über 22 Kalendertage parallel bestimmt. Im folgenden finden sich die Fluxwerte des linken Flüssigkeitskreislaufes sowie eine zusammenfassende grafische Auswertung des rechten Kreislaufes. Alle anderen Meßdaten zu diesem Einschub finden sich im Anhang A9-3. Schwankungen innerhalb weniger Tage, die sich zunächst nicht durch eine zunehmende Verblockung der Membranen erklären lassen, haben häufig ihre Ursachen in den extremen Schwankungen des Probencharakters in einem Klärwerk. Während dieses über einen relativ langen Zeitraum laufenden Versuches schwankten die Witterungsbedingungen von niederschlagsarmen bis sehr regenreichen Intervallen, was sich auf den Partikelgehalt der Probe („Verdünnung“ der Probe durch Regenwasser) unmittelbar auswirkte.

In Abb. 47 sind die Feed-Volumenströme beider Filtrationsstufen abgebildet. Die jeweiligen Betriebsabschnitte, in denen das jeweilige Modul filtriert bzw. gereinigt wird, wird im folgenden als „Intervall bezeichnet. Um das Langzeitverhalten besser darstellen zu können, wurden die sog. „Anfangs“- bzw. die „Endwerte“ in dem jeweiligen 3h-Intervall, in dem Proben genommen wurden, angegeben. Als Anfangswert wird der Volumenstrom *zu Beginn eines Filtrationsintervalls* bezeichnet, der Endwert kennzeichnet den entsprechenden Volumenstrom *am Ende eines Filtrationsintervalls* (kurz vor dem Umschalten in den Reinigungsmodus). Weiterhin ist zu beachten, daß die Feed-Werte berechnet werden aus der Summe der Permeat- bzw. Konzentrat-Volumenströme. Sie spiegeln damit unmittelbar den jeweiligen Zustand der Membran wieder. Unter den gegebenen Probenbedingungen mußte die 1. Filtrationsstufe nach 15 Tagen neu gedrosselt werden, um wieder eine ausreichende Permeatmenge für die 2. Stufe bereitzustellen. Nach diesem Drosselvorgang wurden erneut

zufriedenstellende Volumenströme erreicht. Die Auswirkungen dieser Drosselung der 1. Stufe sind in Abb. 48 ebenfalls sehr gut sichtbar. Nachdem wieder ausreichend hohe Fluxwerte erreicht waren, wurde versucht, die Konzentration des Reinigungsmittels (bisher 35%ige Wasserstoffperoxid-Lösung) abzusenken.

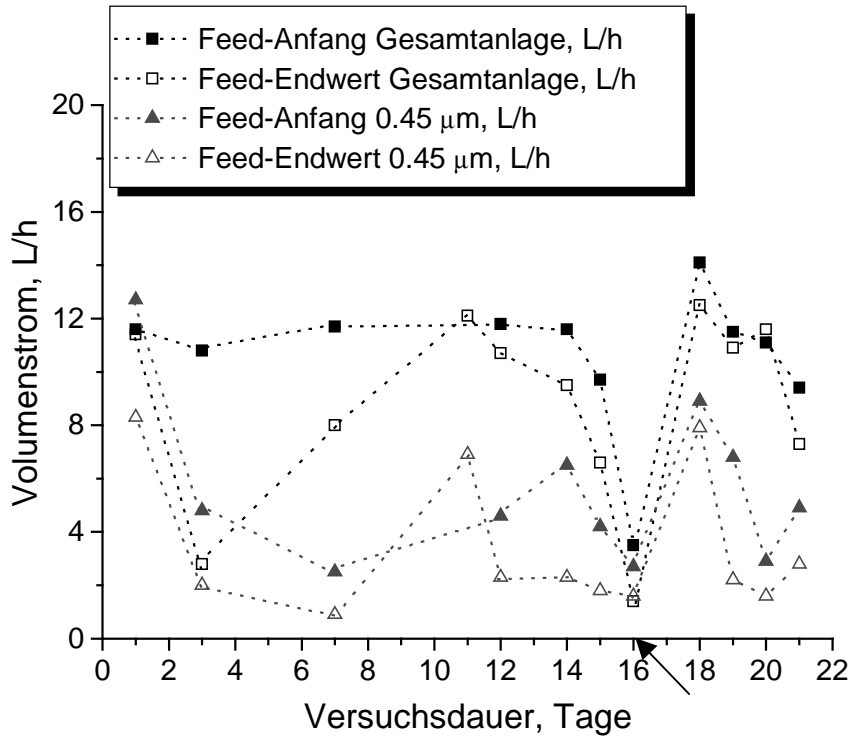


Abb. 47: Verlauf der Volumenströme 1./2. Filtrationsstufe (-LK-)
(→ ≡ manuelle Drosselung des Konzentratausgangs 0.8 µm-Modul)

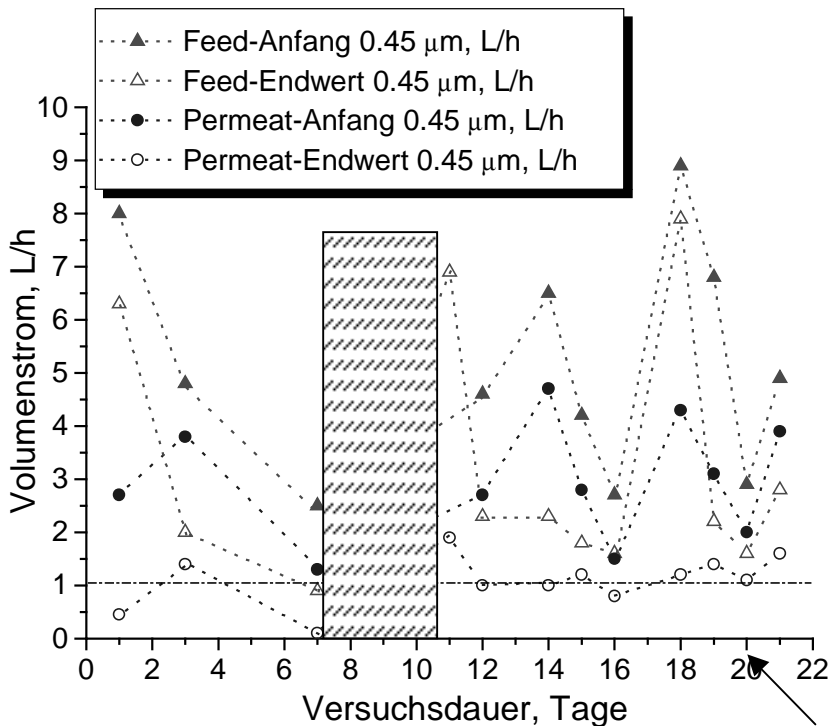


Abb. 48: Verlauf der Volumenströme 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 µm); -LK-
(→ ≡ manuelle Drosselung des Konzentratausgangs 0.45 µm-Modul)

Daher wurde am 20. Versuchstag die Reinigungslösung im Verhältnis 1:2 mit demineralisiertem Wasser verdünnt. Dies führte innerhalb kürzester Zeit zur völligen Verblockung der 1. Filtrationsstufe, die bei dem Versuch einer erneuten manuellen Drosselung durch auftretende Rißbildung an Gehäusenähten unbrauchbar wurde.

Aufgrund eines Defekts an einem Magnetventil im Reinigungskreislauf, der nicht sofort entdeckt wurde, sanken die entsprechenden Feed-Werte für das 0.45 µm-Modul ungewöhnlich stark ab (Versuchstage 3-6). In Abb. 48 ist dies anhand des Absinkens des Permeats (0.45 µm) auf den Wert Null ebenfalls erkennbar. Am 8. bis 10. Versuchstag war dieser Flüssigkeitskreislauf wegen Fehlersuche abgeschaltet, so daß für diesen Zeitraum keine Daten abgebildet sind (schraffierte Fläche).

In Abb. 49 ist die Geschwindigkeit der Verblockung der Membranoberfläche anhand eines 0.45 µm-Moduls veranschaulicht. Ein fabrikneues Modul konnte 4 Tage lang ohne jeden Drosselvorgang betrieben werden. Die Anfangswerte zu Beginn eines Filtrationszyklusses sinken innerhalb dieses Zeitraumes stark ab und damit auch die Überströmungsgeschwindigkeiten auf der Membranoberfläche. Der Feedvolumenstrom (0.45 µm) blieb innerhalb des gezeigten Zeitraumes annähernd konstant, so daß die in Abb. 49 gezeigten Vorgänge sich nur auf das Verhalten der 0.45 µm-Membran zurückführen lassen.

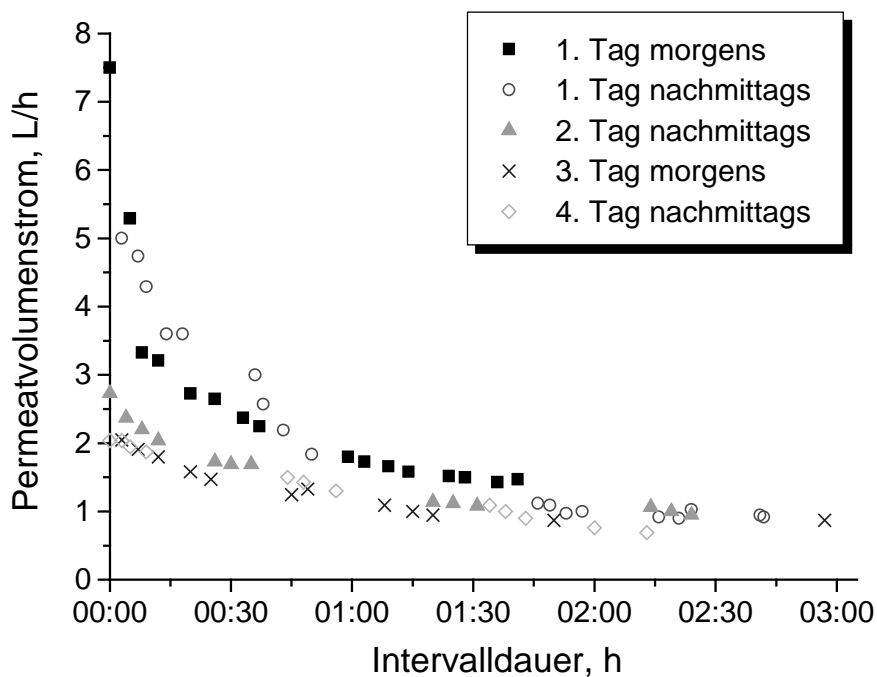


Abb. 47: Vergleich von Permeatvolumenströmen der 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 µm); -RK-

In Abb. 48 ist eine vergleichende Übersicht über die Volumenströme in Filtrations-Intervallen an verschiedenen Tagen gezeigt. So zeigt sich, daß innerhalb von nur 6 Tagen zwischen dem 12. Versuchstag und dem 18. Versuchstag ein erhebliches Absinken aller Volumenströme festzustellen war. Das Ausmaß des durch die besonderen Probenverhältnisse im Klärwerk resultierenden Foulings sei damit nochmals deutlich aufgezeigt.

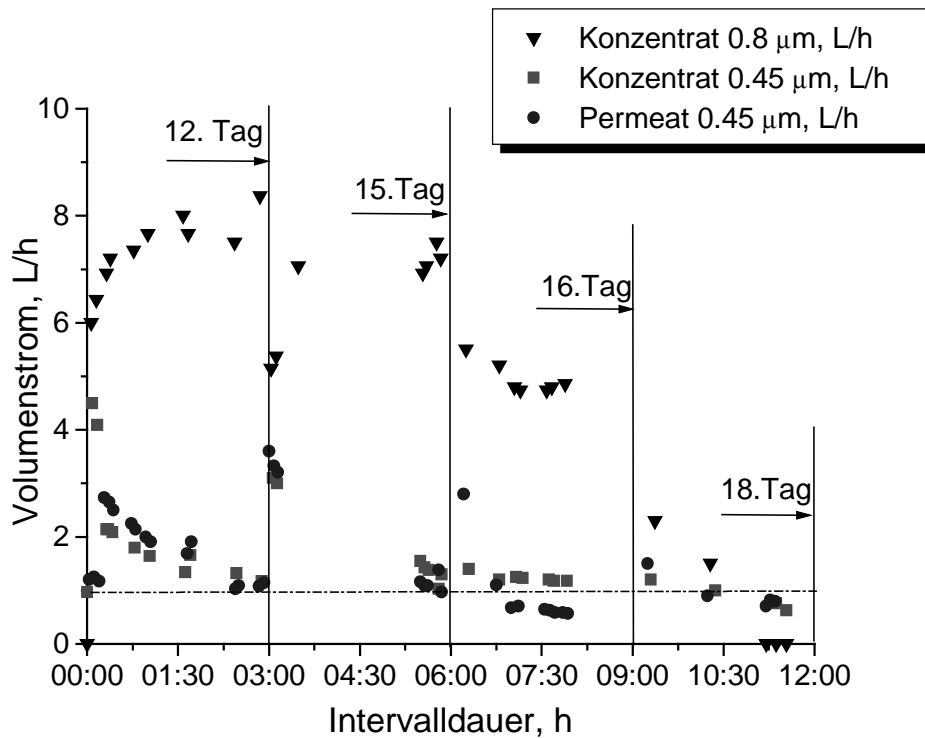


Abb. 48: Vergleichende Übersicht von Volumenströmen in Filtrationsintervallen an aufeinanderfolgenden Tagen

6.1.4.3 Untersuchung der Permeateigenschaften

Um die Eignung des getesteten Anlagenkonzepts für eine Kopplung mit dem Mikrosystemtechnik-Modul festzustellen, wurden folgende weitere Versuchsreihen durchgeführt:

- Partikelmeßtechnik mit Permeatflüssigkeit der 0.45 μm -Filtrationsstufe;
 Ergebnis: Da die Partikelkonzentration in den Permeatproben zu gering war für die zur Verfügung stehende Meßmethode (siehe Anhang A5), konnten keine Aussagen gewonnen werden.
- Keimzahlbestimmung (Verfahren nach MPN siehe Anhang A10);
 Ergebnis: Die Keimzahlen in dem Gesamtablauf des Klärwerks (d.h. der Probe) lagen in der Größenordnung von 1×10^4 , für das Permeat 0.45 μm konnten Werte zwischen 1×10^3 und 1×10^2 bestimmt werden. Bemerkenswerterweise lagen die Keimzahlen für die

bereits installierte Ultrafiltrationsanlage durchweg höher, was aber auf Mikroorganismen-Wachstum hinter der Membranaufbereitung zurückzuführen sein dürfte.

- Ammonium-Stickstoff über Indophenolblaubestimmung (Spectroquant Merck)

Hier wurden zu Beginn der Versuchsreihen ausgeprägte Minderbefunde (bis zu 20%) im Vergleich zu den nach der herkömmlichen Probenaufbereitung genommenen Proben festgestellt. Dies konnte auf noch vorhandene Reinigungsmittelreste (das verwendete Wasserstoffperoxid zersetzt den Farbstoff) zurückgeführt werden und konnte durch entsprechendes Verlängern des Spülschrittes behoben werden²⁶.

- ortho-Phosphat –Konzentration über Molybdänblau-Methode (DEV)

Nach entsprechender Anpassung des Spülschrittes (s.o.) konnten auch hier die gleichen Gehalte wie in den Regelproben aus der Ultrafiltration gemessen werden³.

6.1.4.4 Zusammenfassung der Betriebseigenschaften

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden nach Definition der Systemanforderungen eine Reihe von Membranen hinsichtlich ihrer Eignung für eine kontinuierlich arbeitende Probenaufbereitung durch CFMF getestet. Nach Auswahl zweier Membranen, deren Versuchsergebnisse in Vorversuchen unter Laborbedingungen eine potentielle Eignung für den vor-Ort-Einsatz zeigten, wurde eine Versuchsanlage an einem Gesamtablauf eines kommunalen Klärwerks aufgebaut. Um eine kontinuierliche Probenaufarbeitung zu realisieren, wurde die Anlage mit einer speicher-programmierbaren Steuerung (SPS) versehen. In Dauerversuchen über mehrere Wochen wurden 2 verschiedene Zykluslängen (30 min bzw. 3 h lang) untersucht.

In der jeweiligen Reinigungsphase wurden zwei Spülvorgänge mit einer Dauer von je 5s durchgeführt. Die Wirkung dieser Reinigungsmaßnahmen konnte einmal an den entsprechenden Fluxwerten abgeleitet werden, weiterhin wurden von der Membranoberfläche rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Es zeigte sich, daß die ausgewählte Reinigungschemikalie Wasserstoffperoxid eine sehr gute Reinigungswirkung nicht nur auf den Membranen, sondern auch im Leitungsnetz des Versuchsaufbaus aufwies (Auflösung des Biofilms). Das Langzeitverhalten der jeweiligen Permeatflüsse ließ den Rückschluß zu, daß der Reinigungsprozeß nicht vollständig innerhalb der 30 min bzw. 3h Regenerierphase

²⁶ Die Parameter Ammonium und Phosphat sind für die Erkennung von Metabolisierungserscheinungen in der Membrandeckschicht wichtig. Das ortho-Phosphat kann durch den Biofilm irreversibel in die Deckschicht eingebunden werden, was eine geringere Wiederfindungsrate nach sich zieht. Weiterhin kann Ammonium als Nährstoff der Biofilmbakterien zu Nitrat umgewandelt werden, wodurch ein höherer Nitrat-Wert resultiert.

abgeschlossen werden konnte. In den Vorversuchen war z.T. mit Regenerierzeiten bis zu 12h gearbeitet worden, dies konnte mit dem nur 2 Filtrationskreise umfassenden Versuchsaufbau nicht durchgeführt werden. Der Verbrauch an Reinigungsmittel lag bei 1.9 Liter konzentriertem Wasserstoffperoxid ($c=35\%$)/Tag. Versuche, z.B. durch Verdünnen mit Wasser diesen Verbrauch zu senken, resultierten in signifikant schlechteren Fluxwerten, die innerhalb kürzester Zeit zur völligen Verblockung und Zerstörung der Membranen führten. Trotz zahlreicher im laufenden Betrieb vorgenommener Verbesserungen (u.a. Einbaulage der Module) zeigte sich, daß die ausgewählten Module den besonderen Anforderungen in einem Klärwerk nur zeitlich begrenzt standhalten. Für die 1. Membranstufe ($0.8\ \mu\text{m}$) ist von einer maximalen Einsatzdauer von 14 Tagen auszugehen, die der 2. Stufe liegt (abgeschätzt) bei ca. 4 Wochen. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß es sich bei diesen Modulen um Batch-Module handelt, die herstellerseitig nur für einen einmaligen Gebrauch (ohne Regenerierung) konzipiert sind und nach der Filtration von max. 50 Liter entsorgt werden sollen.

Als minimaler Wert für den Permeatflux der 2. Stufe war 1 Liter/h festgesetzt worden. Diese Probenmenge ist erforderlich, um die in dem Klärwerk bereits vorhandene online-Analytik mit ausreichendem Probenvolumen zu versorgen. Dieser Wert konnte trotz der oben festgestellten nicht optimalen Reaktionszeit des Regenerierungsmittels in den meisten Fällen erreicht werden.

Die Totzeit ist für eine online-Analytik ein sehr wichtiger Parameter und ist ein Maß für die sog. Antwortverzögerung durch den Probenaufarbeitungsschritt. Für die vorliegende Versuchsanlage wurde eine Totzeit von 50s (Gesamtablauf bis Abgabe $0.45\ \mu\text{m}$ -Modul) bestimmt.

Die ausgewählten weiteren Komponenten wie Pumpen, Magnetventile und die sonstige Aufbau- und Verbindungstechnik wiesen die erforderliche Langzeitstabilität für die Verhältnisse im Klärwerk auf.

6.2 Charakterisierung und Optimierung des Particle-Beam-Interface

In Kap. 5.2 sind der Aufbau und die wesentlichen Einflußgrößen des sog. Particle-Beam-Interfaces aufgeführt, das in der vorliegenden Arbeit zu Kopplung Analytik mit dem Massenspektrometer eingesetzt wurde. Im folgenden sollen anhand praktischer Ergebnisse die Auswirkungen dieser Einflußgrößen konkretisiert werden.

Flußrate des Elutionsgemischs

Je nach den Abmessungen der eingesetzten analytischen Trennsäule resultieren Flußraten zwischen 1 mL/min (innerer Durchmesser der Säule 4.6 mm) und 0.2 mL/min (innerer Durchmesser der Säule 2.1 mm). Zu beachten sind jeweils die Gesetzmäßigkeiten, wie sie aus der van-Deemter-Kurve resultieren, aus der eine hinsichtlich der Trennung optimale Flußrate ermittelt werden kann.

Obwohl in den technischen Unterlagen des Interface-Herstellers (Herst. Finnigan MAT, San Jose, CA, USA) als optimale Flußrate 0.8 –1.0 mL/min (Interface-Temperatur 45- 50 °C) angegeben war, stellte sich in der vorliegenden Arbeit heraus, daß bei diesen Einstellungen es dennoch zu Kondensationserscheinungen in der Verdampferkammer kommen kann. Daher wurden mittels Referenzsubstanzen Reihenuntersuchungen durchgeführt, um die Flußrate auf die spezifischen Eigenschaften des Interface hin zu optimieren. Als Referenzsubstanzen wurden Verbindungen ausgewählt, die selbst bei hohen Verlusten im Interface noch durch ihren hohen Response eine auswertbare Signalstärke aufwiesen (im vorliegenden Fall wurden Coffein und das PBSM Atrazin sowie der Atrazin-Metabolit Atrazin-desisopropyl untersucht). Dazu wurden jeweils bei isokratischen Bedingungen (d.h. konstanten Gemischen organisches Lösemittel/Wasser) bei den jeweiligen Einstellungen Mehrfach-Einspritzungen einer konstanten Substanzmenge vorgenommen und die resultierende Signalfläche (eines substanzspezifischen Quant-Ions) ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 49 bis 51 zu sehen.

In Abb. 49 und 50 wurde der Einfluß der Flußrate sowie des Gehalts an organischem Lösemittel untersucht. Bei beiden Substanzen ist ein deutlicher Response-Unterschied beim Übergang von 100% organischem Lösemittel auf 75% festzustellen. Die Ursache hierfür liegt in den Viskositätsunterschieden beider Flüssigkeiten. Aufgrund der geringeren Viskosität des unverdünnten Acetonitrils resultiert ein homogeneres Aerosol und der Substanztransfer durch das Interface gelingt mit höherer Ausbeute (Doerge et al.1992).

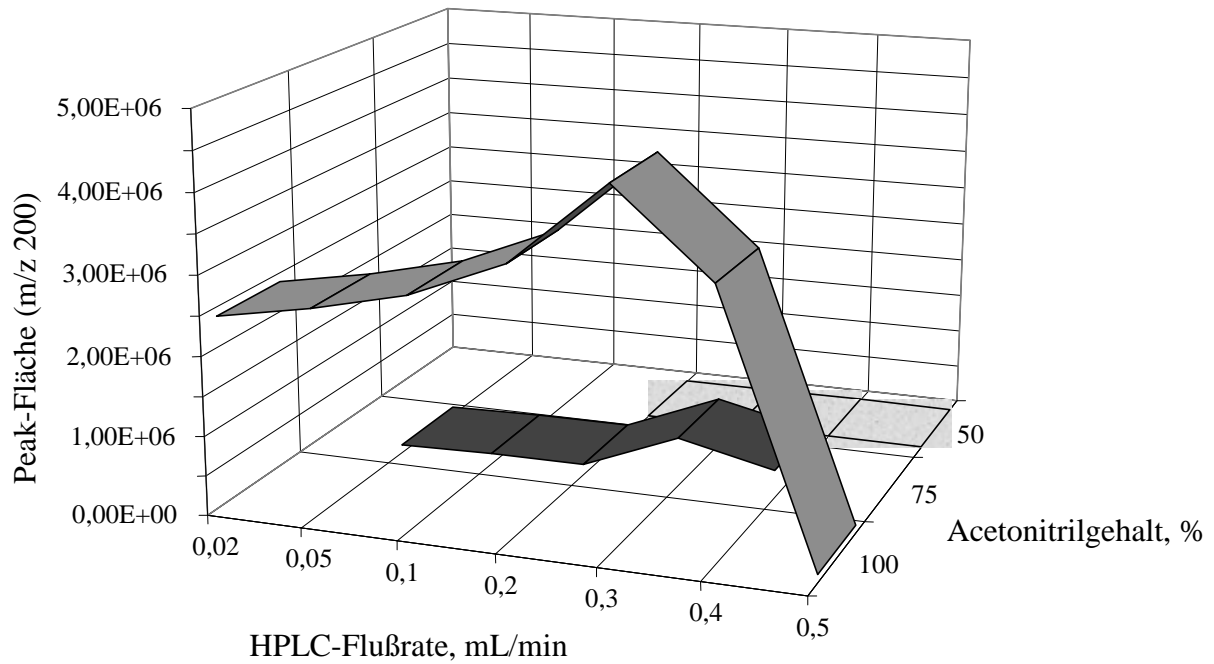


Abb. 49 : Evaluierung der optimalen Einstellung des PB-Interface (1. Versuchsreihe):
HPLC-Flußrate vs. Acetonitrilgehalt (Testsubstanz Atrazin)

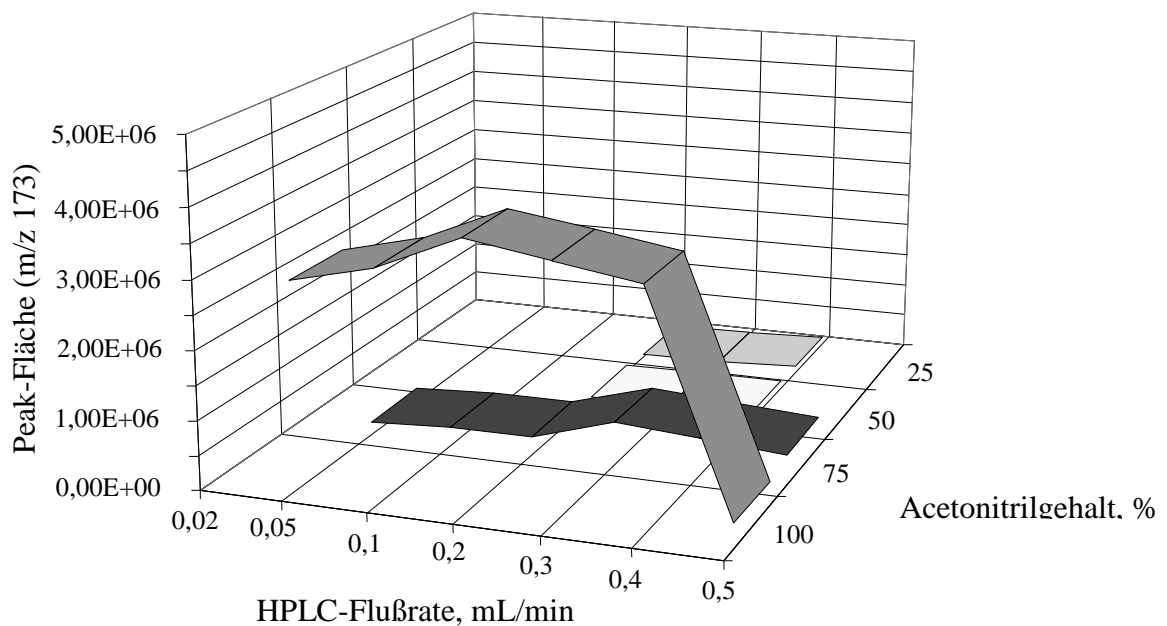


Abb. 50 : Evaluierung der optimalen Einstellung des PB-Interface (2. Versuchsreihe):
HPLC-Flußrate vs. Acetonitrilgehalt (Testsubstanz Atrazin-desisopropyl)

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist jedoch folgendes zu beachten: Diese Versuche sind mit isokratischen Gemischen vorgenommen worden. Eine Übertragung auf die in der vorliegenden Arbeit vor allem eingesetzten Gradientenprogramme (d.h. kontinuierliche

Veränderung des Gehaltes an organischem Lösemittel von ca. 20 % bis 100 %) erfordert die Berechnung, welche Lösemittelzusammensetzung z.B. bei einem Peak, der bei der Retentionszeit 5min eluiert, vorherrscht. Die meisten Verbindungen, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, eluierten jedoch bereits vor Erreichen des reinen Acetonitrils. Der demnach noch vorhandene Wasseranteil dürfte mit eine Ursache für die Empfindlichkeitsprobleme beim Einsatz dieses Interface-Typs sein.

Temperatur der Verdampferkammer

Ein weiterer wichtiger Einstellungsparameter ist die Temperatur-Einstellung der Verdampferkammer. Analog zu den obigen Testreihen wurde nun mit der Testsubstanz Coffein der Einfluß Interface-Temperatur und Gehalt an organischem Lösemittel untersucht.

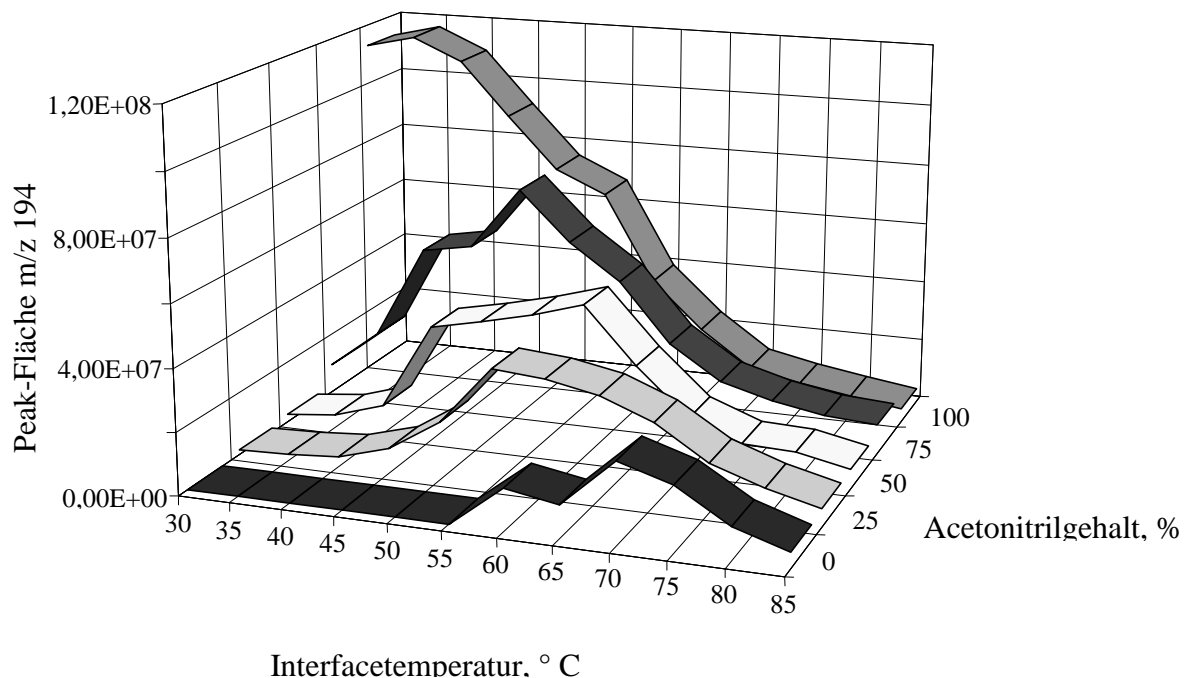


Abb. 51: Evaluierung der optimalen Einstellung des PB-Interface

Temperatur vs. Acetonitrilgehalt (Testsubstanz Coffein)

Allgemein ist bei der Temperatureinstellung folgendes zu beachten: Liegt die Temperatur zu niedrig, führt der Verdampfungsprozeß zu sehr großen Tropfen, die z.T. nur stoßweise in die Ionenquelle überführt werden können, was sich bemerkbar macht in einer (analytisch sehr unerwünschten) unregelmäßigen Basislinie. Weiterhin kommt es zum Anprallen an die Wand des Interfaces und verstärkten Kondensationserscheinungen bis hin zur Bildung eines „Sumpfes“, d.h. das Interface läuft sukzessive voll. Liegt die Temperatur zu hoch, so bilden sich zu feine Tröpfchen, die vermehrt in den Vorvakuumstufen abgesaugt werden und damit

Minderbefunde erzeugen. Weiterhin kommt es zu starken Verlusten bei leichter flüchtigen Substanzen.

In Abb. 51 sind nun die Meßergebnisse einer Reihenuntersuchung zu diesen Effekten abgebildet. Deutlich erkennbar ist der Trend, daß bei höheren Anteilen organischem Lösemittel die Temperatur des Interface im Bereich 40 – 50 ° C liegen sollte.

Detektionsgrenzen des Systems

Aufgrund der im Hauptteil bereits erwähnten Bauart-bedingten Substanzverluste im Interface (Kondensation im Verdampferkammer-, „Sumpf“ sowie Absaugen in der Vorvakuumkammer) ist diese Kopplungsmethode nur sehr eingeschränkt für spurenanalytische Zwecke von Realproben einsetzbar.

Die folgende Übersicht soll dies näher verdeutlichen:

Um einen Peak

- (1) im full-scan-Modus zu erzeugen $m_{\text{abs.}} \approx 250 - 500 \text{ ng}$
(gute bis sehr gute MS-Spektrenqualität, d.h. Möglichkeit, auch unbekannte Substanzen im Falle einer eindeutigen Fragmentierung näher zu identifizieren)
- (2) im SIM-Modus zu erzeugen $m_{\text{abs.}} \geq 100 \text{ ng}$
(stark eingeschränkte Spektrenqualität; Fragmentierungsschema muß bekannt sein)
- (3) im SIR-Modus zu erzeugen $m_{\text{abs.}} \geq 50 \text{ ng}$
(kein MS-Spektrum generierbar)

Diese Massenangaben beziehen sich auf Routinebetrieb im Labor, weiterhin sind Ausnahmen in Abhängigkeit des jeweiligen substanzspezifischen Response möglich.

Verstopfung der Skimmer während einer Analyse durch Partikel und/oder große Tropfen

In Abb. 52 erkennt man ab RT 16 min ein mehrfaches Absinken des Totalionenstroms auf Null und ebenso abruptes Ansteigen auf das vorherige Niveau der Basislinie. Diese Schwankungen zeigen sehr große Tropfen oder feste Partikel an, die die feine Öffnung der Skimmer verstopfen und erst nach einiger Zeit aufgelöst und abgesaugt werden können. Ursache dafür können Störungen des Spray-Prozesses am Eingang des Interfaces sein, z.B. durch nicht optimale Abstimmung der Verneblungsgas-Flußrate und der HPLC-Flußrate. Weiterhin können Rückstände vorhergehender Analysen im Interface sich zu größeren Partikel aggregieren und die feinen Skimmer-Öffnungen blockieren.

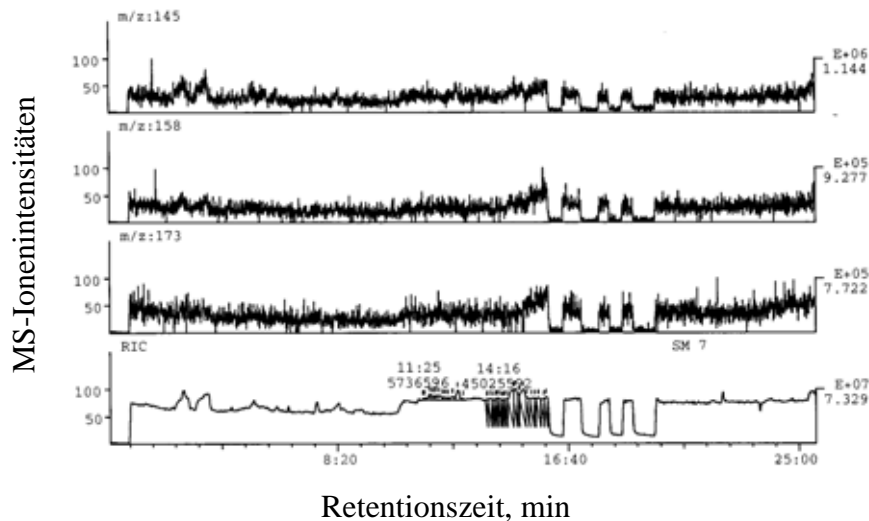


Abb. 52 : MS-Chromatogramm einer Analyse mit temporärer Blockade der Skimmer-Öffnungen

Temperatur des Interface zu hoch eingestellt

Wie im Hauptteil ausgeführt, wurde im Routinebetrieb eine Temperatur von 42 °C eingestellt. In den Abb. 53 bzw. 54 sind exemplarisch an den Verbindungen Methabenzthiazuron bzw. seinem Metabolit 2-Aminobenzothiazol die Konsequenzen einer nicht optimalen Temperatureinstellung gezeigt.

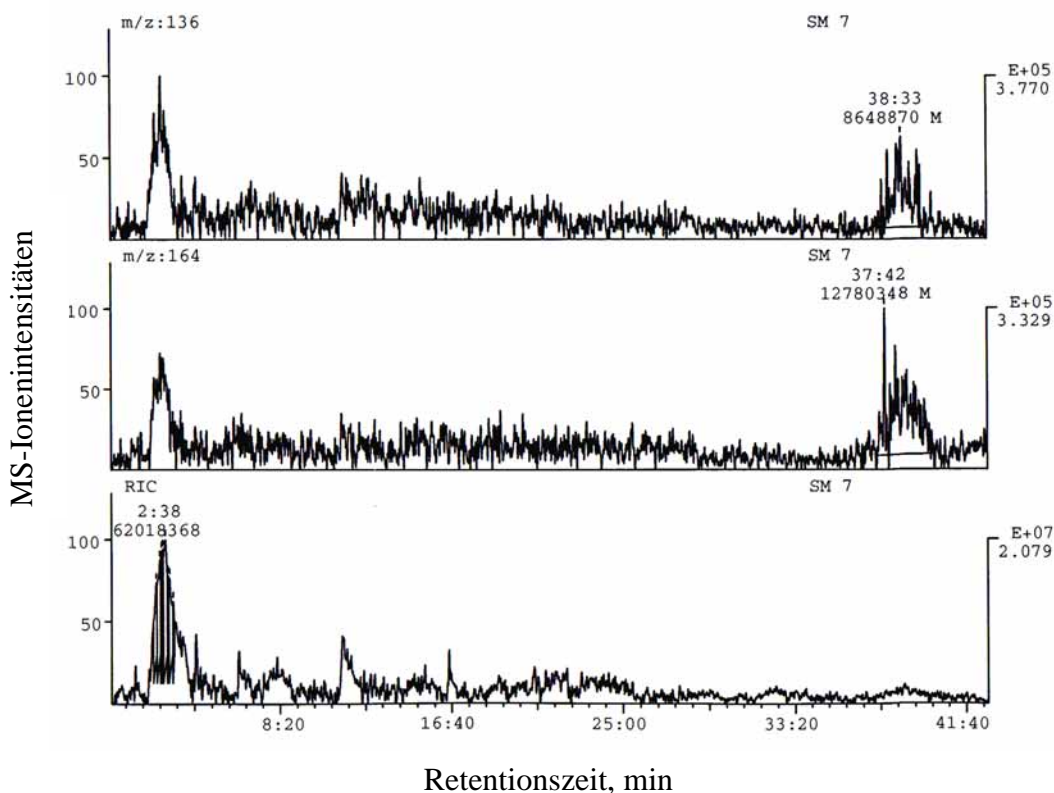


Abb. 53: Interface-Temperatur T=52 °C (Fazit: 2-Aminobenzothiazol nicht nachweisbar)

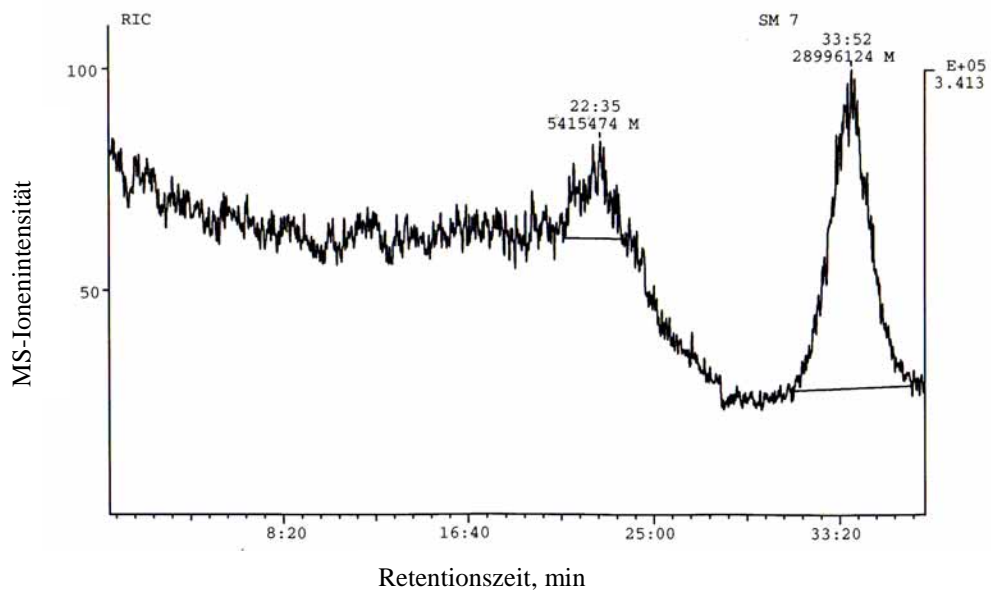


Abb. 54: Interface-Temperatur $T=42\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fazit: Methabenzthiazuron und sein Metabolit 2-Aminobenzothiazol können detektiert werden)

6.3 Probenaufbereitung durch online-Festphasenadsorption

6.3.1 Darstellung der Vorgehensweise

In Abb. 55 ist die Vorgehensweise mit den einzelnen Bestandteilen des online-Anreicherungskonzeptes übersichtsartig dargestellt.

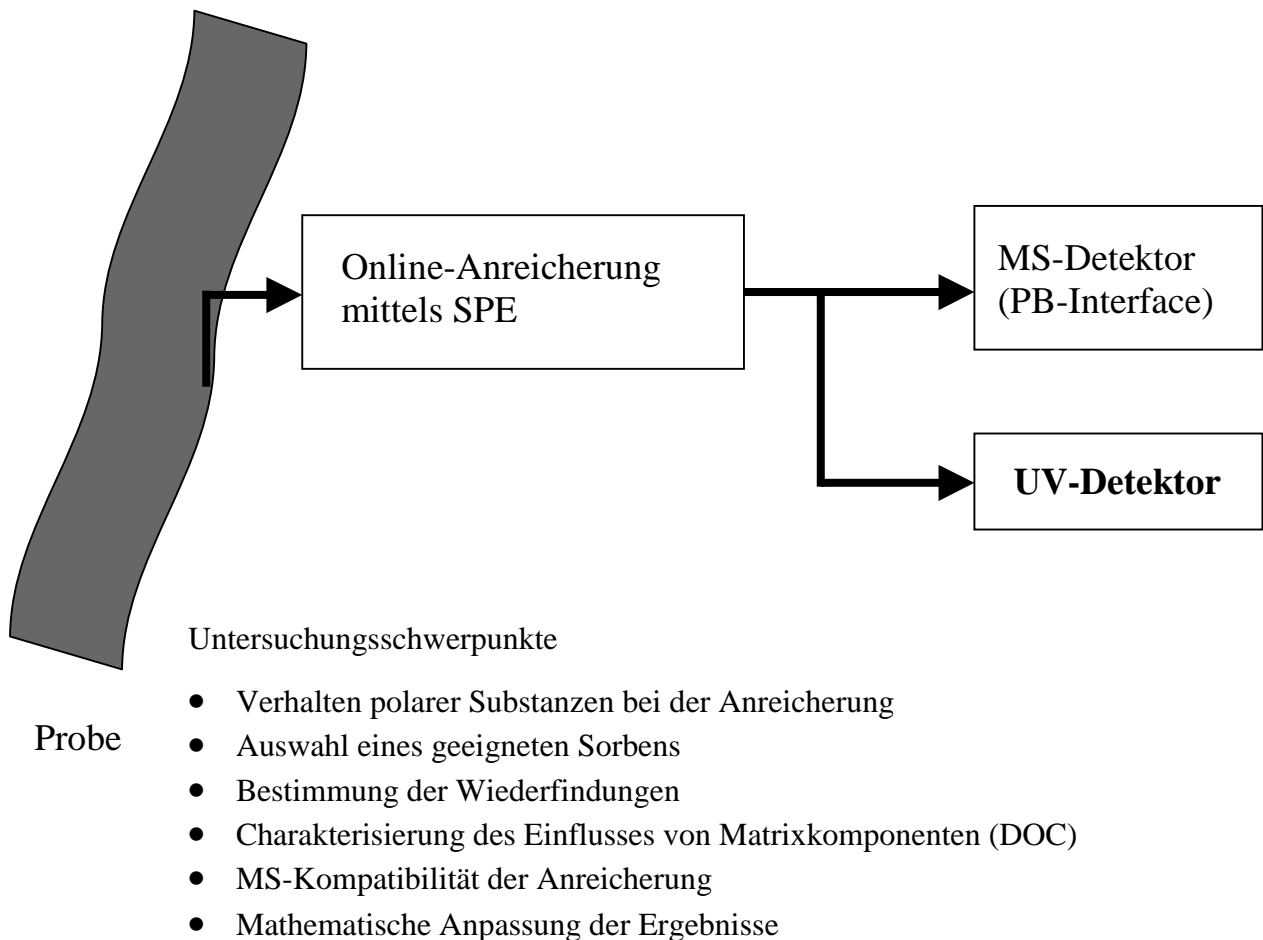


Abb. 55: Darstellung der Vorgehensweise zur Entwicklung des online-Anreicherungs-systems

6.3.2 Adsorbens: Auswahl und Eigenschaften

Für die Anreicherung durch Festphasenextraktion stehen eine Vielzahl verschiedenartiger Sorbentien kommerziell zur Verfügung. In den meisten Fällen vermögen diese jedoch nur ein sehr spezifisches Substanzspektrum gut anzureichern. Da das zu entwickelnde System aber möglichst universell einsetzbar sein sollte, mußte dies bei der Auswahl entsprechend berücksichtigt werden. Im folgenden soll zunächst das Spektrum der gängigen Adsorptionsmaterialien vorgestellt werden:

Oberflächenmodifiziertes Kieselgel (sog. C18-Material)

Durch die Umsetzung der Silanolgruppen an der Oberfläche von Kieselgelen mit längerkettigen Alkylchorsilanen erhält man ein unpolares Sorbens. Das herkömmlich eingesetzte sog. C18-Material ist weit verbreitet und findet sich in diversen Analysenvorschriften. Als Nachteile sind anzuführen, daß dieses Sorbens zum einen deutlich geringere Kapazitätswerte (bezogen auf Masse Sorbens) als andere Sorbentien aufweist (z.B. 10% der Kapazität eines Polystyrol-Divinylbenzencopolymers bei Test mit Coffein und Phthalat). Dadurch muß ggfs. mehr Sorbens eingesetzt werden. Weiterhin weist es durch den Kieselgelanteil eine erhöhte Hydrolyseanfälligkeit bei sehr hohen und sehr niedrigen pH-Werten auf.

Aktivierte Aktivkohle

Ein weiteres Material besteht aus mit Wasserdampf aktivierter Aktivkohle, das sog. Carbo-graph-oder Pyrocarbon-Material. Aufgrund seiner körnig-lockeren Struktur ist es nicht druckstabil, weiterhin weist es schlechte Desorptionseigenschaften von polaren Analyten (z.B. Chlorphenolen) auf (geringere Wiederfindungen im Vergleich zu anderen Sorbentien).

Synthetische Adsorberharze

Adsorberharze werden allgemein durch Polymerisation eines Monomers mit einem Vernetzungsmittel hergestellt. Das entstehende Produkt besteht aus untereinander vernetzten Polymerkugeln. Die Zwischenräume zwischen diesen Kugeln bestehen aus sog. Makroporen ($d_{\text{Pore}} > 50\text{nm}$) und Mesoporen ($2\text{nm} < d_{\text{Pore}} < 50\text{nm}$). In sich weisen diese Kugeln ein Mikroporensystem (mikroskopische Gelstrukturen) auf ($d_{\text{Pore}} < 2\text{nm}$) (Bolliet und Poole 1997). Adsorberpolymere weisen je nach Herstellungsbedingungen eine spezifische Oberfläche von 30 bis $800\text{ m}^2/\text{g}$ auf. Durch Variation der Monomere läßt sich die Polarität des Produktes einstellen, z.B. würde man bei Verwendung von Acrylsäureester-Divinylbenzen-Monomeren ein polares Produkt erhalten (Ferraro 1987).

Das auch später in dieser Arbeit eingesetzte LiChrolut-EN (Hersteller Firma Merck) ist ein Styrol-Divinylbenzen-Copolymer, wobei die unpolare Matrix aus linearen Polystyrolketten gebildet wird, die untereinander durch Divinylbenzenmoleküle vernetzt sind. Aufgrund eines speziellen Nachvernetzungsverfahrens weist es eine vergleichsweise hohe Oberfläche von $800\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die aufgrund der Porenstruktur zu erwartenden sterischen Ausschlußeffekte (die erheblichen Einfluß auf den Retentionsmechanismus haben) sind jedoch lediglich

auf sehr große Moleküle beschränkt. Die in der Umweltanalytik zu erwartenden Substanzen unterliegen keinerlei Beschränkung aufgrund ihrer Größe. Bei der Adsorption einer Substanz an das EN-Material dringt diese in das Makro- und Mesoporensystem ein und sorbiert dort an der inneren Sorbensfläche (große Oberfläche), z.T. können Soluten auch in das Mikroporensystem eindringen. Von einigen Substanzklassen ist eine ungenügende Adsorption an das EN-Material bekannt, so adsorbieren Etheralkohole fast überhaupt nicht, für die Adsorption von aliphatischen N-Verbindungen ist eine vorherige Derivatisierung in der Wasserphase erforderlich. Weiterhin zählen auch die Klasse der Sulfonsäuren und Komplexbildner zu den für das EN-Material ungeeigneten Verbindungen.

Diskutiert werden muß auch die Desorptionscharakteristik. Nach Bolliet und Poole (1997) führt die langsame Diffusionsgeschwindigkeit durch die Polymermatrix (Mikroporen) zu starker Peakverbreiterung (im Gegensatz zu Silica-Materialien, bei denen es keine Mikroporen gibt). Diffundieren Lösungsmittelmoleküle in diese Mikroporen, so resultieren andere Umgebungsbedingungen nicht zuletzt aufgrund der sehr großen inneren Oberfläche. Die unterschiedliche Verhaltensweise verschiedener Lösungsmittel und -gemische (Aufnahme des Lösungsmittels; Quellverhalten in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel) in diesem Mikroporensystem ist ein wesentliches Charakteristikum der Adsorberharze. Diese Unterschiede in der Lösungsmittelaufnahme können zu der Veränderung kinetischer Parameter als auch zu Veränderung der Lösungseigenschaften führen. Für das vorliegende Material LiChrolut EN ist jedoch aufgrund des sehr hohen Vernetzungsgrades bei dem eingesetzten Lösungsmittelsystem Wasser-Acetonitril von einem annähernd gleichen Quellverhalten (die interpartikuläre Porosität bleibt konstant) auszugehen, d.h. es kommt beim Einsatz eines Gradienten nicht zu Quellungs- oder Schrumpfungsvorgängen in der Packung (Junker-Buchheit, 1998).

Aufgrund der im Vergleich zu anderen Sorbentien großen Bandbreite an adsorbierbaren Substanzen und der um Größenordnungen besseren Kapazitätswerte wurde für die vorliegende Arbeit das Adsorberharz Lichrolut EN (Firma Merck, Darmstadt) ausgewählt. Wie aus dem Beispiel in Abb. 56 (eigene Untersuchungen) ersichtlich, gelingt es z.B. bei der Analytik von Sprengstoffen, in einem Adsorptionsschritt gleichzeitig Nitroaromaten, Zuckeralkohole, Aminoverbindungen und N-Heterozyklen mit guten bis sehr guten Wiederfindungen zu extrahieren.

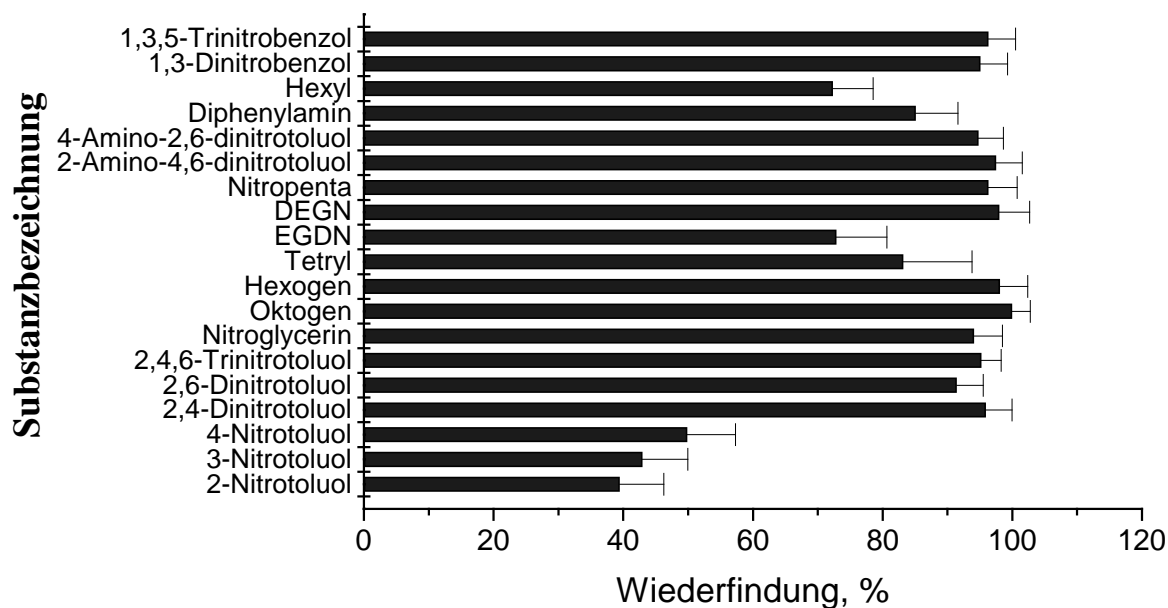


Abb. 56: Wiederfindungen aus einer mit Explosivstoffen und -metaboliten dotierten Modellprobe (c = 500 ng Einzelsubstanz/L)

Die niedrigen Wiederfindungen der Mononitrotoluole lassen sich nicht auf das EN-Material zurückführen, sondern entstehen verfahrensbedingt beim Ablasen mit Stickstoff bei der offline-Methode (dies liefert ein weiteres anschauliches Argument für den Einsatz einer online-Methode, bei der derartige Substanzverluste nicht auftreten können).

Für die Versuchsreihen standen folgende Modifikationen zur Verfügung:

- LiChrolut EN-Material (Korngröße 22 µm)²⁷; (Vertrieb Firma Merck, Darmstadt, FRG)
- LiChrolut EN-Material (Korngröße 75 µm)¹; (Vertrieb s.o.)

Die Adsorberharze bereiten aufgrund ihres Quellverhaltens bei online-Apparaturen Probleme. Wird das rieselfähige Harz trocken in eine entsprechende Säule gepackt, so führt das Benetzen mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel zu einer Volumenzunahme um ca. 15%. Dies muß beim Packprozeß entsprechend berücksichtigt werden, indem entweder variable Stempel das Adsorberbett einschließen oder aber zunächst trocken gepackt wird, mit Flüssigkeit benetzt wird und überschüssiges Material vom Säulenkopf abgestrichen wird.

Weiterhin wurde festgestellt, daß bei der Reihenschaltung Anreicherungssäule-analytische Säule Drücke bis zu $140 \cdot 10^5$ Pa auftreten können. Aufgrund der körnig-gebrochenen Teilchenstruktur des EN-Materials kam es daraufhin zu einer rasch fortschreitenden Zerstörung des Materials, was sich in einem schnell wachsenden Rückdruck in der Apparatur

²⁷ Zu den allgemeinen Stoffeigenschaften vgl. Anhang A 14

zeigte. Der daraufhin freigesetzte Feinanteil konnte nicht mehr von den eingebauten Filterscheiben zurückgehalten werden, wanderte in Richtung analytische Säule und führte dort im Säulenkopf zur völligen Blockade des Eluentenstroms und damit der gesamten Apparatur.

Um den direkten Kontakt der scharfkantigen Sorbenskörner untereinander (und damit den Abrieb) zu verringern, wurde ein Ausgleichsmaterial eingeführt, das im Überschuß in dem Festbett eingesetzt wurde. Dazu wurden folgende Materialien getestet:

- Teflonpulver PolyF (Fa. Dupont; mittlere Korngröße 22 µm) für das 22 µm-LiChrolut EN
- sog. chromatographisches Glaspulver (Fa. Merck; mittlere Korngröße 40-63 µm) für das 75 µm-LiChrolut EN²⁸

Mit beiden Materialien gelang es, über eine versuchsrelevante Zeitdauer stabile und reproduzierbare Packungen mit dem empfindlichen EN-Sorbens herzustellen (siehe Anhang A-15). Allerdings zeigte sich bei dem Material mit mittlerer Partikelgröße 22 µm, daß die Druckbelastung bei der Anreicherung (**A**dsorptionsschritt) selbst bei vergleichsweise moderaten Flußraten von 1 mL/min noch über $40 \cdot 10^5$ Pa Rückdruck resultierte. Dies wurde als zu hoch für den praktischen Einsatz angesehen. Da mittlerweile das gröbere Sorbens mit mittlerer Korngröße 75 µm vorlag, das einen wesentlich geringeren Druck aufbaute, wurde auf einen weiteren Test des 22 µm Materials verzichtet.

Rolle der Anreicherungsgeschwindigkeit

Zur Anreicherung aus großen Probemengen ist man bestrebt, die Pumprate, mit der die Probe durch das Anreicherungs-Sorbens gepumpt wird, so hoch wie möglich einzustellen. Überschreitet diese Pumprate aber einen sorbens-spezifischen Grenzwert, besteht die Gefahr des sog. „Channelings“ (Thurman, Malcolm und Aiken 1978): Die Spurenstoffe wandern so rasch durch das Sorbensbett, daß nur eine ungenügende Adsorption/Wechselwirkung mit der Festphase zustandekommt. Dadurch resultiert eine Abnahme der Wiederfindungen. Dedek et al. (1991) wiesen auf diese Problematik hin, wobei sie als zulässige Obergrenze eine Flußrate von 22 mL/min (für das in dieser Veröffentlichung getestete C18-Material) angaben.

Bei der in dieser Arbeit gewählten Flußrate von 5 mL/min (bzw. 2 mL/min) konnte keine Abnahme der Wiederfindungen festgestellt werden, gleichzeitig gewährleistete diese Flußrate noch labortechnisch akzeptable Anreicherungszeiten für ein Probenvolumen von 200 bis 500 mL.

²⁸ Dieses Glaspulver wurde noch zusätzlich zur Vermeidung von unerwünschter Adsorption von Zielsubstanzen silanisiert.

Im engen Zusammenhang mit der Pumpgeschwindigkeit bei der Anreicherung steht die Korngröße des Sorbens. Je kleiner die mittlere Korngröße ist, desto höher wird der sich aufbauende Rückdruck bei einer Anreicherung sein. Dieser führt im Extremfall zu einer raschen Zerstörung des Adsorptionsmaterials. Andererseits resultiert aus einer kleineren Korngröße eine größere Adsorptionsfläche und damit auch u.a. zu verbesserten chromatographischen Eigenschaften bei der späteren Desorption. Korngröße und resultierender Rückdruck sind also hier zwei voneinander abhängige Faktoren, die in ein optimales Verhältnis zueinander zu bringen sind.

6.3.3 Konstruktionskonzepte für die online-Anreicherung

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, mußte bei der Konzipierung der Anlage dem LiChrolut-EN spezifischen Quellverhalten Rechnung getragen werden. Es wurden daher zwei grundsätzlich verschiedene Konzepte getestet: Zunächst wurde ein System untersucht, bei dem Anreicherungssäule und eine gesonderte analytische Trennsäule in Reihe geschaltet wurden (Konzept A). Weiterhin wurde eine Kombination aus Adsorption und analytischer Trennung auf dem gleichen Adsorbensbett in einer Säule untersucht (Konzept B).

Konzept A

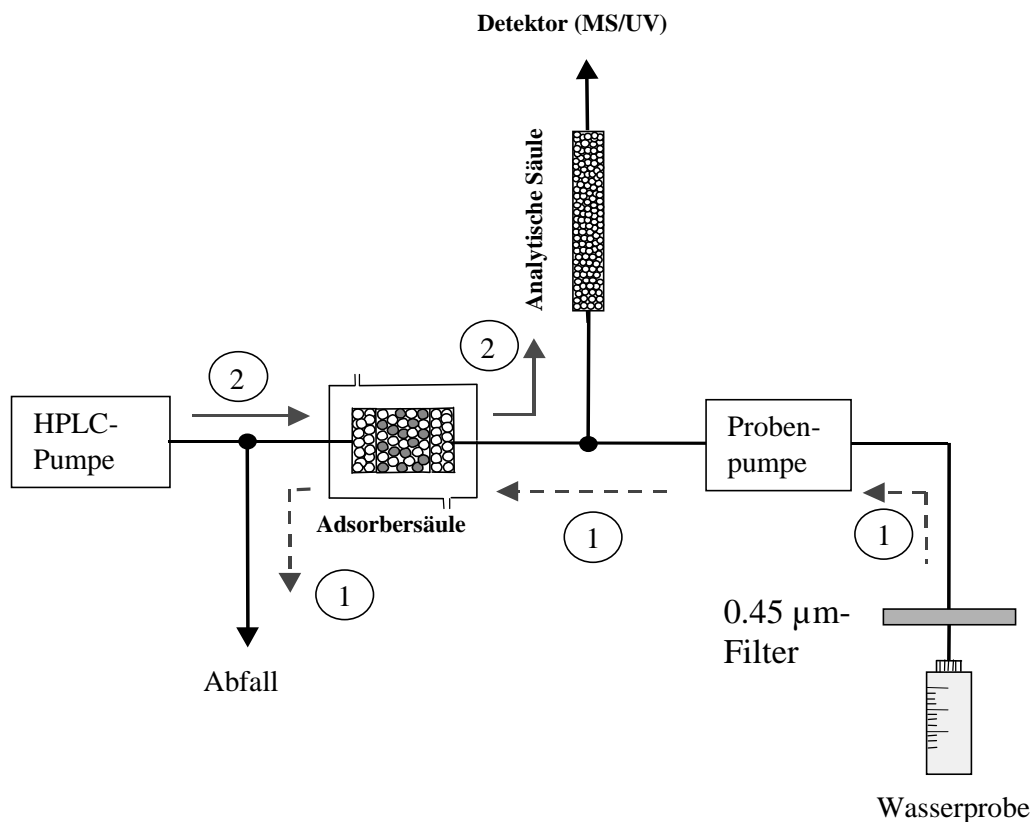


Abb. 57: Fließschema der Anreicherungs-Anlage (**Konzept A**) und der Kopplung mit der Analytik

Aufbau der Anlage:

Die Adsorbersäule bestand aus einer kommerziell erhältlichen Fertigeinheit (Superformance-150-10, Herst. Fa. Merck, Darmstadt, FRG), bestehend aus einem transparenten Thermostatmantel, variablen Säulenbett-Stempeln sowie Endverschraubungen aus Teflon sowie einem Innenrohr zur Aufnahme des Adsorbensmaterials. Herstellerseitig bestand dies

aus Glas, aus Sicherheitsgründen wurde jedoch für die vorliegenden Versuche ein poliertes Edelstahlrohr der gleichen Abmessungen angefertigt und eingesetzt.

Der Packprozeß gestaltete sich wie folgt: Das System wurde auf einer Seite fest mit einem entsprechenden Stempel, einer Fritte und 2 Filterscheiben zur Zurückhaltung von Feinstmaterial verschlossen. Im aufrechten Zustand wurde dann zunächst eine Schicht Glaspulver trocken in das Edelstahlrohr eingebracht und durch längeres Klopfen verdichtet. Auf diese erste Schicht wurde dann eine Misch-Schicht aus Glaspulver-Sorbens-Pulver aufgegeben, den Abschluß bildete erneut eine reine Glaspulverschicht. Nach einem erneuten Verdichtungsschritt wurden auf das Festbett erneut 2 Filterscheiben (s.o.) aufgelegt und anschließend mit organischem Lösemittel von unten durchströmt. Der Quellvorgang war bereits nach 30 Sekunden abgeschlossen, dann wurde der 2. bewegliche Stempel in das Edelstahlrohr eingeführt und die Apparatur fest verschlossen.

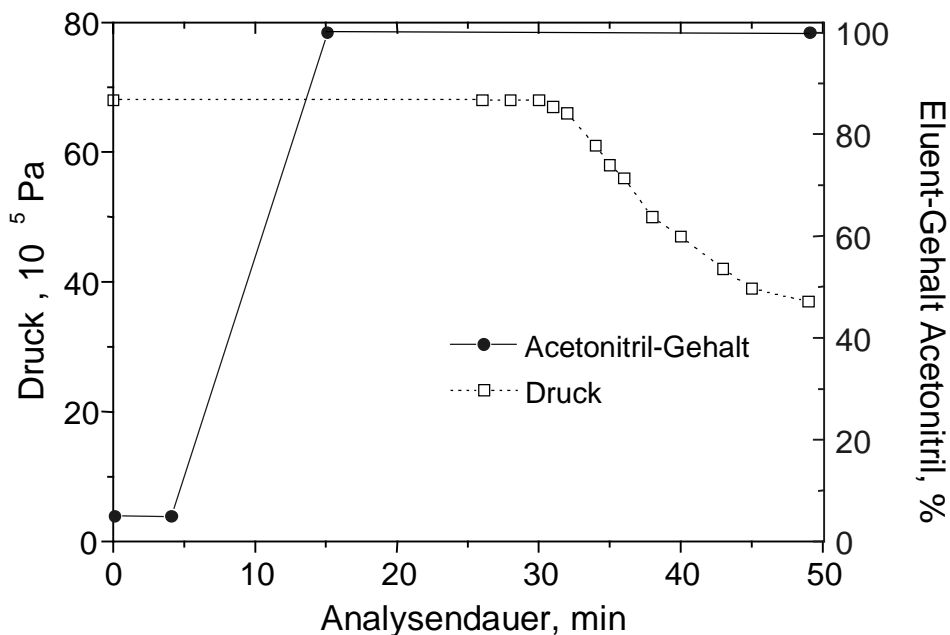
Adsorptionsschritt

Die Wasserprobe wurde mittels einer Merck L-7100 HPLC-Pumpe, die als Probenförderpumpe eingesetzt wurde, zunächst durch einen 0.45 µm-Inline-Filter und dann durch die Superformance-Säule bei Raumtemperatur gepumpt (Pumprichtung 1 in Abb. 56). Die Flußraten (resultierenden Rückdrücke) reichten von 2 mL/min (entsprechend $8-10 \cdot 10^5$ Pa) bis 5 mL/min (entsprechend $25-27 \cdot 10^5$ Pa).

Desorptionsschritt und chromatographische Trennung

Zur kinetischen Beschleunigung des Desorptionsschritts wurde im folgenden der Thermostatmantel auf 70° C temperiert. In verschiedenen Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß bei einer Elution bei Raumtemperatur bei einigen Verbindungen derart breite chromatographische Peaks resultierten, daß eine Auswertung nahezu unmöglich wurde. Diese Peakverbreiterung konnte mit der Temperierung beseitigt werden. Anschließend wurde die Superformance-Säule mit dem chromatographischen Flüssigkeitskreislauf verbunden (Pumprichtung 2 in Abb. 57), wobei die Durchströmungsrichtung durch das Adsorberbett umgekehrt wurde (bessere und schnellere Desorption der in einem schmalen Band am Säulenkopf adsorbierten Substanzen). Als chromatographische Trennsäule kam eine 100 mm x 2.1 mm HPLC-Säule mit Merck-Purospher RP18ec-Füllmaterial (Herst. Muder & Wochele, Berlin, FRG) zum Einsatz, die Flußrate betrug 0.2 mL/min. Zu der Einstellung des Gradienten siehe Abb. 58.

Abb. 58: Druckverlauf und Gradient-Programm für Konzept A



Zusammenfassung der Systemeigenschaften (Anlagenkonzepts A)

Bei der Kopplung einer Anreicherungssäule mit einer analytischen Säule ist folgendes zu beachten: Nach dem Anreicherungsprozeß enthalten die Sorbens-Poren bzw. die Zwischenräume der Anreicherungssäule reines Wasser. Die HPLC-Säule hingegen ist in den meisten Fällen auf einen gewissen *minimalen* Anteil an *organischem* Lösemittel (Methanol bzw. Acetonitril) äquibriert. Werden beide Komponenten miteinander gekoppelt und ein Gradient gestartet, kann es aufgrund dieser Unterschiede zu Schwierigkeiten bei dem Transfer von Substanzen von der Anreicherungssäule auf die analytische Trennsäule kommen. Eine bei einem bestimmten Organik-Anteil X_1 von der Anreicherungssäule desorbierte Substanzfront wandert in Richtung analytische Säule. Aufgrund der anderen Lösemittelverhältnisse dort adsorbiert diese Substanzfront nicht (wie erwünscht) in Form eines schmalen Bereiches am analytischen Säulenkopf. Beim weiteren Verlauf des Gradienten (und dem eigentlichen analytischen Trennprozeß) findet dann keine ausreichende „Peak-Schärfung“, d.h. Verringerung der Peakbreite, mehr statt, da der Anteil an organischem Lösemittel stets zu- und nicht abnimmt. Es resultieren dann im Detektor sehr breite und entsprechend schlecht auswertbare Peaks. Die aufgezeigten Probleme resultierend aus der Inkompatibilität der Packungsmaterialien sind auch häufig in der Literatur zu Online-Verfahren beschrieben (Bolliet und Poole 1997, Werkhoven-Goewie et al. 1981 und Golkiewicz et al. 1983).

Dieses Verhalten konnte auch bei diesem Konzept beobachtet werden: Die Peak-Form der angereicherten Modell-Substanzen war sehr breit, was selbst durch umfangreiche

Optimierungsversuche der Gradienteneinstellung nicht in ausreichendem Maße verbessert werden konnte (vgl. Abb. 59, Anreicherungsversuch mit Atrazin und MS-Detektion).

Neben den unterschiedlichen Lösemittelgehalten in den entsprechenden Säulen ist als eine weitere Ursache für die beobachtete Peakverbreiterung die langen Leitungswege (hohe Totvolumina durch eine Vielzahl von Verschraubungen) dieses Konzeptes zu nennen.

In Abb. 59 sind mehrere Signalspuren des MS-Detektors kombiniert dargestellt: Unten befindet sich der sog. Totalionenstrom (RIC \equiv reconstructed-ion-current), d.h. dort werden alle Massensignale dargestellt. In den Signalspuren darüber ist eine sog. SIM-Auswertung (SIM \equiv single-ion-monitoring) für eine spezifische Masse (ausgedrückt durch das Masse zu Ladungszahl-Verhältnis m/z) vorgenommen worden.

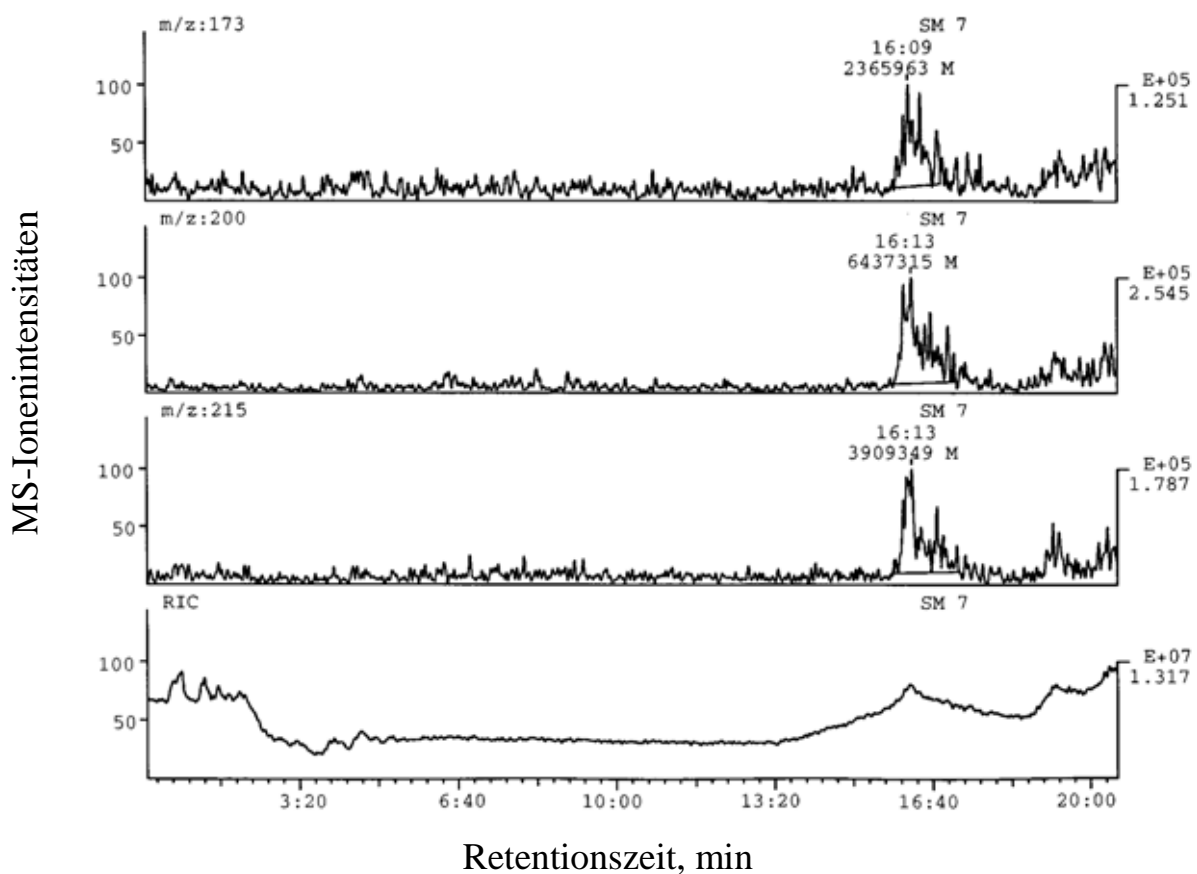


Abb. 59: Anreicherungsversuch mit Anlagenkonzept A,
Modellsubstanz Atrazin, $c = 500 \text{ ng abs. (MS-Detektion)}^{29}$
(S/N-Verhältnis 6)

²⁹ Die Konzentration wurde deshalb so hoch angesetzt, um für beide Anlagenkonzepte einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Die gewählte Konzentration führte auch bei Anlagenkonzept A noch zu auswertbaren Signalen.

Konzept B

Um die bei Konzept A geschilderten Probleme (zu große Totvolumina; schlechte Wiederfindungsraten) zu umgehen, wurde in diesem Konzept untersucht, inwieweit Ad- und Desorption an dem gleichen Adsorbentmaterial in einer einzigen Kartusche zu besseren Ergebnissen führt.

Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 60:

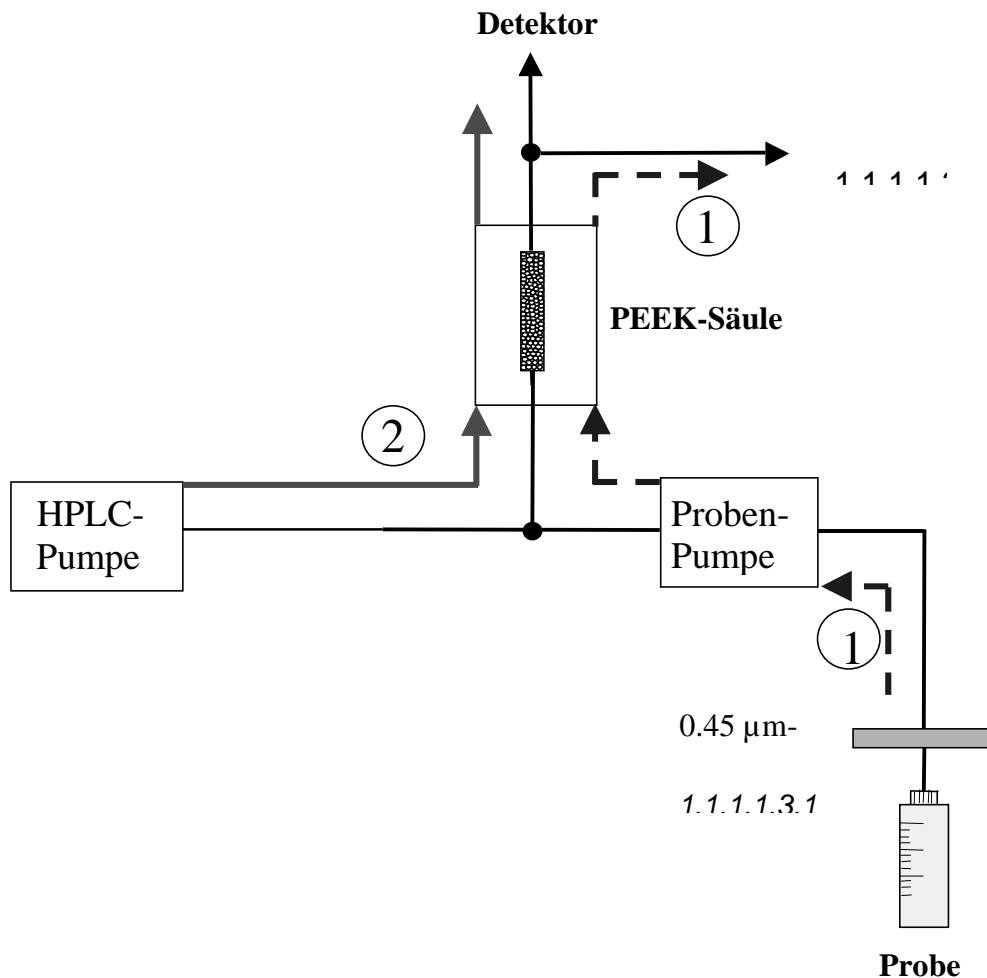


Abb. 60: Fließschema der Anreicherungs-Anlage (**Konzept B**) und der
Kopplung mit der Analytik

Aufbau der Anlage

Das Adsorbentmaterial wurde hier in eine PEEK-Kartusche (Innenabmessungen 4 mm x 30 mm) mit Schraubgewinde (Herst. Upchurch Scientific, Oak Harbor, USA) trocken eingefüllt und 10 min (durch Klopfen auf die Laborarbeitsplatte) verdichtet. Dann wurden ca. 200 µL Acetonitril zum Quellen hinzugegeben. Mit einem runden Metallstempel wurde die feuchte Masse leicht verdichtet. Das überschüssige Material wurde entfernt, eine Filterscheibe Typ SF

für Teilchen 3-20 µm (Herst. Merck, Darmstadt, FRG) zur Verhinderung des Ausschwemmens feiner Partikel eingelegt und die Kartusche verschraubt. Im Vergleich zum Packprozeß bei Anlagenkonzept A wurde bei dieser Vorgehensweise weniger als die Hälfte der Zeit benötigt (ca. 10 min). Als weiterer Vorteil ist anzuführen, daß auf das Druckausgleichsmaterial (Glaspulver) aus Konzept A aufgrund geringerer resultierender Drücke verzichtet werden konnte.

Adsorptionsschritt

Dieser erfolgte analog dem von Konzept A (gleiche Pumpen), die Flußrate bei der Adsorption wurde jedoch mit 2 mL/min so gewählt, daß kein Druckwert über 30 bar erreicht wurde (Durchschnittswert bei dieser Flußrate $25 \cdot 10^5$ Pa). Die Dimensionen dieses Anlagenkonzeptes (Verschraubungen/Zuleitungen) sind um Größenordnungen kleiner als das Anlagenkonzept A, wodurch diese höheren Drücke leicht erklärbar sind. Zwar wurde in gesonderten Versuchsreihen eine Druckstabilität des Adsorberharzes für weit höhere Drücke festgestellt (bis zu $80 \cdot 10^5$ Pa), dennoch wurde hier zur Verminderung mechanischer Streißphänomene eine im Vergleich zu Konzept A niedrigere Flußrate gewählt.

Desorptionsschritt und chromatographische Trennung

Dazu mußte zunächst in Vorversuchen festgestellt werden, ob es mit dem vergleichsweise sehr einfachen Packprozeß gelingt, einen reproduzierbaren Packungsaufbau zu erzielen, der in der Lage ist, Substanzgemische auch chromatographisch in ausreichendem Maße zu trennen. Rückschlüsse darüber erlauben zum einen der Vergleich von Retentionsdaten von Modellsubstanzen von Packung zu Packung; zum anderen lassen sich solche Packungen auch mit chromatographischen Testgemischen charakterisieren. Weiterhin wurden die chromatographischen Kennzahlen für dieses Anlagenkonzept (Trennstufenhöhe und Anzahl theoretischer Böden) ermittelt.

Bei der Gegenüberstellung der Retentionsdaten wurde die Anreicherungssäule als chromatographische Trennsäule betrachtet. Es wurde jeweils eine bestimmte Substanzmenge injiziert und ein Gradientenlauf (wie in Abb. 62 gezeigt) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Testreihe zeigt Abb. 61, daß trotz des einfachen Packprozesses reproduzierbare Ergebnisse analog denen von "echten" analytischen Säulen erzielbar sind.

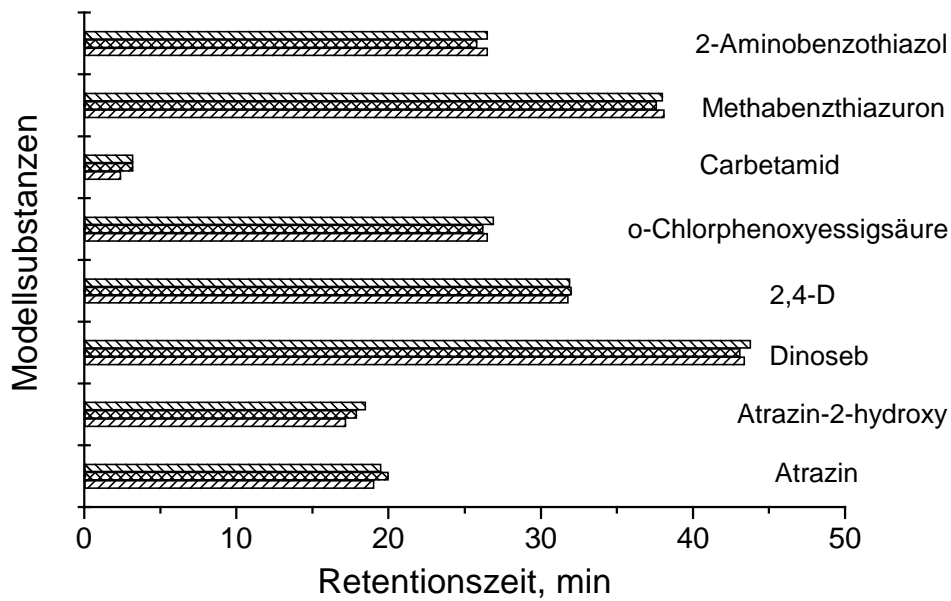


Abb. 61: Vergleich von Retentionsdaten zwischen verschiedenen Packungen (Dreifachbestimmung)

Zur Bestimmung der chromatographischen Kenndaten wurde Phenol injiziert und wie folgt ausgewertet:

(1) Bodenzahl N (Aced und Möckel 1991)

(6-1)

$$N = 16 * \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 16 * \left(\frac{20.5 \text{ min}}{0.91 \text{ min}} \right)^2 = 8120 / 3 \text{ cm Säulenlänge}$$

(t_R = Nettoretentionszeit; w = Peakbreite an der Basis)

Ergebnis: Die Bodenzahl wurde zu 267960 m^{-1} bestimmt.³⁰

³⁰ Die in Werkhoven-Goewie (1981) eingesetzten Vorsäulen wiesen Bodenzahlen zwischen 18000 und 27000 auf (für RP18-Material)

(2) Theoretische Bodenhöhe (HETP) (Aced und Möckel 1991)

$$(6-2) \quad \text{HETP} = \frac{\text{Säulenlänge}}{\text{Bodenzahl } N} = \frac{30 \text{ mm}}{8120} = 3.7 \mu\text{m}$$

Ergebnis: Die theoretische Bodenhöhe wurde zu 3.7 μm bestimmt.

Um diese Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden nach dem gleichen Verfahren die Kenndaten für die in Anlagenkonzept A eingesetzte analytische Trennsäule bestimmt. Dort wurde für die Bodenzahl ein Wert von 2.08 Mio./Meter und eine theoretische Bodenhöhe von 0.48 μm ermittelt. Generell gilt, daß je größer die Bodenzahl und je geringer die Bodenhöhe ist, desto besser ist die Trennleistung der jeweiligen Säule. Bei einem direkten Vergleich beider Konfigurationen ist jedoch noch weiterhin die Korngröße des Füllmaterials zu beachten: Die analytische Säule ist mit 5 μm -Material gefüllt, wohingegen die PEEK-Säule mit 75 μm -Material gefüllt ist. Trotz des ungleich größeren Materials sind die chromatographischen Kenndaten als sehr gut einzustufen, sie reichen annähernd an Trenneigenschaften kurzer analytischer Säulen heran.

Zur weiteren Überprüfung dieser berechneten Kennzahlen wurde eine sog. Gradiententest-Substanzmischung (Herst. Supelco, Bellefonte, PA, USA) eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine Testlösung mit Substanzen, die häufig schwierig zu trennen sind bzw. eine schlechte Signalform aufweisen (sog. Tailing). Anhand der Resultate einer solchen Testlösung läßt sich ein gegebenes Trennsystem (Säule und HPLC-Anlage) beurteilen. In Anhang A15 (Abb. A-23) ist das Ergebnis einer solchen Untersuchung mit der PEEK-Säule abgebildet. Zwar ist erkennbar, daß die Substanzen nicht basisliniengetrennt sind (was sie bei einer herkömmlichen analytischen Trennsäule mit sehr viel höherer Bodenzahl i.a. sind), dennoch wurde die erreichte Trennqualität bzw. auch die Peak-Form als ausreichend für den vorliegenden Einsatzzweck definiert.

Mit den obigen Messungen und Berechnungen wurde gezeigt, daß sich das Konzept B nicht nur zur Anreicherung eignet, sondern sich auch im ausreichenden Maße Substanzgemische beim nachfolgenden Desorptionsschritt an dem Adsorberharz auftrennen lassen. Abb. 62 zeigt die Einstellungen des Gradienten und den Druckverlauf beim Desorptionsschritt.

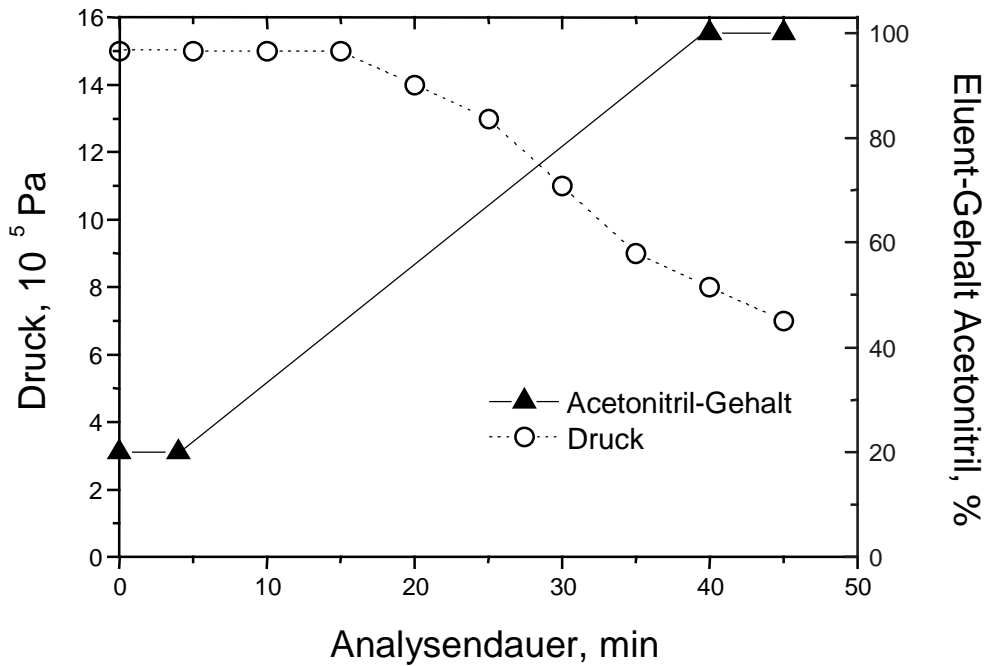


Abb. 62: Druckverlauf und Gradient-Programm für Konzept B

Zur Desorption wurde die PEEK-Kartusche in einem HPLC-Säulenofen auf 50° C thermostatisiert (vgl. Konzept A) und nach 15 min Äquilibrationszeit der Gradientenlauf gestartet.

Zusammenfassung der Ergebnisse des Anlagenkonzepts B

Die positiven Ergebnisse bei der Ermittlung der chromatographischen Kenndaten dieses Konzeptes schlugen sich ebenfalls in guten bis sehr guten Ergebnissen bei der Anreicherung der 20 Modellsubstanzen nieder. Wie exemplarisch in Abb. 63 gezeigt, gelingt es nun, die Substanzen in Form eines symmetrischen Peaks zu eluieren, was sich natürlich auf die Ergebnisse der Wiederfindungen positiv auswirkt (vgl. Kap. 6.3.5.1). Daher sind alle Versuche zur Bestimmung der Wiederfindungsrate mit dem Anlagenkonzept B durchgeführt worden.

Einzelne schlechtere Ergebnisse bezüglich der Wiederfindungen, die in dem o.g. Kapitel ausführlich diskutiert werden, lassen sich nicht auf das Anlagenkonzept als solches zurückführen, sondern auf Adsorberharz-spezifische Eigenschaften.

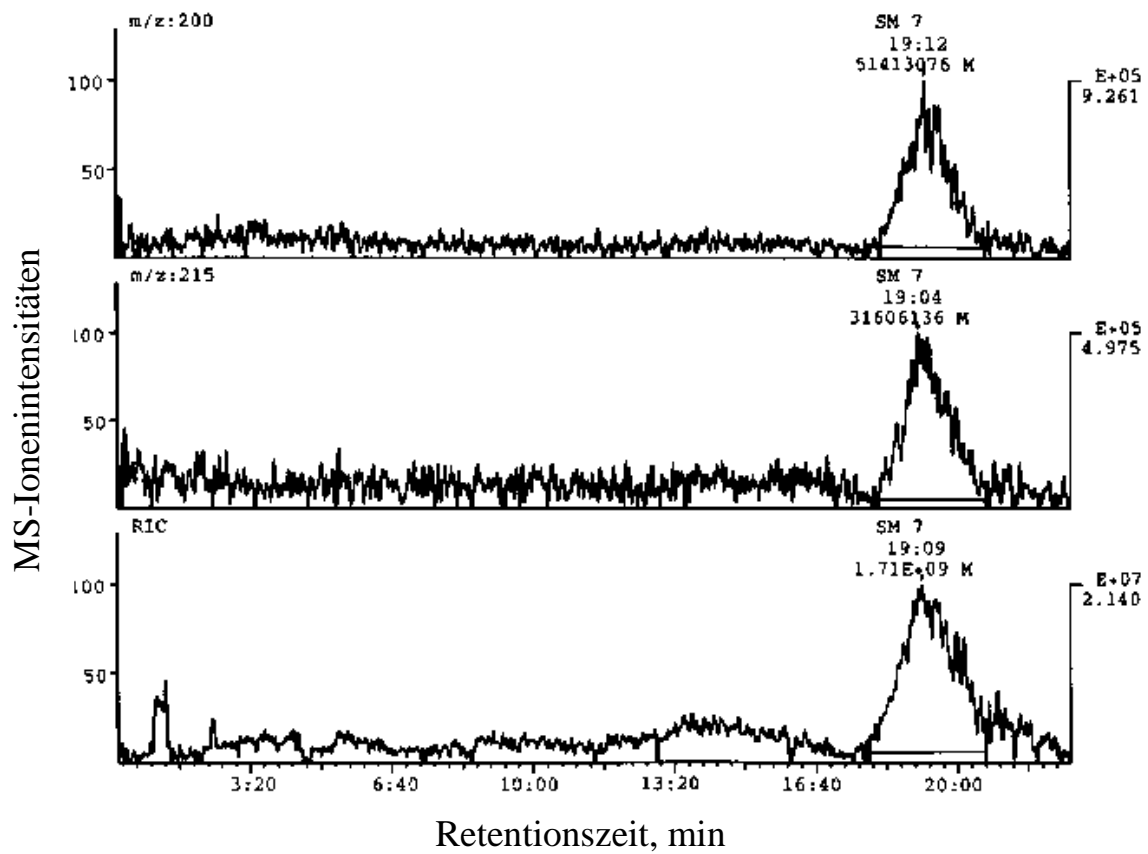


Abb. 63: Anreicherungsversuch mit Anlagenkonzept B
 Modellsubstanz Atrazin, c = 500 ng abs. (MS-Detektion)
 (S/N-Verhältnis 16)

6.3.4 Eingesetzte Matrices und Modellsubstanzen

Um das Systemkonzept hinsichtlich seiner Eignung zur Anreicherung von Spurenstoffen in Grund- und Oberflächenwässern zu überprüfen, wurden folgende Wasserproben bzw. Modellsubstanzen eingesetzt.

Testmatrices

Rohwasser –1- (RW1): Grundwasser aus einem Trinkwassergewinnungsfeld (Auenlandschaft nahe am Rhein). Dieses Wasser weist bedingt durch historische Faulschlammablagerungen in einem Flußarm (8000 bis 10000 Jahre vor heute) eine für Grundwasser vergleichsweise hohe DOC-Massenkonzentration von 8 bis 10 mg/L auf.

Rohwasser –2- (RW2): Misch-Rohwasser aus einem heterogenem Trinkwassergewinnungsfeld (Rheinhessen), durch einzelne Brunnen, die sich in einem trockengelegten Moor befinden, weist diese Probe eine mittlere DOC-Massenkonzentration von 3-4 mg/L auf.

Trinkwasser (KaWa): Trinkwasser aus dem öffentlichen Versorgungsnetz der Stadtwerke Karlsruhe, Entnahmestelle Universität Bau 40.04 (Raum 103); mittlere DOC-Massenkonzentration von 0.8 mg/L.

1.1.1.1.1 Modellsubstanzen

Zum Studium des Anreicherungs- und Durchbruchverhaltens an dem ausgewählten Sorbens wurden verschiedene Modellsubstanzen unter folgenden Aspekten ausgewählt:

1. Die Modellsubstanz gilt allgemein als umweltrelevant, d.h. es liegt bereits ein (publizierter) analytischer Positivbefund in einem Grund-, Oberflächen oder Trinkwasser vor. Weiterhin ist aufgrund der eingesetzten Mengen, des Stoffcharakters oder anderer Merkmale wie Eintragswege in die Umwelt (z.B. via Abwasser) zumindest mit einem potentiellen Auftreten in den o.g. Matrices zu rechnen.
2. Die Modellsubstanzen sind völlig verschiedenen Anwendungsbereichen zuzurechnen.
3. Die Modellsubstanzen weisen einen unterschiedlichen chemischen Charakter auf (im folgenden als saurer, basischer oder neutraler Stoffcharakter bezeichnet). Dies bezieht sich auf funktionelle Gruppen im jeweiligen Molekül, die Protonen-Donator- bzw. Akzeptor-

Eigenschaften aufweisen. Diese Moleküleigenschaft ist bei dem einzustellenden (für den Ad- bzw. Desorptionsprozeß) optimalen pH-Wert eine wichtige Kenngröße.

4. Sofern möglich, wurden auch Metabolite in das Untersuchungsprogramm mit einbezogen, da durch eine Metabolisierung i.a. eine Zunahme der Polarität im Vergleich zur jeweiligen „Mutter“-Substanz einhergeht. Der Nachweis sollte erbracht werden, daß das Sorbens auch wesentlich polarere Moleküle gut zu adsorbieren vermag. (Da die meisten Abbauprodukte käuflich nicht verfügbar waren, konnten hier nur drei „Metabolisierungscluster“ (Muttersubstanz + Metabolit X₁; X₂ etc.) untersucht werden.)

1. Substanzgruppe „Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) sowie Metabolite“

Die Strukturformeln zu den aufgeführten Verbindungen finden sich in der Übersicht auf Seite 128 ff.. Die in den Einzelbeschreibungen angeführten Anwendungsgebiete sind aus Worthing (1991) entnommen. Die angegebenen Konzentrationsangaben stammen aus einer (auf ein Bundesland beschränkten) Übersichtsstudie über alle in Trinkwasser und Rohwasser analytisch nachweisbaren Wirkstoffe (Skark und Zullei-Seibert 1996).

(1) Atrazin (neutraler Charakter)

Metabolite: Atrazin-desethyl, Atrazin-2-hydroxy, Atrazin-desisopropyl, Atrazin-desethyl-desisopropyl, Cyanursäure

Haupteinsatzgebiet ist die Verwendung als Totalherbizid gegen Gräser und breitblättrige Pflanzen. Obwohl die Anwendung dieser Substanz in der Landwirtschaft bereits seit mehreren Jahren verboten ist, kommt es bei der Beprobung von Trinkwassergewinnungsbrunnen dennoch regelmäßig zu Positivbefunden von Atrazin und seinen Metaboliten. Die Gehalte für Atrazin liegen in der o.g. Studie trotz Anwendungsverbot zwischen 0.001 µg/L und 2.25 µg/L, für Atrazin-desethyl z.B. zwischen 0.001 µg/L und 7.1 µg/L. Für Atrazin-desisopropyl lagen die Werte in dieser Studie zwischen 0.005 µg/L und 1.2 µg/L. Diese Substanzgruppe weist zwar eine geringe Säugertoxizität auf, hat aber eine stark schädigende Wirkungen auf die gesamten Pflanzenarten und auf bodenlebende Tiere. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die negativen Auswirkungen der Metabolite auf die Fertilität von Kleinstlebewesen (Aizawa 1982, Worthing 1991).

(2) **Bentazon** (saurer Stoffcharakter)

Auch dieses PBSM ist wasserwerksrelevant, u.a. kommt es nach Meitzler (1996) zum Eintrag von Bentazon in das Wassergewinnungsgebiet einer deutschen Großstadt durch Infiltration vom Rhein, die Konzentration im Mischrohwasser beträgt 0.5 µg/L. Neben diesem Kontaminationsweg Produktionsabwasser-Flußwasser-Infiltration in Trinkwasserschutzgebiet kommt es aber auch laut der o.g. Studie durch direkte Anwendung in der Landwirtschaft zu höheren Rückstandsgehalten im Grundwasser im Konzentrationsbereich von 0.004 µg/L und 0.3 µg/L.

(3) **Chloridazon** (basischer Stoffcharakter)

Dieses PBSM wird gegen breitblättrige Unkräuter z.B. im Zuckerrüben-Anbau eingesetzt. In der bereits erwähnten Studie werden Konzentrationsbereiche zwischen 0.09 und 0.2 µg/L für diese Substanz angeführt.

(4) **2,4-Dichlorphenoxyessigsäure („2,4-D“)**; (saurer Stoffcharakter)

Metabolite: o-Chlorphenoxyessigsäure, 2,4-Dichlorphenol, Phenol

Dieses PBSM wird hauptsächlich im Getreideanbau eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit war es von besonderem Interesse, da vergleichsweise viele Metaboliten kommerziell erhältlich waren. In der Übersichtsstudie werden Konzentrationsbereiche zwischen 0.05 µg/L und 0.14 µg/L für diese Substanz angeführt.

(5) **Dinoseb** (saurer Stoffcharakter)

Dieser Wirkstoff wird vornehmlich für Getreide; Hopfen und Gemüseanbau (z.B. Bohnen, Kartoffeln etc.) eingesetzt. Für diese Substanz konnten keine aktuellen Konzentrationsangaben aus Realproben beschafft werden.

(6) **Carbetamid** (basischer Stoffcharakter)

Dieses PBSM wird wie Chloridazon häufig gegen breitblättrige Unkräuter im Zuckerrübenanbau und bei Ölsaaten verwendet. Auch hier wurden in der Übersichtsstudie Konzentrationsbereiche zwischen 0.13 µg/L und 0.22 µg/L bestimmt.

(7) **Methabenzthiazuron** (basischer Stoffcharakter)

1.1.1.1.2 Metabolit: 2-Aminobenzothiazol

Diese Substanz wird vornehmlich im Wein- und Getreideanbau eingesetzt sowie bei Zwiebel- und Knoblauchkulturen. In der Übersichtsstudie sind Konzentrationsbereiche von 0.05 µg/L bis 4.4 µg/L angegeben.

2. Substanzgruppe: „Pharmazeutische Wirkstoffe“

(1) **Ciprofloxacin** (saurer Charakter)

Die Substanz ist ein Vertreter der sog. Fluorchinoloncarbonsäuren, die breite Verwendung als Chemotherapeutika mit bakterizider Wirkung finden. Sie werden sowohl in der Humanmedizin als auch im veterinärmedizinischen Bereich eingesetzt (Mutschler 1991). Aufgrund der hohen Dosierungen (250 mg bis 1000 mg/Tag und Person) sowie der raschen Ausscheidung (nahezu 100 % innerhalb 24h ohne nennenswerte Metabolisierung) ist mit dem Auftreten nicht unerheblicher Mengen dieser Substanz in spezifischen Abwässern (Krankenhäusern, Tiermastanstalten) zu rechnen. Die besondere Brisanz dieser Stoffgruppe bei ubiquitärer Freisetzung liegt in der zunehmenden Resistenzbildung humanpathogener Keime (Mutschler 1991).

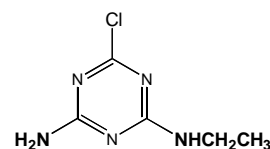
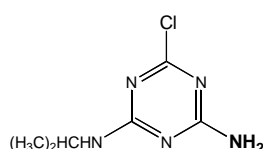
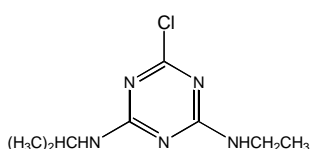
(2) **Diclofenac** (saurer Charakter)

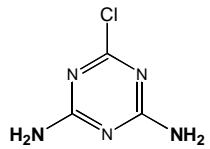
Diese Substanz wird ebenfalls in rel. großen Mengen als Schmerzmittel eingenommen (Tagesdosis 75-150 mg) und ist aufgrund seiner Eigenschaften bei Rheuma ein sehr häufig verschriebenes Medikament. Die Ausscheidung erfolgt ebenfalls sehr rasch, die Plasmahalbwertszeit liegt bei 1.5 h. Als Metabolisierungsreaktionen überwiegen Hydroxylierung und Konjugationsreaktionen, d.h. Einführung von Molekülresten zur Erhöhung der Hydrophilie und damit Erleichterung der Ausscheidung (Mutschler 1991).

3. Substanzgruppe: „Industriechemikalien“

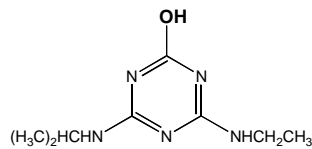
(1) **Triphenylphosphinoxid** (neutraler Charakter)

Diese Substanz entsteht als mengenmäßig bedeutsames Nebenprodukt bei der Wittig-Olefinierung (eingesetzt bei Synthese von sterisch komplexen Produkten wie z.B. Vitamin A). Obwohl vom chemischen Charakter eigentlich als wenig wasserlöslich einzustufen, ist es eine abwasserrelevante Verbindung und gelangt damit auch in Oberflächengewässer, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden. Im Rhein wurden bereits Konzentrationen bis zu 1.4 µg/L bestimmt (ARW/VCI1993). Aufgrund seiner schlechten Abbaubarkeit ist diese Substanz bereits im Uferfiltrat (Rheinwasser bei Mainz) in einer Konzentration von 20 ng/L nachgewiesen worden. In den darauffolgenden Rohwasseraufbereitungsstufen scheint es nahezu vollständig eliminiert zu werden. Im Trinkwasser konnte dieser Stoff bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden.

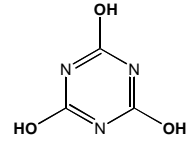




Atrazin-desethyl-
desisopropyl

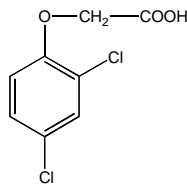


2-Hydroxy-atrazin

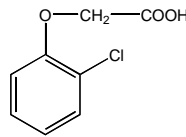


Cyanursäure

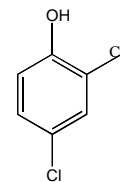
Abb. 64: Strukturformeln von Atrazin und –metaboliten (**CLUSTER I**)



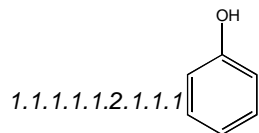
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure



o-Chlorphenoxyessigsäure

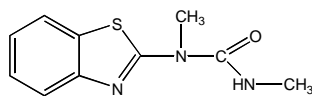


2,4-Dichlorphenol

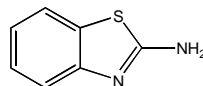


Phenol

Abb. 65: Strukturformeln von 2,4-D und –metaboliten (**CLUSTER II**)

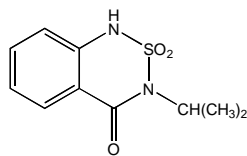


Methabenzthiazuron

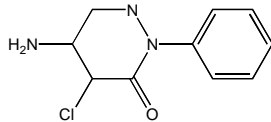


2-Aminobenzothiazol

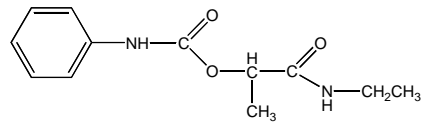
Abb. 66: Strukturformeln von Methabenzthiazuron und –metabolit (**CLUSTER III**)



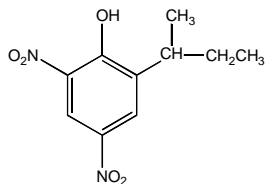
Bentazon



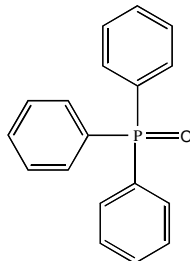
Chloridazon



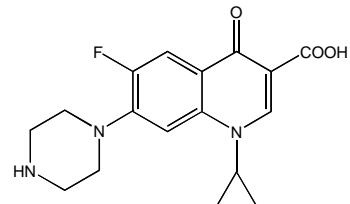
Carbetamid



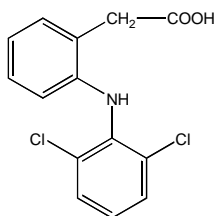
Dinoseb



TPPO



Ciprofloxacin



Diclofenac

Abb. 67: Weitere Strukturformeln von eingesetzten Modellverbindungen

6.3.5 Experimentelle Ergebnisse

6.3.5.1 Desorptionsverhalten (Wiederfindung)

1.1.1.1.2 Praktische Durchführung

Ziel der Untersuchungen war es, eine vergleichende Übersicht über alle Modellsubstanzen bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens an der gewählten Festphase zu gewinnen. Aufgrund der sehr verschiedenen Responsefaktoren (vgl. Anhang A12) wurde, um die Ergebnisse zwischen den Modellsubstanzen besser vergleichen zu können, eine hohe Dotierungskonzentration von 500 ng_{abs.} pro Substanz gewählt (Ausnahme Cyanursäure). Als Matrix wurde Karlsruher Leitungswasser (KaWa) eingesetzt. Zur Standardisierung wurden nur zwei verschiedene Probenvolumina eingesetzt: Für die Verbindungen Cyanursäure sowie Atrazin-desethyl-desisopropyl wurde aufgrund ihres geringeren Durchbruchvolumens als

Anreicherungsvolumen 100 mL ausgewählt, für alle anderen Verbindungen wurde aus 500 mL Wasserprobe angereichert. Die mit der jeweiligen Substanz dotierte Probe³¹ wurde mit einer Flußrate von 2 mL/min durch die mit frischem Sorbens gefüllte Kartusche gepumpt. Anschließend wurde diese in einem HPLC-Säulenofen auf 50° C temperiert und der Gradient gestartet (Elutionsschritt). Für einen Teil der Modellsubstanzen wurde ein saurer Eluent zur Desorption eingesetzt. Hierzu erfolgte jeweils ein 1%iger Zusatz von konz. Essigsäure zum Elutionsgemisch, es resultierte ein Anfangs-pH-Wert von 3.

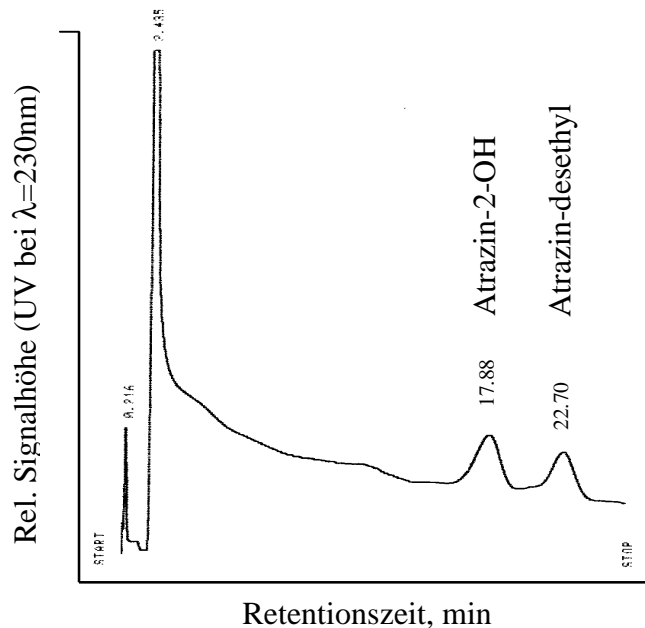


Abb. 68: Ergebnis eines Anreicherungsversuches mit UV-Detektion ($\lambda = 230 \text{ nm}$):

1. Peak \equiv desorbiertes Atrazin-2-OH; 2. Peak \equiv desorbiertes Atrazin-desethyl
(Konzentration je 500 ng_{abs.})

Je nach Versuch wurde als Detektor UV-Detektion und/oder MS-Detektion eingesetzt. In Abb. 68 ist ein Beispiel eines Anreicherungsversuches von Triazin-Metaboliten angegeben. Diese konnten in Form symmetrischer Peaks desorbiert werden und zeigten sehr gute Wiederfindungen (vgl. Abb. 71).

Abb. 69 zeigt einen MS-Datenplot der sehr polaren Verbindungen Cyanursäure und Atrazin-desethyl-desisopropyl. Aufgrund des extrem niedrigen molaren Response von Cyanursäure mußte für diesen Versuch eine sehr hohe Konzentration (47 μg_{abs}) eingesetzt werden, um auswertbare Signale zu erhalten.

³¹ Der pH-Wert der Probe wurde dabei nicht verändert (z.B. durch Ansäuern), d.h. es wurde im Bereich 7.1 – 7.5 pH angereichert.

Trotz des geringen Probenvolumens bricht ganz offensichtlich diese Verbindung sehr früh durch und zeigt mit 10 - 20 % die schlechteste Wiederfindung aller Modellsubstanzen. Hier mußte ein Bereich angegeben werden, da aufgrund großer Schwankungen kein statistisch akzeptabler Mittelwert berechenbar war. Wie aus Abb. 69 weiterhin folgt, konnte der sehr polare Triazin-Metabolit Atrazin-desethyl-desisopropyl dagegen mit guten Wiederfindungen bestimmt werden, so daß (mit Ausnahme der Cyanursäure) LiChrolut-EN zur Anreicherung von Triazinen sehr gut geeignet ist.

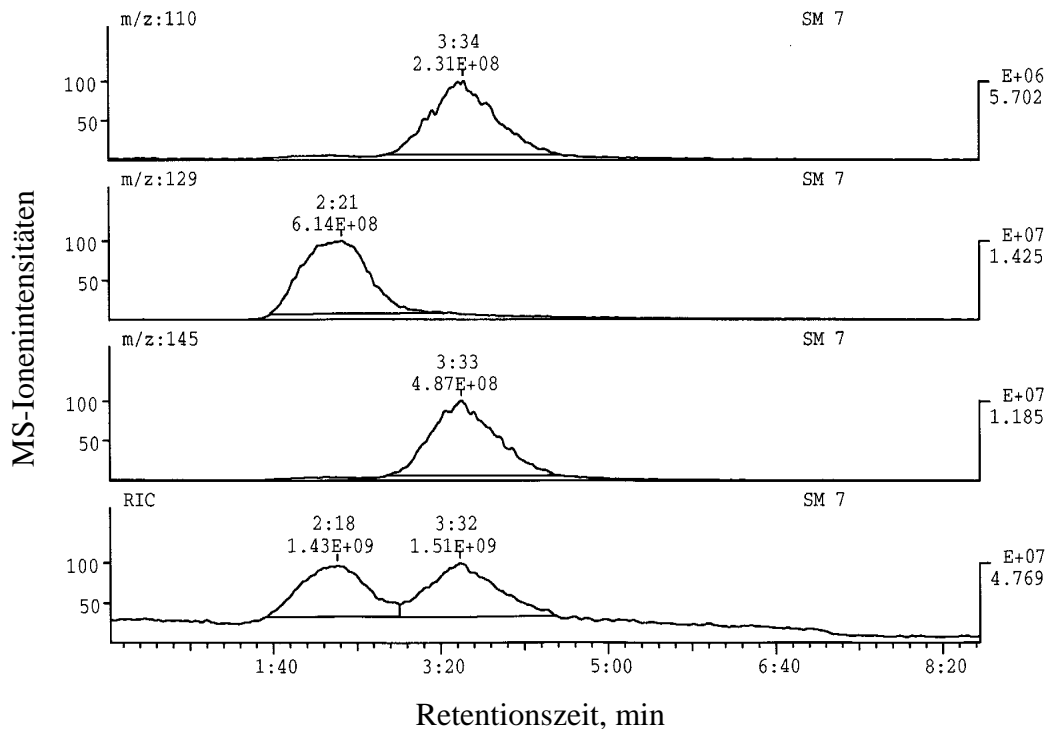


Abb. 69: Ergebnis eines Anreicherungsversuches mit MS-Detektion³²:

1. Peak \equiv desorbierte Cyanursäure ($c = 47 \mu\text{g}_{\text{abs.}}$);
2. Peak \equiv desorbiertes Atrazin-desethyl-desisopropyl ((Konzentration $500 \text{ ng}_{\text{abs.}}$))

Einen weiteren Anreicherungsversuch mit Chloridazon bzw. Carbetamid zeigt Abb. 70. Im Vergleich zu dem vorhergehenden Beispiel ist bereits eine geringere Desorption erkennbar: Die Peaks werden breiter und die Empfindlichkeit sinkt. Dies ist besonders stark beim Carbetamid (SIM-Spur 221) erkennbar. Wäre jetzt noch mehr (als in KaWa enthalten) organische Matrix vorhanden gewesen, wären hier keine auswertbaren Signale mehr auflösbar gewesen. Dies zeigen spätere Versuche ohne Zugabe einer Modellsubstanz.

³² In Abb. 69 sind die sog. SIM (single-ion-monitoring)-Massenspuren abgebildet: Diese Einzelmassen sind für die jeweilige Substanz charakteristisch (Cyanursäure m/z 129; A-desethyl-desisopropyl m/z 110; 145).

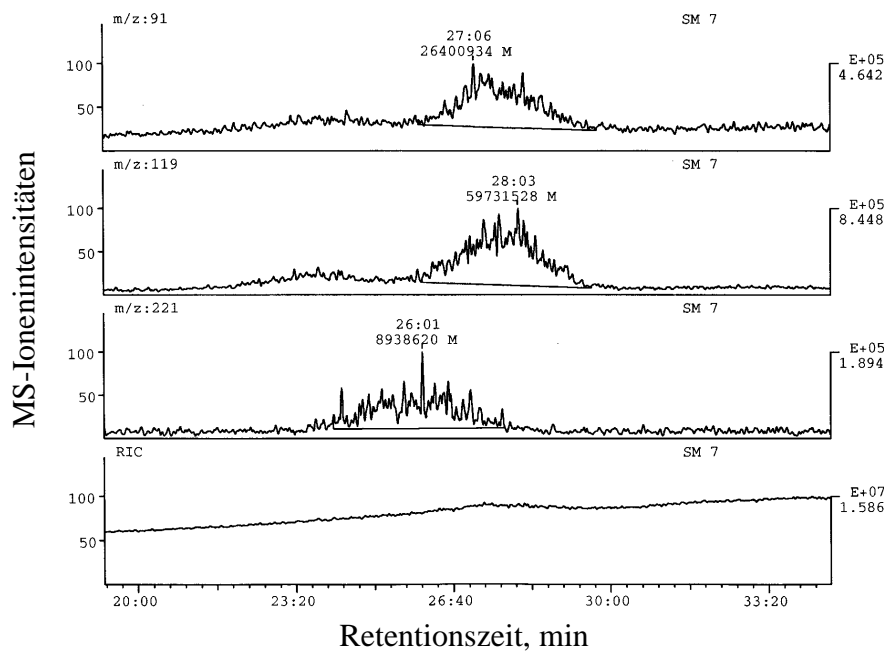


Abb. 70: Ergebnis eines Anreicherungsversuches mit MS-Detektion

1. Peak \equiv desorbiertes Chloridazon (Signal bei Retentionszeit 26.01 min)
2. Peak \equiv desorbiertes Carbetamid (Signal bei Retentionszeit 27.50 min)

Diese drei Abbildungen sollten beispielhaft die Möglichkeiten, aber auch die Grenzen des Anreicherungskonzeptes anhand typischer Substanzen aufzeigen.

In Abb. 71 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Wiederfindungen zu allen Modellsubstanzen angegeben. Es zeigen sich einige interessante Abweichungen von dem aufgrund der jeweiligen Strukturformel zu erwartendem Verhalten bezüglich des pH-Wertes bei der Elution. So ist (wie erwartet) für die Verbindungen Bentazon bzw. 2,4-D ein saurer pH-Wert bei der Elution ein Muß. Für die Verbindungen Ciprofloxacin, Dinoseb und Diclofenac ist eine saure Elution gescheitert. Bei Ciprofloxacin ist dieses Ergebnis nicht vereinbar mit vorhergehenden Resultaten der analytischen HPLC, wo scharfe Peaks nur bei einem stark sauren Eluenten erzielt werden konnten. Möglicherweise hat sich die Referenzsubstanz partiell zersetzt, diese Vermutung konnte mangels neuer Referenzverbindung nicht mehr bewiesen werden. Auch ist die Wiederfindung mit 49 % nicht akzeptabel. Bei Dinoseb bzw. beim Diclofenac scheint der unpolare Charakter des Restmoleküls insoweit zu überwiegen, daß nicht wie z.B. bei dem aciden H-Atom der Phenol-OH-Gruppe ein Ansäuern des Eluenten zur Adsorption erforderlich ist.

Zu diskutieren sind auch die nicht akzeptablen Wiederfindungen für die Verbindungen Methabenzthiazuron (56 %) und 2,4-Dichlorphenol (49 %). Für diese Stoffe ist LiChrolut-EN eindeutig nicht geeignet zur Anreicherung, die Resultate von offline-Anreicherungsversuchen zeigen ähnlich unbefriedigende Werte, so daß kein online-Apparatur-spezifisches Problem vorliegt (Junker-Buchheit, 1998).

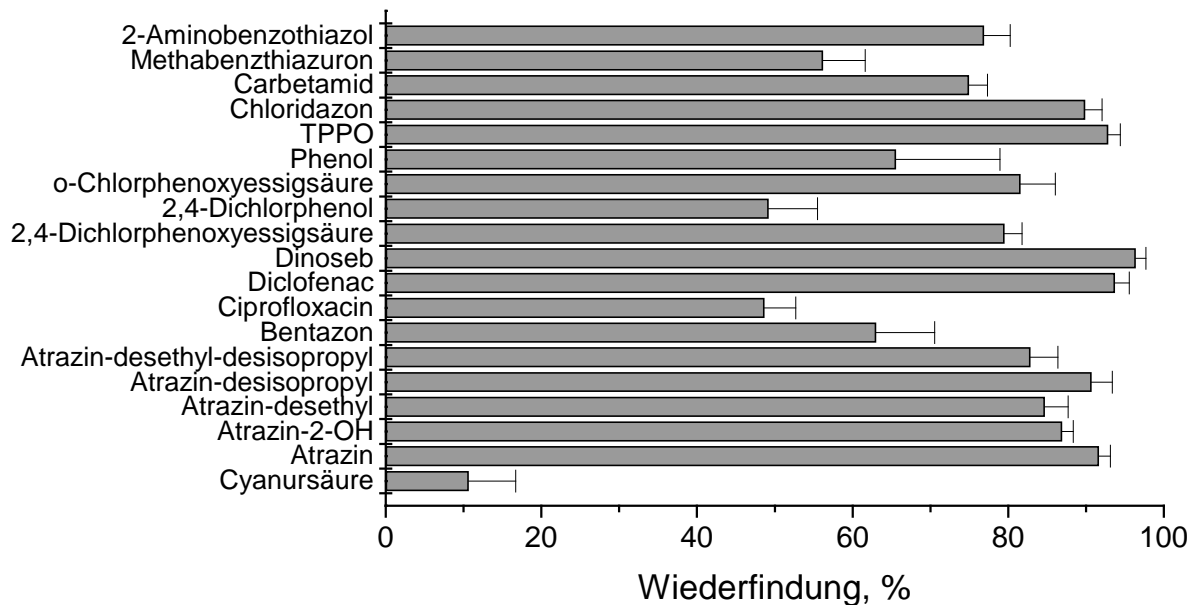


Abb. 71: Übersicht über Bestimmung der Wiederfindungen des Modellsubstanz-Gemischs an dem Sorbens LiChrolut-EN (Anzahl Versuche n=3)

6.3.5.2 Bestimmung des Kapazitätsfaktors

In Kap. 4.2.1.4 wurde die experimentelle Bestimmung des Kapazitätsfaktors k' beschrieben und in Abb. 12 anhand eines Beispiels der Verlauf der Funktion $k' = f(\text{Wassergehalt des Eluenten})$ gezeigt. Weiterhin wurde ausgearbeitet, daß es zwei Verfahren zur Bestimmung des Durchbruchsvolumens gibt. Das erste Verfahren wurde aufgrund des hohen Substanzbedarfs als nicht praktikabel erkannt und lediglich an zwei Beispielen aufgezeigt (vgl. Abb. 10). Das zweite Verfahren („Bestimmung des chromatographischen Durchbruchsvolumens“) wurde als einfach durchzuführende Methode für die weiteren Experimente ausgewählt. Ziel dieser Arbeiten war zum einen eine vergleichende Übersicht alle Modellsubstanzen bezüglich des Verlaufs der o.g. Funktion zu erstellen. Aufgrund der bereits erläuterten Bedeutung von dem Kapazitätsfaktor bei 100%-Wassergehalt des Eluenten (k'_{100}) sollten vor allem bei Vorhandensein polarer Substituenten besonderes Augenmerk auf den Bereich 80 bis 100 % Wassergehalt gerichtet werden.

Zum anderen sollte anhand des experimentell ermittelten Datensatzes der Versuch unternommen werden, eine praktisch verwertbare Extrapolation von k'_{100} durchzuführen. Gleichzeitig sollte die Grenze der Extrapolationsmöglichkeit charakterisiert werden, d.h. es war zu prüfen, ob die vorgeschlagene Extrapolation über eine spezifische Substanzklasse hinaus verallgemeinerbar ist.

Im folgenden sind einige Beispiele angeführt, wobei eine Zusammenfassung nach Substanzgruppen vorgenommen wurde. Die Einzelergebnisse zu jeder Substanz finden sich im Anhang A-18³³. Zur späteren Vereinfachung der Extrapolation wurden die k' -Daten logarithmiert.

Beispiel (1)

In Abbildung 72 ist die Hauptkomponente Atrazin, ein durch Abspaltung einer Ethylgruppe entstandener Metabolit (Atrazin-desethyl) sowie die völlig desalkylierte/dechlorierte Rumpfverbindung Cyanursäure dargestellt.

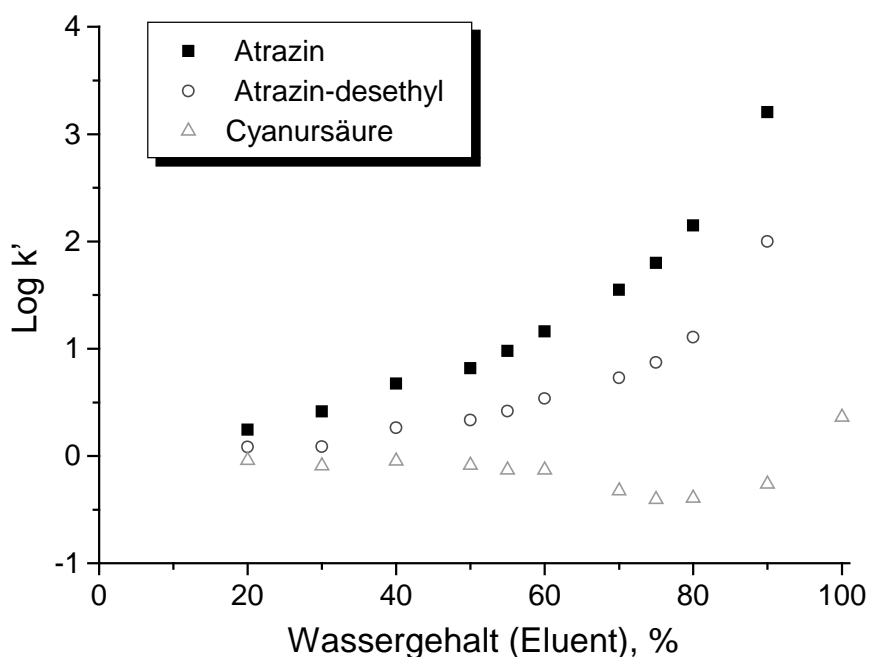


Abb. 72: Übersicht über Log k' -Daten von Atrazin und seinen Metaboliten

Die Verschlechterung der Sorptionseigenschaften an das unpolare Sorbens ist mit Zunahme der Polarität der Metabolite deutlich zu erkennen. Bei Cyanursäure ist fast keine Retention erkennbar, was mit dem Ergebnis der Wiederfindung korreliert.

³³ Dabei wurde nur eine Matrix (Karlsruher Trinkwasser KaWa) als Probenlösung herangezogen und auf eine Charakterisierung des DOC-Einflusses verzichtet.

Beispiel (2)

In der Abb. 73 sind alle eingesetzten Atrazin-Metaboliten ohne die Ausgangssubstanz Atrazin zusammengestellt. Interessant ist das Verhalten bei Abnahme des Alkylierungsgrades (A-desethyl /A-desisopropyl / A-desethyl-desisopropyl).

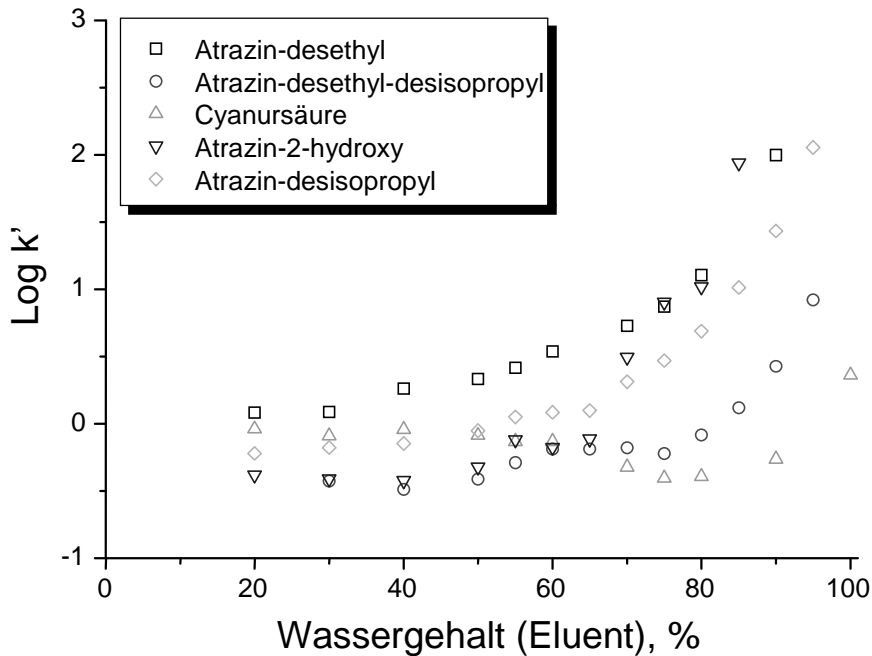


Abb. 73: Übersicht über Log k'-Daten von Atrazinmetaboliten

Durch den sukzessiven Verlust eines Alkylsubstituenten und damit Abnahme des unpolaren Charakters sinkt der Kapazitätsfaktor. Dies ist auch teilweise an den Resultaten der Wiederfindungen bei der Anreicherung zu erkennen (vgl. Abb. 71, Ausnahme Atrazin-desisopropyl). Hingegen zeigt 2-Hydroxy-atrazin eher ein dem unpolaren Metaboliten Atrazin-desethyl analoges Adsorptionsverhalten.

Beispiel (3)

In Abb. 74 sind jeweils die Metabolite und die Ausgangsverbindung 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure dargestellt. Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen nimmt offensichtlich die Adsorbierbarkeit bei der Metabolisierung des 2,4-D zu (Ausnahme o-Chlorphenoxyessigsäure). Dies ist durch die sukzessive Abspaltung eines Chlor-Atoms und gleichzeitiger Abspaltung des Essigsäure-Rests zu erklären.

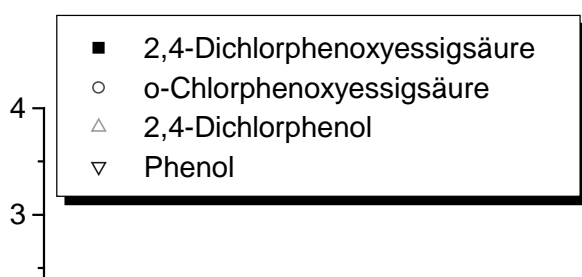


Abb. 74: Übersicht über Log k' -Daten von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und ihren Metaboliten

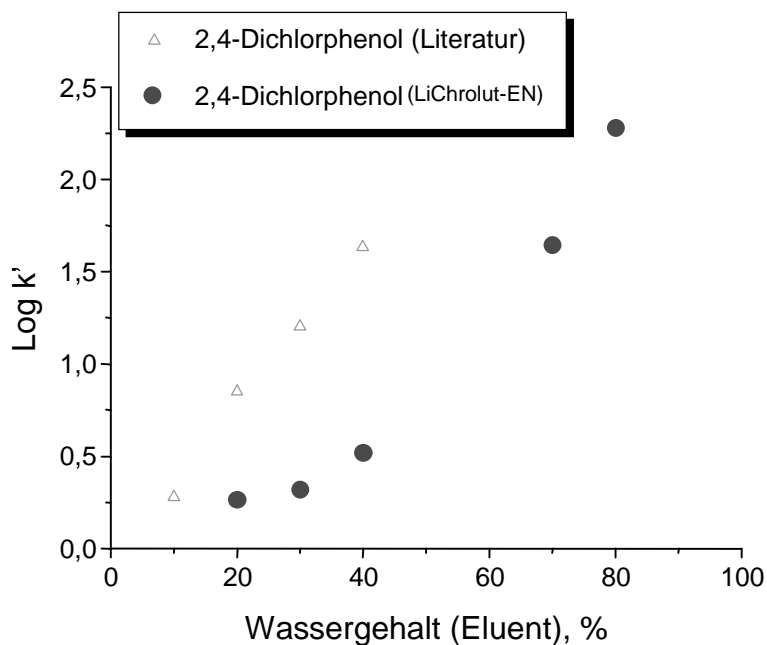
Beispiel (4)

Methabenzthiazuron und sein Metabolit 2-Aminobenzothiazol sind in Abb. 75 gezeigt. Die Ausgangsverbindung (schwarzes Viereck) ist unpolarer, durch die Metabolisierung (hier zunächst Demethylierung und anschließende Deaminierung) ist nur noch das Rumpfgerüst eines Benzimidazols übrig (rotes Dreieck), welches offensichtlich polarere Eigenschaften und damit geringere Retention am eingesetzten Sorbens aufweist.

Abb. 75: Übersicht über Log k' -Daten von Methabenzthiazuron und -metabolit

Ingesamt zeigt sich bei allen eingesetzten Substanzen, die von ihren strukturellen Bausteinen (Inkrementen) einen sehr unterschiedlichen chemischen Charakter haben, ein ähnliches Verhalten beim Übergang von der Ausgangssubstanz auf die jeweiligen Metabolite. Der Verlauf der Funktion $\text{Log } k' = f(\text{Wassergehalt des Eluenten})$ weist für alle getesteten Verbindungen an dem eingesetzten Sorbens (LiChrolut EN) einen exponentiellen Charakter auf.

Im folgenden soll durch einen Vergleich mit einem Literaturresultat (C18-modifiziertes Silicagel) Unterschiede zwischen verschiedenen Sorbenstypen aufgezeigt werden (Werkhoven-Goewie et al. 1981). An dem C18-Material wurde ein **linearer Zusammenhang** zwischen $\text{log } k'$ und dem Wassergehalt festgestellt. Dieses Ergebnis steht den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Eigenschaften des LiChrolut-EN-Sorbens konträr gegenüber³⁴.



1.1.1.1.3 Abb. 76: Gegenüberstellung von eigenen Laborergebnissen (Sorbens LiChrolut EN) mit

1.1.1.1.4 Literatur-Resultaten (Sorbens C18-mod. Silicagel), Werkhoven-Goewie et al. 1981)

³⁴ Auch für andere Substanzen in dem Literaturzitat wurde für diese Funktion ein linearer Zusammenhang gefunden. Da diese Verbindungen nicht in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, konnten keine weiteren direkten Gegenüberstellungen der Ergebnisse vorgenommen werden.

Offensichtlich existiert bei dem Adsorptionsprozeß an das LiChrolut-EN-Material eine weitere Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Solut und Sorbens. Nach einer von Bowers und Pedigo (1986) vorgeschlagenen Modellvorstellung läßt sich das Ergebnis wie folgt interpretieren:

Innerhalb der Adsorberpolymere gibt es stark quervernetzte Polymerketten-Bereiche und Bereiche ohne Quervernetzung. Diese können in Wechselwirkung treten mit Solutmolekülen, welche π -Elektronensysteme aufweisen (d.h. es existieren zusätzliche π - π -Wechselwirkungen an dem LiChrolut-EN Sorbens). Desweiteren scheint durch interne Quellvorgänge in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Zugang zu diesen nicht quervernetzten Bereichen limitiert zu sein.

6.3.5.3 Anreicherung von DOC-haltigen Proben (Bilanzierung)

Bei der Spurenanalytik von Realproben ist häufig mit einem mehr oder weniger hohen Anteil an gelösten organischen Kohlenstoff-haltigen Verbindungen (sog. DOC) zu rechnen. Diese können je nach Konzentration und Charakter die Durchführung einer Analyse in Abhängigkeit des anzureichernden Probenvolumens erheblich störend beeinflussen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Auswirkungen dieser Hintergrundmatrix speziell auf die Resultate einer Kopplung online-Anreicherung-LC/MS charakterisiert werden .

(1) Kapazitätsbestimmung an DOC-beladenem Sorbens–Adsorptionsschritt-

In Kap. 4.2.1.4 sowie in dem technischen Datenblatt des Herstellers zeigte LiChrolut-EN sehr hohe Kapazitätswerte (z.B. 130 mg Coffein/500 mg Masse Sorbens). Im folgenden sollte nun untersucht werden, inwieweit durch die (vorherige Adsorption) von Matrixbestandteilen die Kapazität des Sorbens signifikant beeinträchtigt wird. Dazu wurde vor dem Versuch die Matrix RW-1 (Beschreibung vgl. Kap. 6.3.4 S. 124) und anschließend eine Coffein-Testlösung zur Bestimmung des kapazitiven Durchbruchvolumens durch das Festbett gepumpt. Die Anlagenkonfiguration entsprach dem Anlagenkonzept A.

Tab. 8: Darstellung der Meßdaten für die Parameter Durchbruchvolumen bzw. Kapazität (Testsubstanz Coffein) für LiChrolut-EN-Sorbens vor bzw. nach Perkolation von DOC-haltiger Probenlösung

DOC-freie Säule		DOC-beladene Säule		
V_D , mL	C_{Kap} , g Sorptiv/g Sorbens	↓Versuch-Nr./ pH-Wert ³⁵	V_D , mL	C_{Kap} , g Sorptiv/g Sorbens
13.67	0.13	V1 / 7.3	13.3	0.13
11.63	0.11	V2 / 7.3	16.5	0.17
14.12	0.14	V3 / 3.0	11.9	0.12
12.48	0.12	V4 / 3.0	14.9	0.15

³⁵ Zu den dazugehörigen DOC-Bilanzen siehe Anhang A17

Wie aus dem Vergleich der zwei Versuchsreihen hervorgeht, kann mit der durch diese Anlagenkonfiguration erzielbaren Genauigkeit der Datenerfassung kein Einfluß durch DOC-Bestandteile festgestellt werden. Bedingt durch die Limitierung, daß der UV-Detektor nicht zwischen Durchbruch der Modellsubstanz Coffein und der DOC-Modelllösung unterscheiden konnte, mußte der Versuch in 2 Schritten durchgeführt werden (d.h. Perkolation der DOC-Lösung und anschließend der Coffeinlösung). Die gleichzeitige Durchführung hätte den Einsatz radioaktiv markierter Verbindungen erfordert, die nicht zur Verfügung standen

(2) DOC-Adsorption bei verschiedenen pH-Werten – Adsorptionsschritt-

Hierbei wurde wie bei der vorhergehenden als Modellmatrix beispielhaft die Matrix RW-1 (Beschreibung vgl. Kap. 6.3.4 S. 124) ausgewählt und bei neutralem bzw. saurem pH-Wert durch Anlagenkonzept A gepumpt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch konz. Phosphorsäure auf pH-Wert 3. Das Eluat am Säulenausgang wurde aufgefangen und mittels eines Total Organic Carbon Analyzer TOC 5000 (Shimadzu) eine DOC-Quantifizierung durchgeführt.

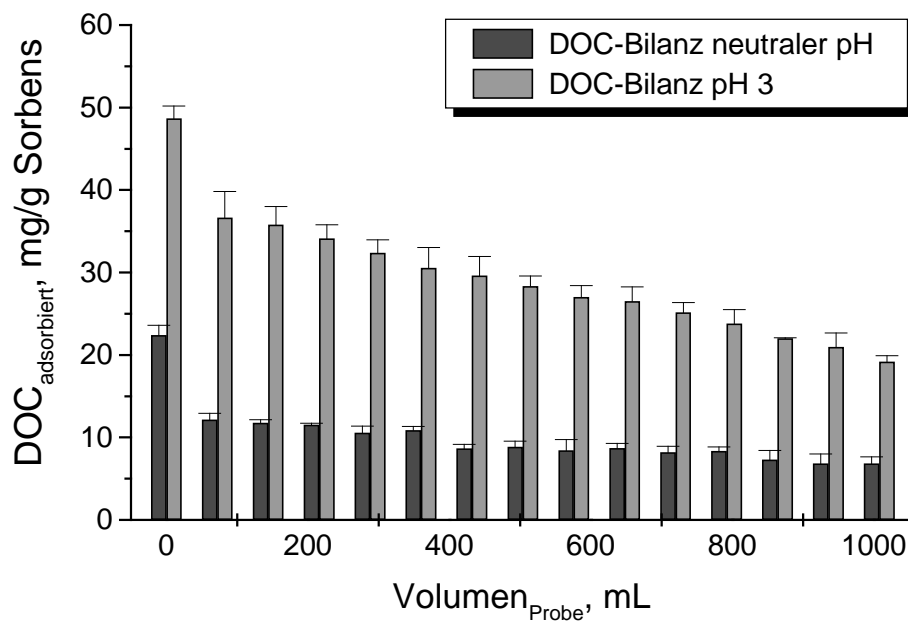


Abb. 77: Darstellung des an dem Sorbens adsorbierten $DOC_{\text{adsorbiert}} [=DOC_{\text{Feed}}-DOC_{\text{Eluat}}]$; Probe RW-1

Das Ergebnis dieser Versuchsreihen ist in Abb. 77 dargestellt. Es zeigt sich, daß bei Absenken des pH-Wertes erheblich mehr DOC an LiChrolut-EN adsorbiert: So adsorbierten bei neutralem pH-Wert (7.4) der Probenlösung $2.03 \text{ mg}_{\text{abs}} \text{ DOC}$ an dem Sorbens (Mittelwert; Massenkonzentration $DOC_{\text{Probe}} = 9.8 \text{ mg/L}$; Masse Sorbens 200 mg). Wurde auf einen pH-

Wert von 3.0 angesäuert, so adsorbierten 5.8 mg_{abs} DOC an dem Sorbens (Versuchangaben vgl. neutraler pH-Versuch)

Dies läßt sich durch eine Absättigung der meisten funktionellen Gruppen des DOC durch H₃O⁺-Ionen erklären, der somit weitestgehend ungeladen vorliegt. Dadurch ist keine Abstoßung zwischen den „Polymerketten“ vorhanden und diese lagern sich durch H-Brückenbindung und Van-der-Waals-Kräfte zu einem dichten „Knäuel“ zusammen, das durch seinen unpolaren Charakter sehr gut an das ebenfalls unpolare EN-Sorbens adsorbieren kann.

(3) Verhalten des DOC bei größeren Probenmengen (V > 1L) –**Adsorptionsschritt**–

Dazu wurden von den beiden Realproben RW1 bzw. RW2 je 2000 mL (ohne Zugabe von Modellanalyt) durch eine frische Sorbenspackung mit 2 mL/min gepumpt und das Eluat am Säulenausgang durch eine UV-Durchflußzelle geleitet. Man erkennt bei beiden Proben einen nahezu sofortigen Durchbruch von bei $\lambda=254$ nm absorbierenden Substanzen. Im Verlauf des Versuchs ist ein leichter Anstieg der spektralen Absorption des Eluates erkennbar, was auf einen zunehmenden Durchbruch von Substanzgruppen hindeutet, die zu Beginn noch an der Festphase adsorbiert wurden. Das Ausmaß dieses zunehmenden Durchbruchs läßt sich mit dieser Detektionsart lediglich qualitativ abschätzen.

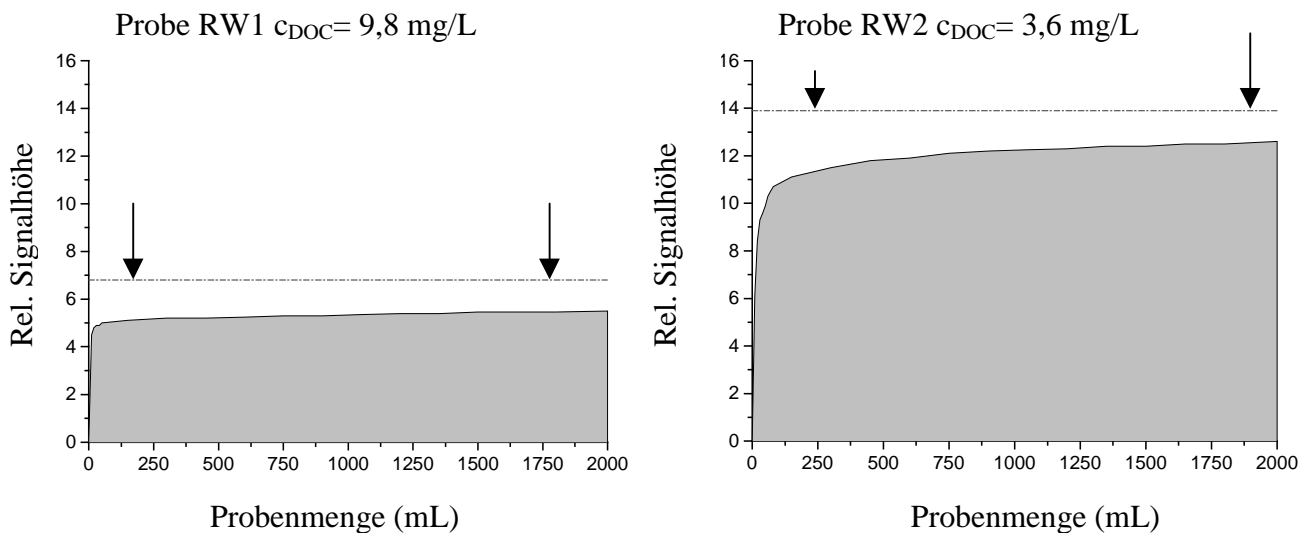


Abb. 78: Gegenüberstellung UV-Messung ($\lambda=254$ nm) des Eluats von Probe RW1 und Probe RW2³⁶

Hier werden lediglich die bei der Wellenlänge $\lambda=254$ nm absorbierenden Substanzklassen erfaßt. Um quantitative Aussagen über die Beeinflussung der Gesamtkapazität des Sorbens machen zu können, wurde in einer weiteren Versuchsreihe 2 Liter der Realprobe RW1 durch

³⁶ Die mit dem Pfeil gekennzeichnete gestrichelte Linie kennzeichnet die UV-Absorption der Originallösung.

das Festbett gepumpt und anschließend mit der polaren Testsubstanz Coffein ein kapazitiver Durchbruchversuch durchgeführt. Selbst nach dieser sehr großen Probenmenge mit einem hohen DOC-Gehalt konnten noch 51,8 % bzw. 46,6 % (Wiederholung) der Kapazität des reinen, unbeladenen Materials festgestellt werden (= 259,6 mg bzw. 233,2 mg Substanz adsorbiert an dem Matrix-beladenen Sorbens). Trotz der Belegung eines großen Anteils der Sorptionsplätze nach Perkolation der DOC-Modellösung war also noch etwa die Hälfte der ursprünglichen Kapazität vorhanden, was für die Adsorption von Spurensubstanzen noch ausreichen würde. Vom rein kapazitiven Standpunkt betrachtet besitzt die eingesetzte Masse des EN-Material demnach ausreichend Kapazität, um sowohl 2 Liter Realprobe mit hohem DOC-Gehalt als auch noch weitere Substanzen wie z.B. Pestizide zu adsorbieren (diese liegen i.a. in einem um Größenordnungen niedrigeren Konzentrationsbereich vor, statt mg-Konzentrationen ist lediglich mit μg - oder sogar ng -Konzentrationen zu rechnen). Die Auswirkungen dieser hohen adsorbierten DOC-Konzentrationen auf die Detektionstechnik ist Inhalt der nachfolgenden Kapitel.

(4) Verhalten des DOC bei der Analytik (**Desorptionsschritt**)

Es wurde 1 Liter Realprobe (Bezeichnung RW-1³⁷) bei neutralem, saurem und basischen pH-Werten durch die Säule gepumpt (ohne Zusatz von Modellsubstanzen). Danach sollte das Elutionsverhalten unter Variation des pH-Wertes der Elutionslösung untersucht werden. Zunächst wurde mit einem **neutralen HPLC-Gradienten** (vgl. Beschreibung in Kap.6.3.3 zu Abb. 58) eluiert. In Abb. 79 ist die UV₂₅₄-Spur abgebildet. Dabei zeigt sich ab einer Retentionszeit von 8 min ein breiter Substanzpeak („hump“). Aufgrund der Lösemittelzusammensetzung in diesem Bereich (zunehmender Anteil des unpolaren Acetonitrils) dürfte dieser dem hydrophoberen, nicht dissoziierten DOC-Anteil entsprechen. Für spätere Versuche resultierte aus diesem Versuchsergebnis, daß die Probenmenge drastisch verkleinert werden muß, da durch diesen „hump“ Substanzpeaks weder im UV-Detektor noch im Massenspektrometer hätten detektiert werden können. Mit beiden Detektoren konnte sogar eine für Realproben sehr hohe Konzentration von 3 µg_{abs} Atrazin nicht als Signal aufgelöst werden.

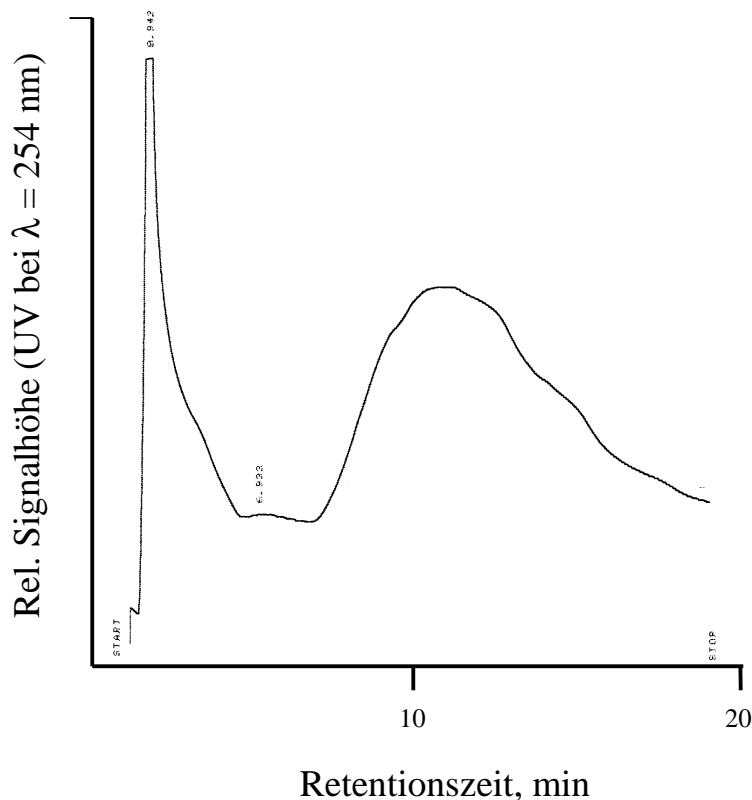


Abb. 79: UV₂₅₄-Spur bei der Desorption von DOC (pH 7.3)
(ohne Zugabe von Modellsubstanzen)

³⁷ Die DOC-Massenkonzentration dieser Matrix beträgt 8.5 mg/L, weiteres siehe Beschreibung in Kap. 6.3.4. Testmatrices)

Aufgrund des vorhergehenden Ergebnisses wurde für die weiteren Versuche die Gesamtprobenmenge halbiert, um ggfs. doch noch Modellsubstanzen detektieren zu können. Zur Untersuchung des Einflusses von gezielten pH-Änderungen in dem Elutionsschritt wurden 500 mL der Realprobe RW1 (ohne Zusatz von Modellsubstanzen) durch das Festbett gepumpt. Anschließend wurde zuerst ein saurer Gradient gefahren (vgl. Beschreibung in Kap. 6.3.3 zu Abb. 58) und direkt danach (d.h. ohne neue DOC-haltige Lösung durch das Festbett zu pumpen) ein basischer Gradient eingesetzt. Letzterer ist häufig bei der Analytik basischer Verbindungen zur Trennung erforderlich. In der Abb. 80 ist die UV-Spur bei der Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$ abgebildet. Während des Versuches wurde die Empfindlichkeit des Detektors nicht verändert. Dabei zeigt sich im sauren pH-Bereich nicht mehr so eine ausgeprägt breite Verteilung wie in Abb. 79. Dies mag zum einen an der deutlich geringeren Probenmenge liegen, zum anderen aber auch an einer durch den sauren pH-Wert bedingten stärkeren Wechselwirkung der DOC-Matrix mit der Festphase

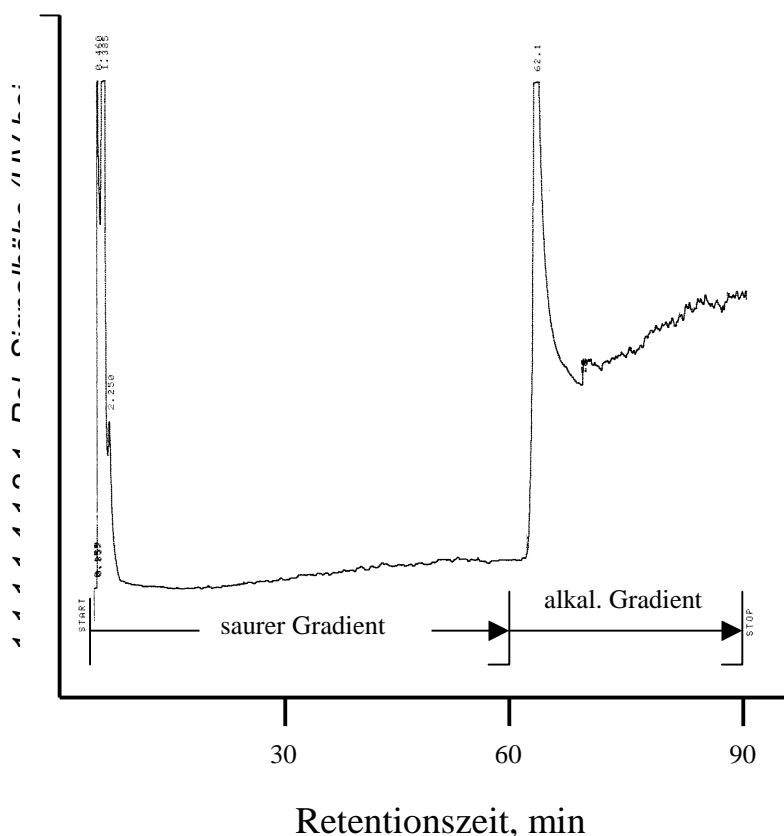


Abb. 80: **Desorption** von DOC-Matrix bei verschiedenen pH-Werten³⁸

³⁸ **Saurer Gradient:** beide Lösemittel jeweils mit einem Zusatz von 1 % konz. Essigsäure; der pH-Wert für 20% Acetonitril bei 0 min beträgt 3.0; **Basischer Gradient:** Zusatz 10 % Trimethylammonium-hydroxid, pH-Wert bei Anfangsbedingungen (s.o.) 8.5. Der Gradientenlauf bei basischem pH-Wert wurde nach ca. 30 min abgebrochen.

Allgemein liegen die Huminstoffe im sauren pH-Bereich protoniert vor und weisen dadurch einen hydrophoberen Charakter auf. Dieser führt zu einer stärkeren Bindung an das Sorbens, sodaß bei Anwendung eines sauren Elutionsmittels weniger Huminstoff-Komponenten desorbiert werden (Gegenüberstellung Abb. 79 und 80).

Ein völlig entgegengesetztes Verhalten ist aber im basischen pH-Bereich festzustellen. Bereits zu Beginn des Gradienten eluiert eine nicht quantifizierbare Menge der DOC-Matrix (die bei der Meß-Wellenlänge absorbiert) und führt zu einem sprunghaften Anstieg der Basislinie. Eine Auswertung von Einzelsubstanzpeaks ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Die Ursache für die verstärkte Desorption dürfte in einer strukturellen Veränderung („Auffaltung“) der DOC-Matrix durch elektrostatische Abstoßung liegen, die die Wechselwirkung mit der Festphase vermindert.

(5) DOC-Massenbilanzierung bei der Desorption

Nachdem auf den vorangegangenen Seiten qualitative Resultate bezüglich des Matrixverhaltens gezeigt wurden, soll im folgenden eine quantitative Bilanzierung der Huminstoff-Komponenten vorgenommen werden. Weiterhin sollten Aussagen dazu abgeleitet werden, ob eine Fraktionierung des DOC an der Festphase erfolgt, d.h. ob bestimmte Substanzklassen selektiv adsorbiert werden. Es wurde daher eine analytische Methode eingesetzt, die nicht nur eine quantitative Bestimmung in sehr geringen Konzentrationsbereichen ermöglicht, sondern auch eine Trennmethode zur Separation in Fraktionen darstellt.

Hierfür hat sich das sog. LC/DOC-Verfahren als Methode der Wahl herausgestellt (vgl. Anhang A13.7). Als Matrix wurden wieder die zwei Modellmatrices RW-1 und RW-2 eingesetzt. Durch den Einsatz verschiedener Matrices sollte feststellbar sein, ob Analogien bei der Adsorption an das Sorbens existieren. Abb. 81 zeigt ein LC/DOC-Chromatogramm. Der hohe Peak mit der Retentionszeit von 28.4 min (**P-1**) entspricht der Originalprobe. Die kleineren, darunterliegenden Peaks entstammen den zu verschiedenen Zeitpunkten genommenen DOC-Proben des Eluats. Der Peak bei RT = 41.9 min ist der sog. „Saltpeak“ und stellt eine systemimmanente Erscheinung (Auftreten in Abhängigkeit von dem Ionengehalt der Probe bzw. ggfs. Puffer) dar. Die Gesamtprobenmenge, die durch die Anreicherungssäule gepumpt wurde, betrug 2 Liter, die Pumprate wurde auf 5 mL/min eingestellt und die Messungen wurden im Anlagenkonzept A durchgeführt. Es ist anhand der Abnahme der Signalhöhe bei P-2 bis P-4 (Proben nacheinander genommen) deutlich zu sehen, daß ein Teil der hochmolekularen Fraktion des DOC an der EN-Festphase adsorbiert wird (in dem Differenzchromatogramm in Abb. 83 auf Seite 147 als Negativpeak dargestellt).

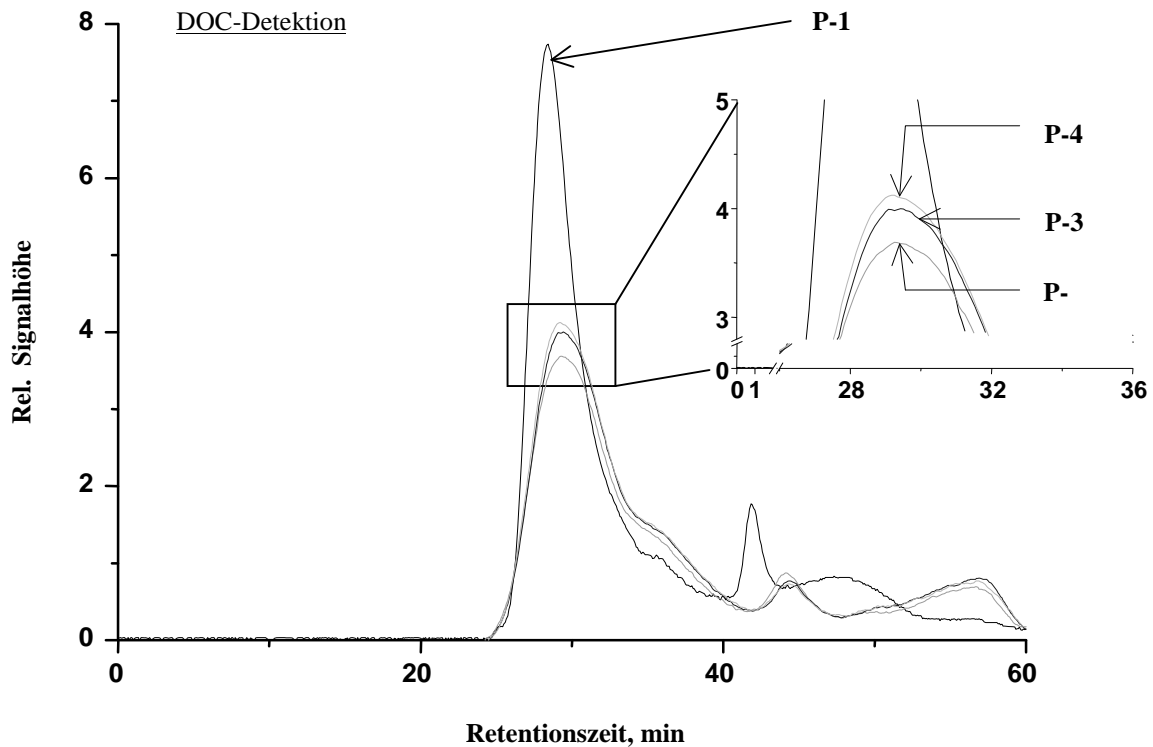


Abb. 81: DOC-Verteilung der Eluat-Proben (Matrix **RW-2**) in Abhängigkeit von der Perkolationsdauer (P-1≡Original-DOC; P-2≡Eluat nach 15 min; P-3≡Eluat nach 60 min; P-4≡Eluat nach 400 min); im rechten Teil Ausschnittsvergrößerung

Die zeitabhängigen Trends sind zwar deutlich differenzierbar, dennoch ist zwischen 15 min und 400 min kein signifikanter Anstieg der DOC-Massenkonzentration im Eluat zu verzeichnen. Der Original-DOC-Gehalt von RW-2 beträgt bei dieser Messung 3.31 mg/L, bei 15 min hat das Eluat einen DOC-Gehalt von 2.91 mg/L und bei 400 min einen Gehalt von 3.13 mg/L³⁹. Um weitergehende qualitative Aussagen bezüglich der adsorbierten DOC-Anteile treffen zu können, ist die eingesetzte Anlage mit einer zusätzlichen UV-Detektion ausgestattet. Das Ergebnis dieser Auswertung zeigt Abb. 82.

Nach den Ergebnissen sowohl der DOC-Chromatogramme als auch der UV-Detektion ist davon auszugehen, daß offensichtlich aufgrund der hohen Kapazität des Sorbens selbst bei vergleichsweise hohen Probenvolumina wie 2 Liter keine Erschöpfung des Sorbens zu verzeichnen ist, sondern während der Anreicherung nahezu gleichmäßig ein konstanter Anteil des DOC adsorbiert.

³⁹ Der maximale Fehler wird für dieses Verfahren mit $\pm 1\%$ angegeben.

Ein Durchbruch aufgrund erschöpfter Sorbenskapazität ist jedoch auch nach 400 min nicht festzustellen. Auch nach den in Abb. 82 gezeigten Ergebnissen der UV-Detektion scheint es sich um eine konstante Verteilung von Fraktion(en) zu handeln, die adsorbieren bzw. eluieren, da keine Verschiebung der Peakmaxima zu verzeichnen ist.

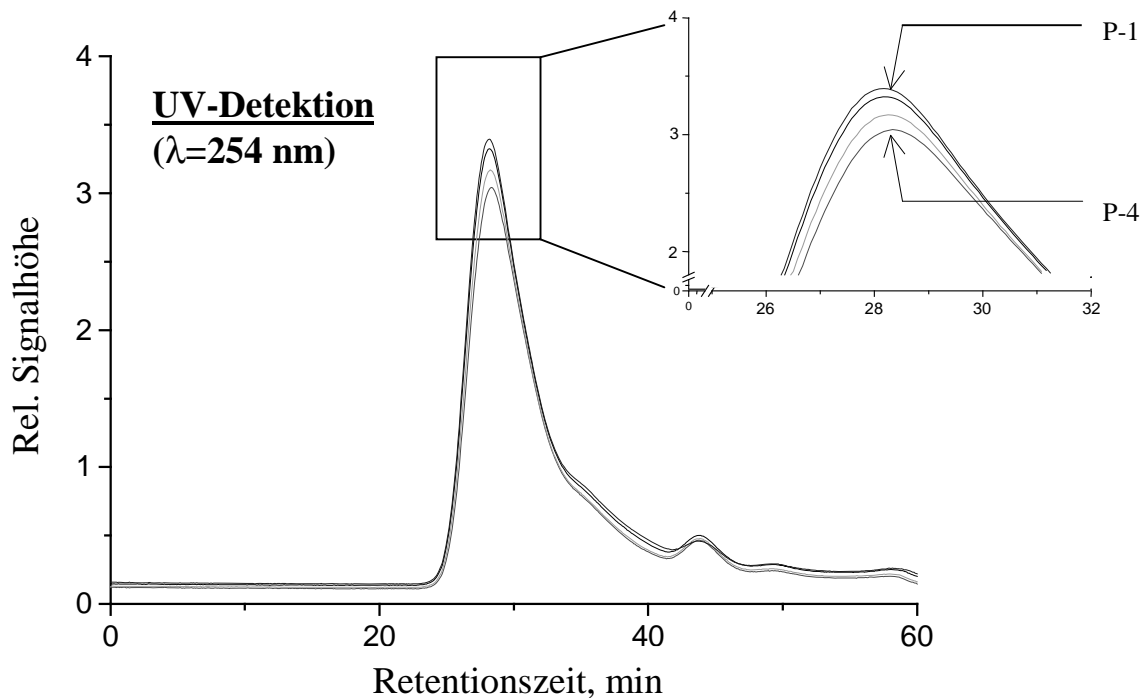


Abb. 82: UV₂₅₄-Spur der Eluat-Proben (Matrix **RW-2**) in Abhängigkeit von der Perkolationsdauer(Bezeichnung der Probe analog Abb. 80)

Das Resultat, daß offensichtlich stets ein bestimmter Anteil des DOC über die Dauer des Anreicherungs Vorgangs adsorbiert, wird ferner noch durch das in Abb. 83 dargestellte Differenzchromatogramm ([DOC-Gehalt zum Zeitpunkt x min] – [DOC-Gehalt Originalprobe]) verdeutlicht⁴⁰. Es treten keinerlei positive oder negative Peaks bei höheren oder niedrigeren Retentionszeiten auf, die auf eine signifikante Fraktionierung der Matrix (d.h. bevorzugte Adsorption bestimmter Substanzklassen) hinweisen würden.

⁴⁰ Die Abb. 83 entspricht der Abb. 81, es wurde jedoch zur Erleichterung der Lesbarkeit auf die Darstellung des Differenzchromatogramms in Abb. 81 verzichtet.

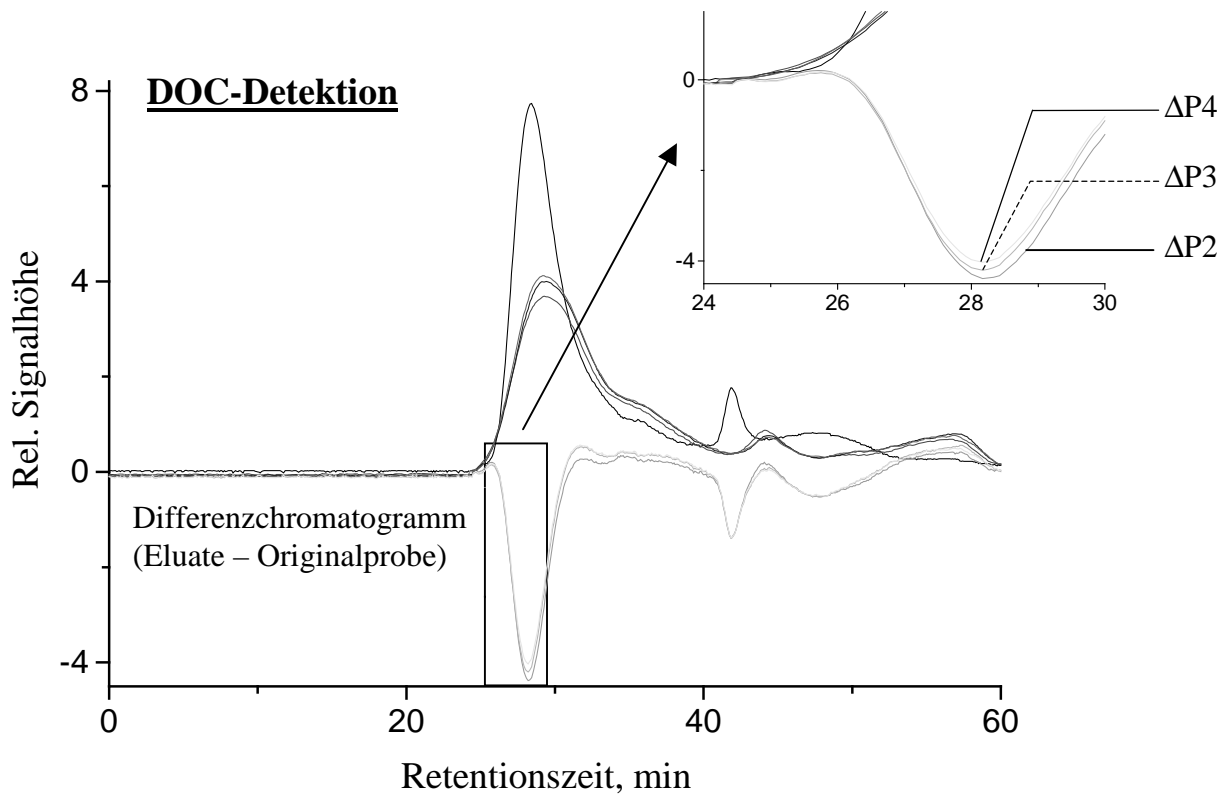


Abb. 83: DOC-Massendifferenz der Eluat-Proben (Matrix **RW-2**) in Abhängigkeit von der Perkolationsdauer (ΔP -2 Differenzwert nach 15 min; ΔP -3 Differenzwert nach 60 min; ΔP -4 Differenzwert nach 400 min)

Eine Bilanzierung der Einzelproben führt zu Abb. 84, in der die einzelnen DOC-Massen über der Zeit aufgetragen sind.

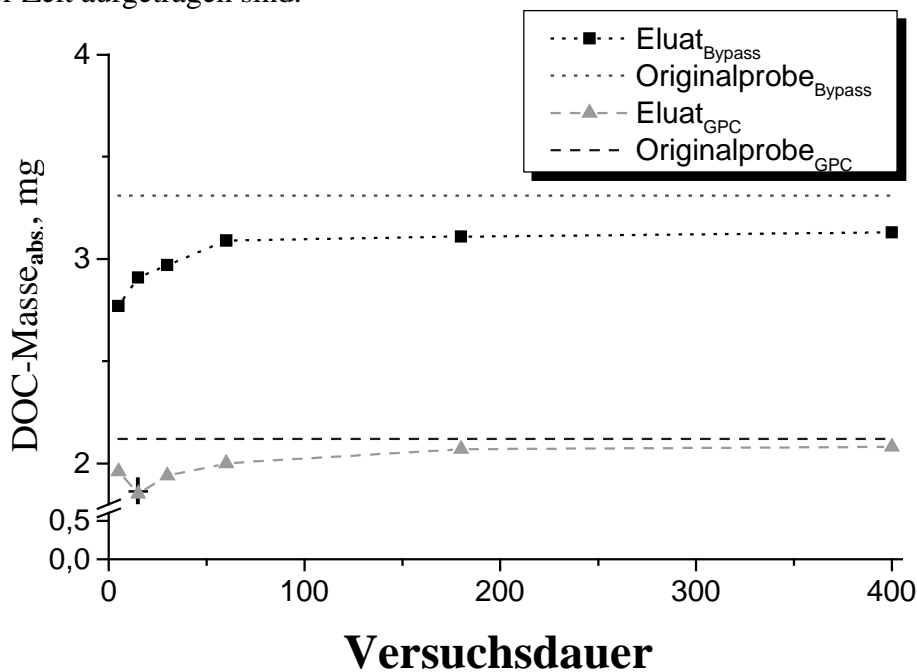


Abb. 84: DOC-Bilanzierung von Eluat-Proben der Modellmatrix RW-2 (der mit einem Kreuz markierte Wert wurde bei der Integration nicht berücksichtigt).

Integriert man nun die in der obigen Abbildung dargestellten Daten, so resultieren die in Tab. 9 aufgeführten Werte. Zu beachten ist, daß wie in Anhang A13.8 genauer ausgeführt, aus einer LC/DOC-Bestimmung zwei Ergebnisse resultieren: Aus der sog. Bypass-Messung (d.h. Umgehung der chromatographischen Säule) erhält man den Gesamt-DOC der Probe und bei Auftrennung an der GPC-Säule den sog. hydrophilen Anteil des DOC (als cDOC bezeichnet). An der Säule adsorbiert verbleibt der sog. hydrophobe Anteil des DOC (als HOC bezeichnet), der jedoch über eine einfache Differenzbildung aus der Bypass-Messung und der Säulenmessung rechnerisch zugänglich ist

1.1.1.1.5 Tab. 9: Bilanzierung der adsorbierten DOC-Fractionen der Modellmatrix RW-2

1.1.1.1.6 (Probenvolumen 2 L); <*> entspricht gemessenem Wert; eingesetzte Sorbensmasse (LiChrolut-EN) = 500 mg

Fraktion	DOC-Masse, mg
1.1.1.1.6.1.1 Originalprobe <*>	6.6
Gesamt-DOC _{adsorbiert} <*>	0.5 (≙ 7.6 % des Gesamt-DOC)
cDOC _{vor EN} <*>	4.2
cDOC _{nach EN} <*>	3.9
cDOC _{adsorbiert}	0.3 (≙ 7.1 % des cDOC)
HOC _{vor EN}	2.4
HOC _{nach EN}	2.2
HOC _{adsorbiert}	0.2 (≙ 8.3 % des HOC)

Bezieht man die gemessenen bzw. berechneten Werte für cDOC bzw. HOC auf den Gesamt-DOC-Gehalt der Originalprobe, so ergibt sich die in Abb. 85 gezeigte Bilanz.

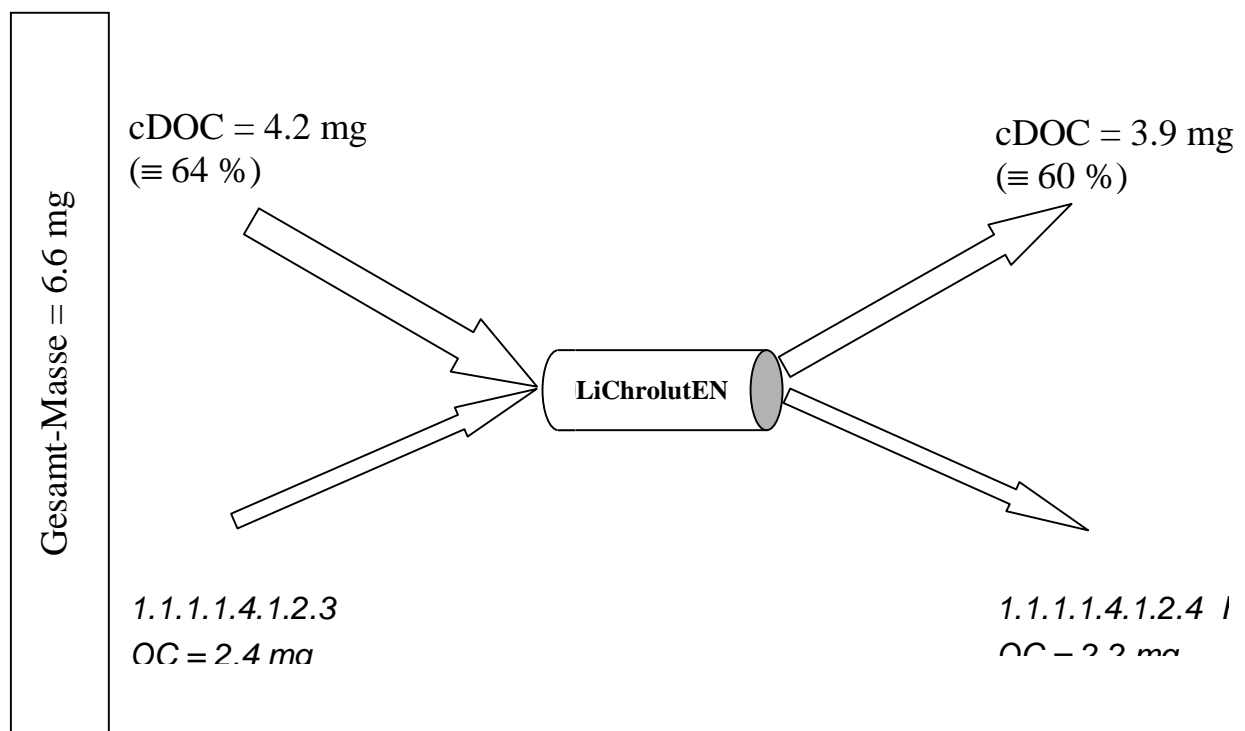


Abb. 85: Übersicht der einzelnen DOC-Fractionen (Bilanzierung prozentual bezogen auf den Gesamt-DOC; Sorbensmasse 500 mg)

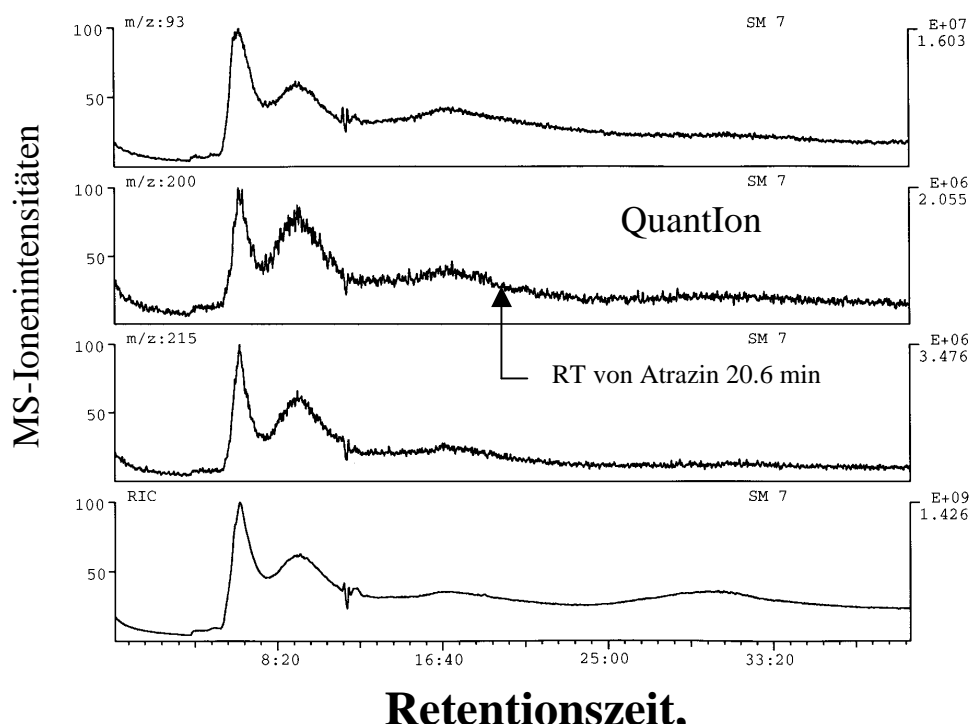
In Abb. 85 bzw. Tab. 9 sind die prozentualen Anteile der DOC-Fractionen vor bzw. nach dem LiChrolut-EN Sorbensbett angegeben. Anhand der gemessenen/berechneten Anteile ist nun eine Quantifizierung der am Sorbens verbleibenden DOC-Fractionen möglich: Bezogen auf die eingesetzte Sorbens-Masse von 500 mg adsorbieren in dem obigen Versuch 7.6 % des Gesamt-DOC (0.5 mg DOC). Weiterhin sind die jeweiligen Abnahmen der DOC-Fractionen angeführt. Offenbar adsorbiert keine der beiden Fraktionen bevorzugt an dem Sorbens, die prozentualen Abnahmen sind bei beiden Fraktionen ähnlich.

Analog zu den bisherigen Ausführungen wurde die zweite Modellmatrix RW-1 analysiert. Die Daten und LC/DOC-Chromatogramme zu dieser Meßreihe finden sich im Anhang A-16. Bei der Auswertung hat sich jedoch herausgestellt, daß bei der Bestimmung des DOC-Gehaltes von Originalprobe_{Bypass} bzw. von EN-Eluat_{Bypass} offenbar (reproduzierbar im Wiederholungsversuch) fehlerhafte Werte gemessen wurden. Dies zeigte sich bei der Berechnung von HOC, der lt. Messung nach Anreicherung zu- statt ab-genommen hat. Dies kann nach den Erfahrungen mit dieser Analysetechnik dann der Fall sein, wenn die Probe hohe Konzentrationen schlechter oxidierbarer Komponenten (z.B. polymere aromatische Strukturverbände) enthält und dann der Oxidationsprozeß des DOC-Reaktors nicht mehr quantitativ verläuft. Dadurch resultieren geringere Wiederfindungen für diese Fraktion.

(6) Auswirkungen des DOC auf die MS-Detektion -Desorptionsschritt-

Nachdem in den bisherigen Versuchsreihen die Auswirkungen von organischen Matrixkomponenten auf die UV-Detektion sowie die Gewinnung quantitativer Aussagen über Art und Ausmaß der DOC-Adsorption an die EN-Phase im Vordergrund standen, sollten nun die Ergebnisse bei der Kopplung mit dem Massenspektrometer ermittelt werden. Wie in Kap. 5.2 näher ausgeführt, handelt es sich dabei um eine sehr selektive und i.a. empfindliche Methode für Substanzen im Spurenbereich. Durch die spezielle Konfiguration des Interface (Particle-Beam) ergeben sich jedoch einige Limitierungen, die im folgenden ermittelt und diskutiert werden.

Da nach den Bilanzierungsversuchen ein Datensatz über die adsorbierte Massenkonzentration der Matrixbestandteile vorlag, wurde aufgrund der für MS-Verhältnisse hohen DOC-Massenkonzentrationen das Probenvolumen der Matrix auf 100 mL gesenkt. Dieses wurde mit je 500 ng_{abs.} der jeweiligen Modellsubstanz dotiert, sofern nicht anders angegeben.



(SIM-Auswertung für Atrazin)

Trotz des guten Responses für Atrazin, des geringen Probenvolumens und der vergleichsweise hohen Dotierkonzentration ist im Bereich der zu erwartenden

Retentionszeit ($R_t = 20.6$ min) kein Peak signal zu erkennen. Ein analoges Ergebnis erhält man für die in der gleichen Probe enthaltenen Substanz Methabenzthiazuron ($R_t = 26.8$ min).

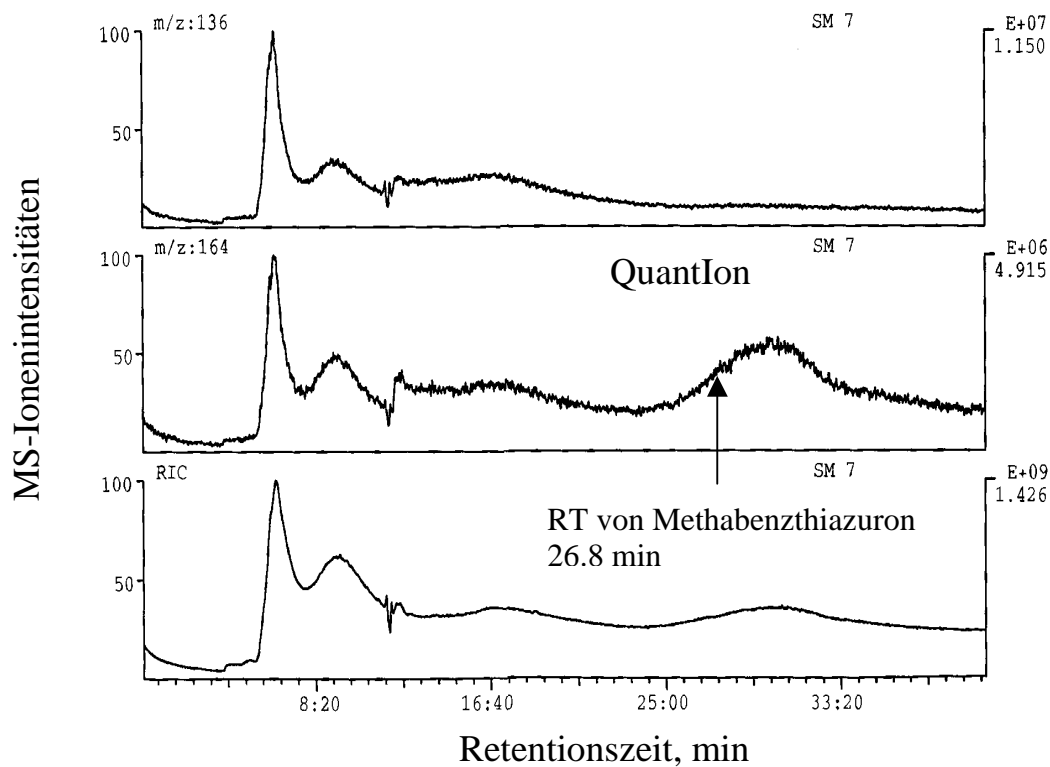
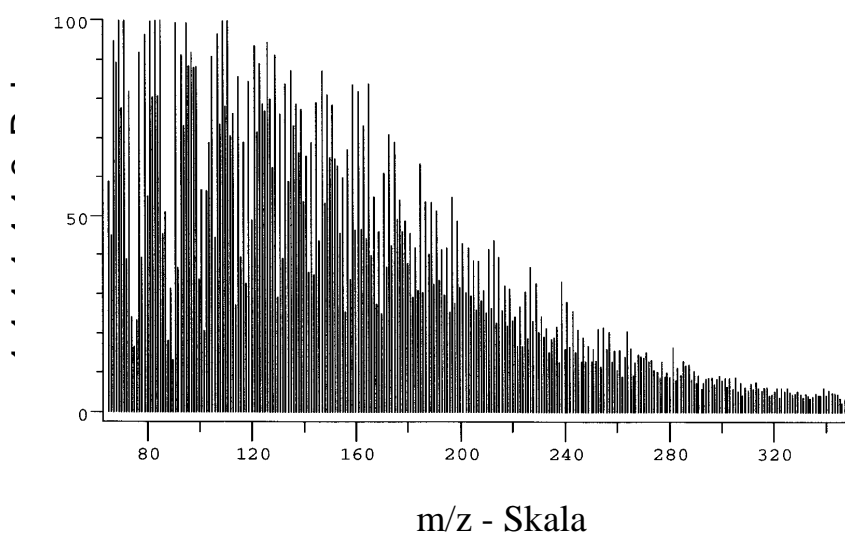


Abb. 87: Anreicherung von Matrix RW-1 dotiert mit Methabenzthiazuron ($m=500$ ng)



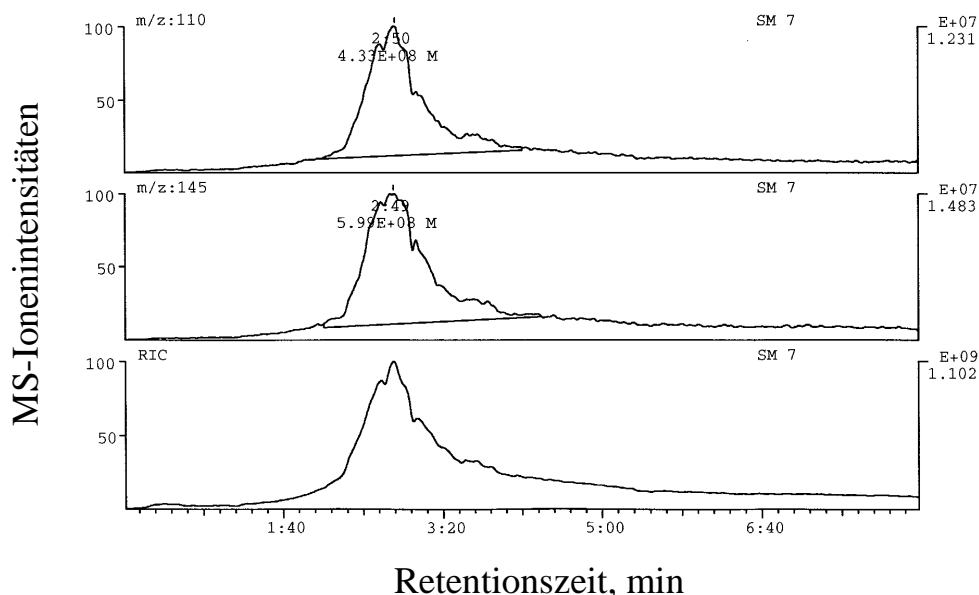
1.1.1.1.4.1.5 Abb. 88: Momentaufnahme des MS-Detektors bei

Selbst bei der sehr substanzspezifischen Auswertungsmethode des SIM konnten die beiden zugegebenen Modellsubstanzen nicht detektiert werden. Der hohe Peak am Anfang beider

Chromatogramme zeigt bei diesen chromatographischen Bedingungen offenbar hervorragend desorbierende DOC-Komponenten. Das Massenspektrometer bietet die Möglichkeit, zu einem beliebigen Zeitpunkt Momentaufnahmen („snapshot“-Technik) der gerade detektierten Massen aufzunehmen. In Abb. 88 ist eine solche Momentaufnahme abgebildet, die in dem Moment, als das hohe Matrixsignal eluierte, aufgenommen wurde. Diese zeigt, daß der DOC-Matrixpeak eine breite Massenverteilung gerade in dem Massen-Bereich ($m/z < 300$) zeigt, der für Substanzerkennung und Strukturaufklärung durch Fragmentierung wichtig ist.

Aufgrund der bereits erwähnten Neigung des Interfaces zu Memory-Effekten und der parallel verlaufenden Verkokung des Ion-Volumens führen solche hohen Matrix-Konzentrationen zu einem sehr hohen Rauschuntergrund, der selbst bei wesentlich später eluierenden Verbindungen eine Signalerkennung unmöglich macht.

Um auszuschließen, daß die vorangegangenen Ergebnisse nur für die eingesetzte Matrix relevant sind, wurde dieser Versuch auch mit der zweiten Matrix RW-2 durchgeführt. Diese wurde dotiert mit Atrazin-desethyl-desisopropyl sowie Cyanursäure, deren Retentionszeiten im Bereich des Matrix-Peaks liegen. Das Ergebnis in Abb. 89 zeigt an der zu erwartenden Retentionszeit in der SIM-Auswertung einen asymmetrischen, aber deutlich vom Untergrund unterscheidbaren Peak.



1.1.1.1.6.1.2 Abb. 89: SIM-Massenspur von Atrazin-desethyl-desisopropyl ($m=500\text{ng}$);

Matrix RW-2

Wählt man jedoch in Kenntnis der Momentaufnahme in Abb. 88 mehrere Massen im Bereich des QuantIons aus, so zeigte sich, daß in dem vermeintlichen Atrazin-Metabolit-Peak (vor allem) Matrixbestandteile mitelulieren, die eine korrekte Quantifizierung unmöglich machen. Weiterhin war, wie das ausgewertete Massenspektrum ergab, eine Strukturaufklärung gleichfalls nicht durchführbar.

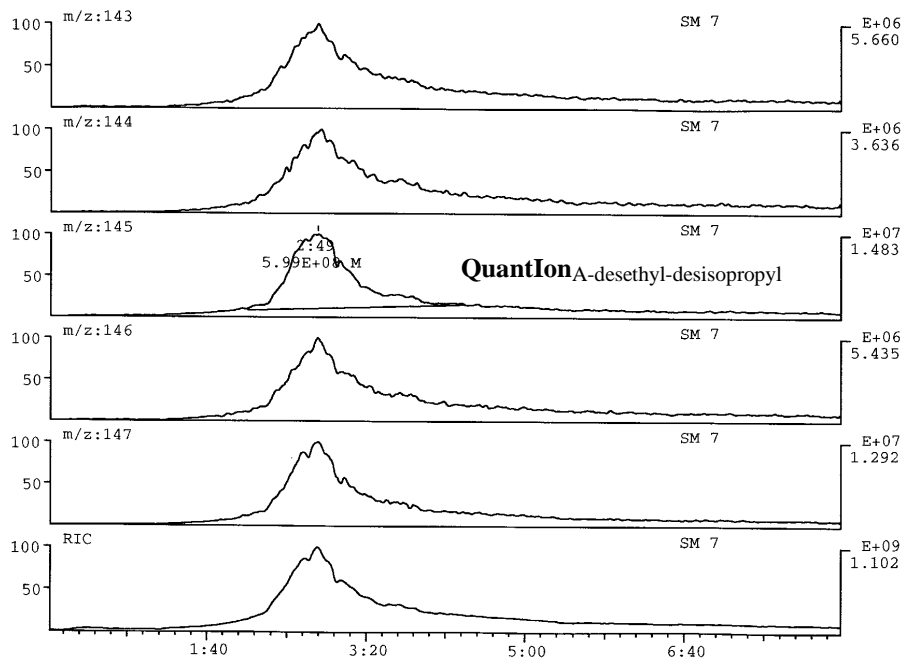


Abb. 90: SIM-Massenspektren mit zufällig ausgewählten SIM-Spektren im Bereich des QuantIons von Atrazin-desethyl-desisopropyl (vgl. Abb. 89)

In Abb. 91 zeigt sich für die Substanz Cyanursäure ein analoges Bild. Aus diesen Ergebnissen muß die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der vorliegende Interface-Typ bei höheren Matrixkonzentrationen und gleichzeitigem Einsatz einer online-Anreicherung (siehe Kap. 4.2) nur sehr beschränkt eingesetzt werden kann. Die strukturell ähnlichen Matrixkomponenten und der Ionisierungsprozeß im Massenspektrometer selbst führen zu einem so hohen Rauschuntergrund, daß Zielsubstanzen in Spurenkonzentrationen nicht mehr detektiert werden können.

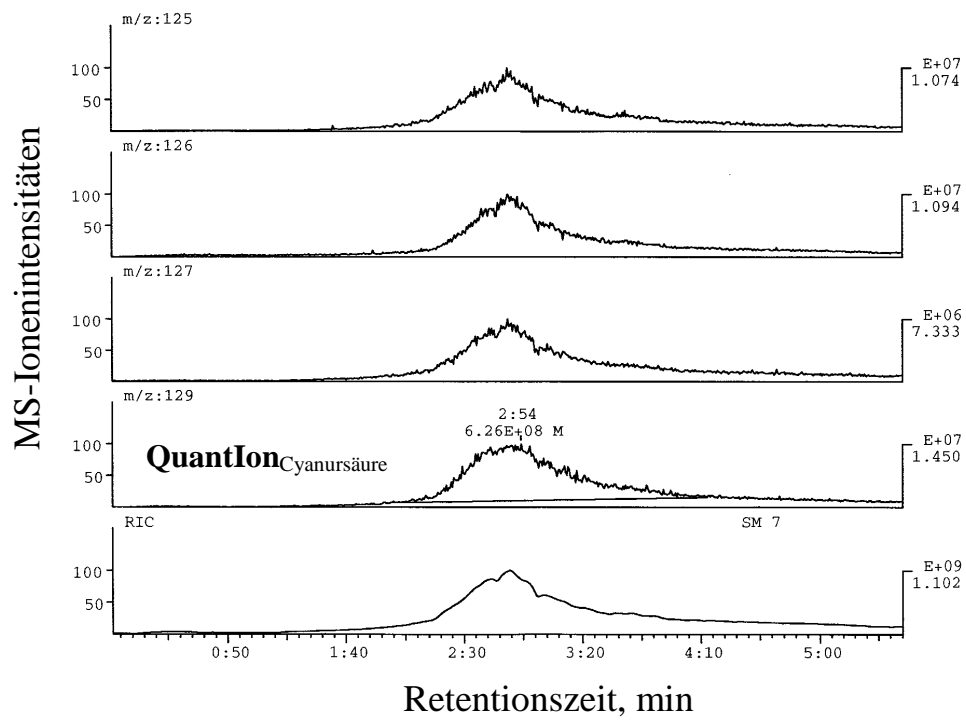


Abb. 91: SIM-Massenspuren mit zufällig ausgewählten SIM-Spuren im Bereich des QuantIons von Cyanursäure

6.4 Entwicklung von Korrelationen der Ergebnisse

Nach der experimentellen Ermittlung des Verlaufs der Funktion $k' = f(\text{Wassergehalt (Eluent)})$ für jede einzelne Modellsubstanz lag ein umfangreicher Datensatz vor, anhand dessen vergleichende Aussagen über das Adsorptionsverhalten an dem verwendeten Sorbens möglich waren. Zu diesem Zweck sollte versucht werden, eine mathematische Funktion zu finden, die mit guter Übereinstimmung an alle Substanzdaten anzupassen ist.

Die Vorgehensweise bzw. die Zielsetzung war dabei wie folgt:

- Auswahl einer mit dem Gesamt-Datensatz mit hoher Übereinstimmung korrelierenden mathematischen Funktion; Vergleich der mit der ausgewählten Korrelation berechneten k'_{100} -Daten mit experimentell bestimmten k'_{100} -Werten;
- Korrelation der berechneten bzw. gemessenen k'_{100} -Werte mit dem n-Octanol-Wasser-Koeffizienten.

Durchführung

Zur mathematischen Anpassung der experimentellen Daten wurde die wissenschaftliche Software MicrocalTMOriginTM (Version 5.0) von der Firma Microcal-Software (Northampton, MA, USA) eingesetzt. Diese bietet die Möglichkeit, verschiedene Standard-Funktionen oder eigene Funktionen an einen Datensatz anzupassen.

In Abb. 72 bzw. 73 in Kap. 6.3.5.2 sind die experimentell ermittelten Daten für Atrazin und weitere Triazin-Derivate aufgeführt. In allen Graphen ist ein gemeinsamer Kurvenverlauf erkennbar. Der Verlauf läßt sich in zwei Bereiche aufteilen, zunächst bei niedrigen Wassergehalten ein nahezu waagerechter Kurvenast und dann (in Abhängigkeit von der Polarität des Moleküls) Übergang in einen exponentiell verlaufenden Bereich. Wie bereits in der Literaturübersicht anhand einiger Autoren gezeigt, ließ sich bei den dort eingesetzten Sorbentien und Modellsubstanzen die Funktion durch einfaches Logarithmieren in eine lineare Gleichung überführen, was die spätere Extrapolation erheblich vereinfachte. Dieses Resultat war jedoch nicht auf den in dieser Arbeit eingesetzten Datensatz anwendbar.

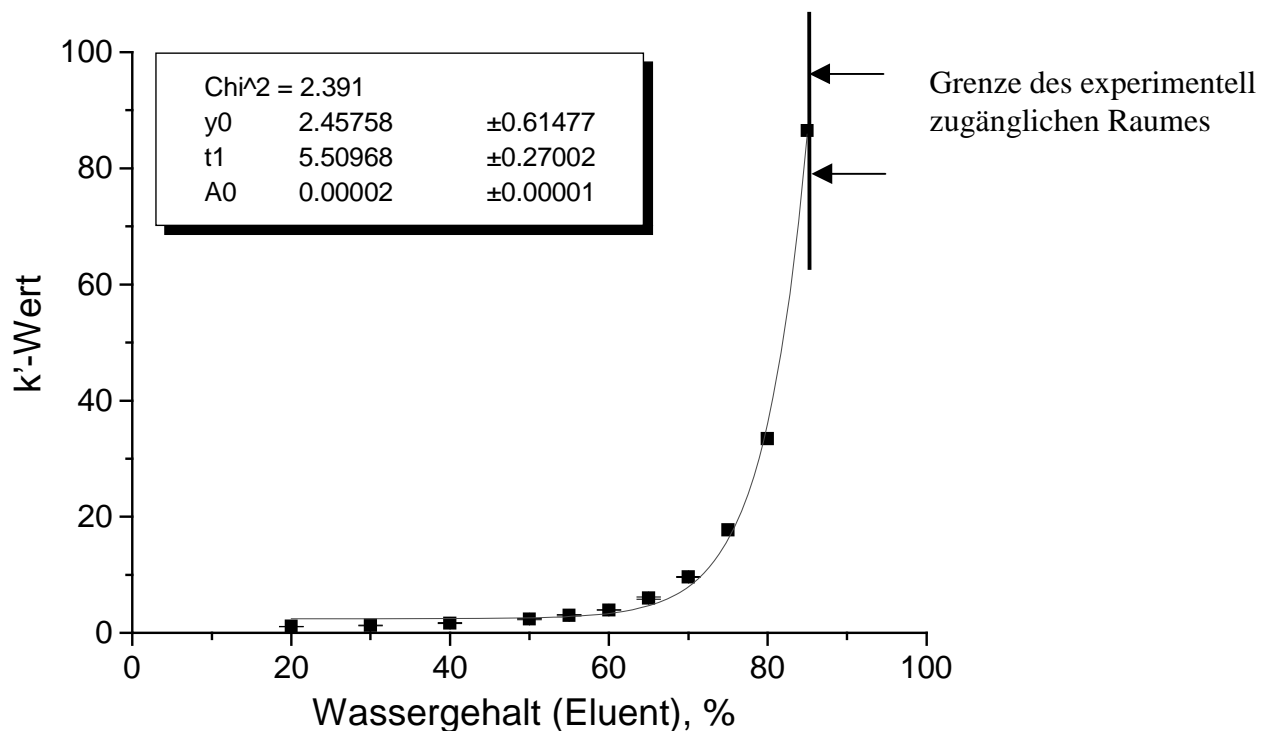
Zunächst wurden Software-implementierte Funktionen mit exponentiellen Charakter auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Kriterium für die Güte der Anpassung war die χ^2 -Verteilung. Dabei zeigte sich, daß entweder die Anpassung keine akzeptablen Resultate lieferte oder aber die jeweilige Funktion zu viele Parameter aufwies (bis zu 7), was die Übertragbarkeit auf andere Substanzbeispiele stark erschwerte. Eine bessere Anpassung konnte durch eine Gleichung in der in (6-3) dargestellten Form erreicht werden.

(6-3)

$$k' = A0 \cdot \exp(x/t1) + y0$$

(A0, y0, t1 \equiv substanzspezifische Konstanten; x \equiv Wassergehalt des Elutionsgemisches in %)

Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abb. 92 am Beispiel der Verbindung 2-Aminobenzothiazol gezeigt. Die Daten für die übrigen Verbindungen befinden sich im Anhang A17. Die schwarzen Vierecke symbolisieren gemessene Datenpunkte, die durchgezogene Linie entspricht der Modellfunktion (in Abb. 92: $k' = 0.00002 \cdot \exp(\text{Wassergehalt}/5.51) + 2.46$).



1.1.1.1.6.1.3 Abb. 92: Fit-Kurvenfunktion der Substanz 2-Aminobenzothiazol (Nr. 20)

(20% Wasser: $y = 1.1 \pm 0.03$ // 75% Wasser $y = 3..5 \pm 0$)

Mittels der vorgeschlagenen Modellgleichung (6-3) und den für jede einzelne Modellsubstanz experimentell bestimmten Parametersatz wurde im folgenden k'_{100} berechnet. Da manche der eingesetzten Verbindungen aufgrund ihres stark polaren Charakters einen frühen Durchbruch zeigten, konnten einige k'_{100} auch experimentell bestimmt werden. Die Daten hierzu finden sich in der folgenden Tab. 10.

Tab. 10: Übersicht über den mittels Modellgleichung (5-3) berechneten bzw. experimentell ermittelten Datensatz zu allen Modellsubstanzen

<u>Substanzname</u>	k'_{100} <small>1.1.1.1.6.1.3.1</small> Messung)	k'_{100} (berechnet)	<small>1.1.1.1.6.1.</small> T_{100} (Messung), min	RT_{100} (berechnet), min	t1
Nr. 1 Cyanursäure	2.29	2.29	1.1	1.1	1.28
Nr. 2 Atrazin	-	17590	-	$5.8 \cdot 10^3$	4.11
Nr. 3 Atrazin-2-OH	-	46436	-	$15.3 \cdot 10^3$	2.38
Nr. 4 A-desethyl	-	1.1.1.1.7 4 539	1.1.1.1.8 -	$1.5 \cdot 10^3$	1.1.1.1. .59
Nr. 5 A-desisopropyl	-	494	-	163	3.38
Nr. 6 A-desethyl-desisopropyl	182	225	55	67.8	1.32
Nr. 7 <u>Bentazon</u>	-	901	-	297	1.25
Nr. 8 <u>Ciprofloxacin</u>	3.1	2.97	1.22	1.31	6.5
Nr. 9 Diclofenac	-	7910	-	$2.6 \cdot 10^3$	6.55
Nr. 10 Dinoseb	-	2649	-	874	5.85
Nr. 11 2,4-D	5.4	5.3	1.95	2.07	2.51
Nr. 12 2,4-Dichlorphenol	-	3640	-	$1.2 \cdot 10^3$	6.75
Nr. 13 o-Chlorphenoxyessigsäure	146	148	44	49.2	1.08
Nr. 14 Phenol	-	188	-	62	6.23
Nr. 15 TPPO	-	14078	-	$4.6 \cdot 10^3$	6.12
Nr. 16 Coffein	-	170	-	56	4.95
Nr. 17 Chloridazon	-	2628	-	$7.9 \cdot 10^3$	4.34
Nr. 18 Carbetamid	-	2947	-	972	4.58
Nr. 19 <u>Methabenzthiazuron</u>	-	5447	-	$1.8 \cdot 10^3$	5.96
Nr. 20 2-Aminobenzothiazol	-	1531	-	505	5.51

Die in kleiner Schrift gehaltenen Werte sind in den folgenden Betrachtungen ohne Bedeutung. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die so hohe Durchbruchsvolumina aufweisen, daß die experimentelle Bestimmung von k'_{100} nicht möglich war.

Vergleicht man die berechneten und experimentell zugänglichen k'_{100} -Werte bzw. die entsprechenden Retentionszeiten bei 100% Wassergehalt, ergibt sich folgendes Bild: Bei niedrigen k'_{100} -Werten (Modellverbindungen Nr. (1); (8) und (11)) ist hohe Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten zu verzeichnen. Größere Abweichungen resultieren bei den Verbindungen Atrazin-desethyl-desisopropyl (Nr. (6)) bzw. bei o-Chlorphenoxyessigsäure (Nr. (13)).

Hier zeigt sich die starke Einschränkung, die sich durch die geringe Anzahl an Verbindungen in diesem Bereich ergibt. Für eine Ausweitung von Aussagen, auch auf andere Stoffklassen, müßte die Anzahl der gemessenen Verbindungen in weiteren Arbeiten noch beträchtlich ausgeweitet werden. Die mathematische Funktion müßte ebenfalls noch erweitert werden, da sie offensichtlich bei einem Teil der Modellsubstanzen bei höheren Wasserwerten zu steil verläuft.

Dennoch soll im folgenden anhand des vorhandenen Datensatzes und der vorgeschlagenen mathematischen Funktion aufgezeigt werden, daß sich Korrelationen aufstellen lassen zwischen einer physikalischen Substanzeigenschaft wie dem Verteilungskoeffizienten n-Octanol-Wasser K_{OW} und dem aus der Anpassung resultierenden Fit-Parameter t_1 bzw. dem berechneten Wert für k'_{100} .

Ziel dieser Vorgehensweise war die Entwicklung einer Methode, auf der Basis des durch HPLC ermittelten K_{OW} Aussagen treffen zu können hinsichtlich des Durchbruchverhaltens dieser Substanz an dem Sorbens.

(1) Korrelation von Log K_{OW} mit Fitparameter t_1

Anhand der folgenden Korrelation war festzustellen, inwieweit sich ein mathematischer Zusammenhang zwischen den beiden Parametern herstellen läßt. In Abb. 93 ist zunächst die entsprechende Korrelation für Log K_{OW} mit dem berechneten Fitparameter t_1 für alle eingesetzten Modellsubstanzen aufgeführt. Die Geradengleichung lautet

(6-4)

$$t_1 = 3.95 + 0.51 * (\text{Log } K_{OW})$$

die Standardabweichung beträgt 1.13 und die Korrelation 0.55. Die nicht zufriedenstellende Korrelation weist daraufhin, daß der ursprüngliche Ansatz, **eine** Universalgleichung über

Substanzklassen hinweg aufzustellen, aufgrund zu großer statistischer Unsicherheit nicht durchführbar ist.

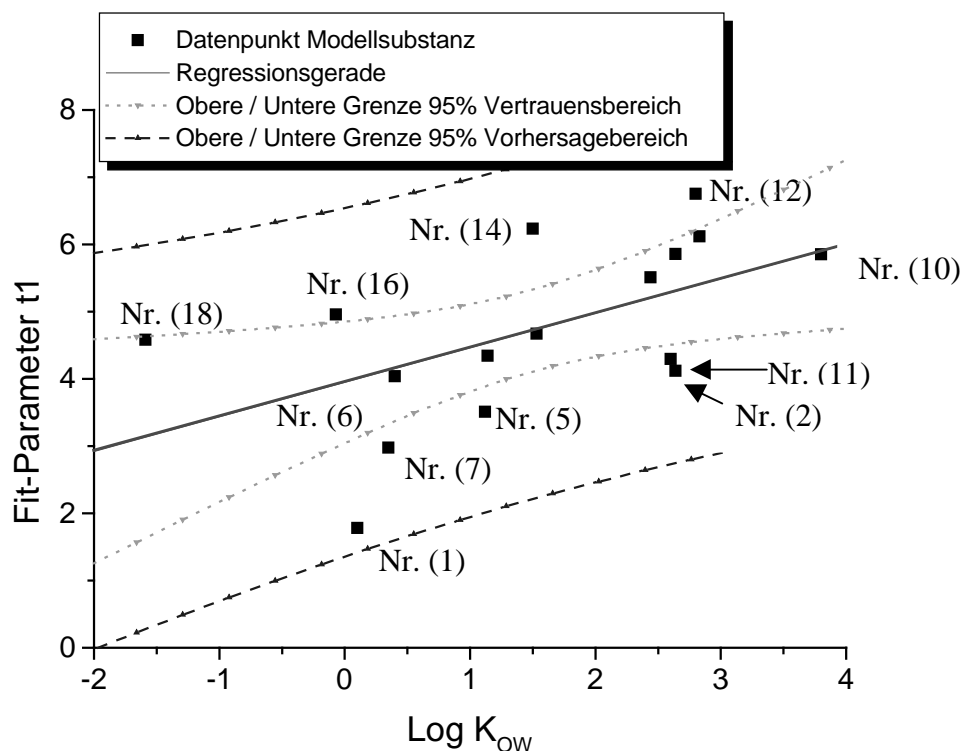


Abb. 93: Darstellung der Funktion $\text{Log } t1 = f(\text{log } K_{\text{ow}})^{41}$, lineare Korrelation der Meßdaten der Modellsubstanzen

Führt man jedoch diese Korrelation innerhalb einer Substanzklasse durch, was in der vorliegenden Arbeit aufgrund der geringen Anzahl an erhältlichen Metaboliten nur für den Triazincluster möglich war, erhält man deutlich bessere Resultate, siehe dazu Abb. 94. Die Geradengleichung für diese Korrelation lautet $t1 = 1.22 + 1.14 \cdot (\text{log } K_{\text{ow}})$; die Standardabweichung beträgt 0.59 und der Korrelationskoeffizient 0.83.

(2) Korrelation von Log K_{ow} mit Log k'100

Nachdem oben gezeigt wurde, daß eine Substanzklassen-übergreifende Korrelation nicht sinnvoll erscheint, wurde im folgenden nur der Datensatz des Triazinclusters herangezogen. Das Ergebnis der Korrelation zeigt Abb. 94. Der außerhalb liegende Datenpunkt entspricht dem Atrazin-2-hydroxy. Die Geradengleichung lautet

⁴¹ Aus Gründen der Übersichtlichkeit können die sich im Nahbereich der Regressionsgerade befindenden 6 Datenpunkte nicht beschriftet werden, die Reihenfolge von links nach rechts lautet Nr. (6); Nr. (17); Nr. (4); Nr. (20); Nr. (19) und Nr. (15).

(6-5)

$$\text{Log } k'_{100} = 1.46 + 1.23 \cdot (\text{Log } K_{\text{OW}})$$

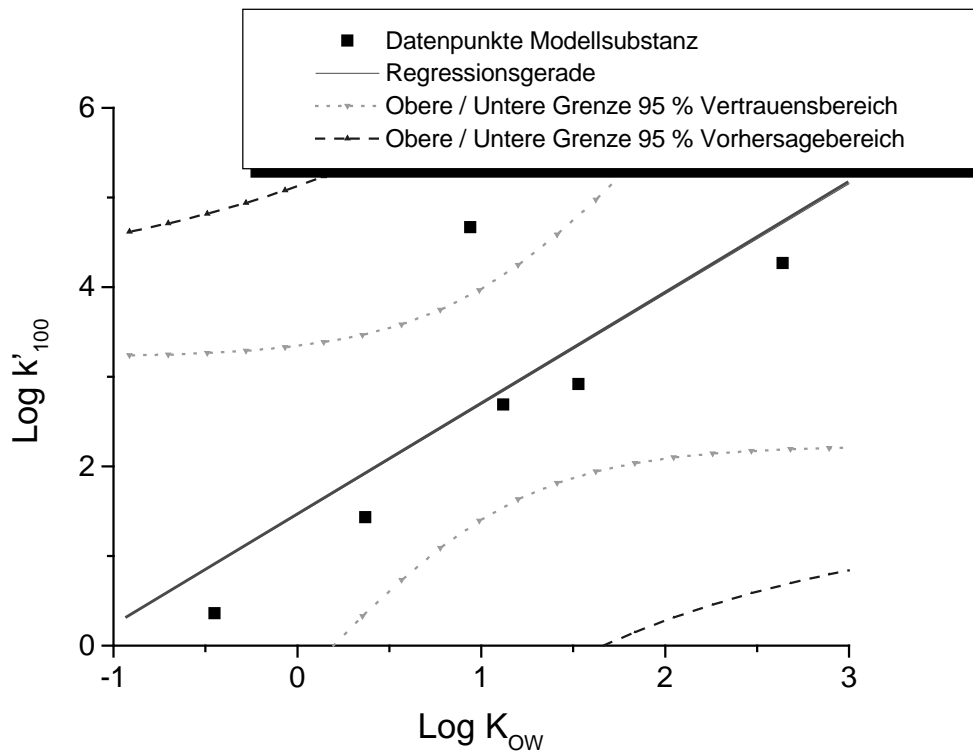


Abb. 94: Darstellung der Funktion $\log k'_{100} = f(\text{Log } K_{\text{OW}})$ für die Modellsubstanzen des Triazinclusters

Die Standardabweichung der obigen Korrelation beträgt 1.13 und der Korrelationskoeffizient 0.79.

Inwieweit sich diese Ergebnisse erweitern lassen z.B. auf Verbindungen, die lediglich über gemeinsame Grundgerüste wie z.B. substituierte Benzoesäuren verfügen, kann jedoch anhand der hier eingesetzten Modellsubstanzen nicht ausgesagt werden. Diese Aussage wäre nur nach einer beträchtlichen Ausweitung der Anzahl an Modellsubstanzen möglich, was den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde.

Aufgrund der Abhängigkeit instrumenteller Analysenverfahren und der Resultate von der Probenaufarbeitung ist eine gemeinsame Betrachtung beider Arbeitsschritte erforderlich. Moderne Analysengeräte enthalten meist komplexe Bauteile, die vor den in Realproben enthaltenen Matrixkomponenten geschützt werden müssen. Um auch Resultate im Spurenkonzentrationenbereich zu erzielen, ist neben der Partikelabtrennung auch noch eine Anreicherung erwünschter Zielsubstanzen erforderlich. In der vorliegenden Arbeit sind anhand zweier technisch unterschiedlicher Analysensysteme die Anforderungen an derartige Probenaufarbeitungsschritte definiert und entsprechend angepasste Verfahren entwickelt worden.

Der **erste Teil** der Arbeit bestand aus der Aufgabe, für ein Mikrosystemtechnik-Modul, das mit mehreren Sensoren bestückt war, eine kontinuierlich arbeitende Probenaufarbeitung bereitzustellen. Aufgrund der sehr kleinen Durchflußkanalstrukturen und der inneren Struktureinheiten des Pumpsystems mußte die vollständige Abtrennung von Partikeln größer als $5\ \mu\text{m}$ gewährleistet sein. Zunächst wurden mehrere Crossflow-Membranen hinsichtlich ihrer prinzipiellen Eignung für den vorgegebenen geringen Volumenstrom untersucht. Bedingt durch einen Analysenparameter, der einer DIN-Norm unterlag (Gelbfärbung), wurde als Trenngrenze der Membran eine Porenweite von $0.45\ \mu\text{m}$ gewählt. Laborversuchsreihen mit Realproben (Deponiesickerwasser) machten die Einführung einer Vorfiltrationsstufe erforderlich, für diese wurde eine Porenweite von $0.8\ \mu\text{m}$ eingesetzt. Die gewählten Module zeigten, obwohl herstellerseitig nur für einen einmaligen Gebrauch konzipiert, unter Realbedingungen in einem Klärwerk-Gesamtablauf befriedigende Ergebnisse mit Standzeiten bis zu 4 Wochen. Für weitere Arbeiten ist jedoch die gezielte Entwicklung von Crossflow-Mikrofiltrations-(CFMF)-Modulen für diesen Anwendungsbereich erforderlich. Durch eine verbesserte Strömungsführung und die Vermeidung von Totvolumina könnte das Fouling besser kontrolliert werden. Auch auf die Beschaffenheit der Membran sollte größeres Augenmerk gerichtet werden: Plissierte Membranoberflächen, wie sie bei dem $0.8\ \mu\text{m}$ -Modul eingebaut waren, bieten Bakterien und Partikeln Haftpunkte, die zu einer schnelleren Verblockung der Membranporen als bei glatten Oberflächen führen.

Das verwendete Reinigungsverfahren (CIP) setzte Wasserstoffperoxid ein, das sehr gut den Biofilm in den Zuleitungen sowie die Deckschicht aufzulösen vermochte. Dies konnte mittels Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Die durch die chemische Zersetzung resultierende erhebliche Gasblasenbildung hatte einen weiteren reinigenden Effekt durch

Flotation von losen Schmutzpartikeln. Die oben erwähnte gezieltere Entwicklung von Membranen und eine Verringerung des Gesamt-Totvolumens der Anlage könnte den Verbrauch an Wasserstoffperoxid auf einen unter betriebswirtschaftlichen Aspekten besser akzeptablen Wert absenken. In dem entwickelten Modul wurden pro Tag 2 Liter konzentriertes Wasserstoffperoxid (entsprechend Kosten von 10.-DM) verbraucht. Eine Anwendung von verdünntem H₂O₂ erwies sich als nicht sinnvoll, da eine signifikante Verschlechterung der Reinigungswirkung eintrat.

Die Laborversuche hatten vor allem neben der Auswahl geeigneter Module die Auswirkungen der Probenaufbereitung auf analysenrelevante Parameter (Nitrat, Phenol, sowie Gelbfärbung) zu charakterisieren. Hierfür wurden entsprechende Modellösungen eingesetzt. Lediglich für den letztgenannten Parameter wurden durch die Deckschicht bedingte Minderbefunde festgestellt, die sich jedoch durch eine entsprechende Kalibrierung an dem entsprechenden Probenahmeort eliminieren lassen.

Aus den Ergebnissen der Laborversuche resultierte der Entwurf einer 2-stufigen Versuchsanlage, die in einem kommunalen Klärwerk in mehreren Dauerversuchen getestet wurde. Schwerpunkte der Untersuchungen im Klärwerk war das Langzeitverhalten der Permeat- bzw. Konzentratvolumenströme. Das Grundkonzept der Anlage basierte auf zwei parallelen (identischen) Filtrationseinheiten, wobei sich jeweils eine Einheit im Filtrations- und die andere im Reinigungsmodus befand. Der Betrieb der Versuchsanlage wurde durch eine SPS-Prozeßsteuerung vollautomatisch gestaltet. Die anhand der Dauerversuche über bis zu 20 Tagen resultierenden Betriebsdaten zeigten, daß die gewählte Reinigungsprozedur nicht ausreichte. Für längere Standzeiten der Module wäre eine Anpassung hinsichtlich längerer Einwirkzeiten des Reinigungsmittels erforderlich. Dies würde jedoch eine Erweiterung des Systems auf 3 Untereinheiten erforderlich machen. Die Überprüfung zusätzlicher analysenrelevanter Parameter wie Ammonium-Stickstoff sowie ortho-Phosphat hatte zum Ziel, etwaige Metabolisierungsreaktionen in der Membrandeckschicht zu erfassen. Diese zeigten jedoch keine derartigen Veränderung der Analysenwerte durch die CFMF-Probenaufbereitung.

Im **zweiten Teil** stand eine HPLC-MS-Kopplung als Detektionsverfahren im Mittelpunkt. Als Interface zwischen Anreicherungs- bzw. analytischer Trennsäule und dem Massenspektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit das Particle-Beam-Interface (PBI) eingesetzt, das jedoch erhebliche Limitierungen hinsichtlich Probencharakter und Empfindlichkeit

beinhaltet. So kommt es u.a. zu hohen Substanzverlusten durch den Absaugvorgang der Vorvakuumpumpen, der bei Substanzen mit einer molekularen Masse kleiner 140 bis zum totalen Verlust reichen kann. Weiterhin ist die hohe Anfälligkeit gegenüber “memory-Effekten” durch organische Matrixkomponenten anzuführen, die auf die angewendete “on-axis”-Sprühtechnik zurückzuführen ist. Die an der Wandung des Interface anhaftende Komponenten werden so kontinuierlich während eines Analysenlaufs wieder gelöst und in die Ionenquelle verbracht. Modernere Interfacetechniken wie z.B. die Elektrospraytechnik, bei der zusätzlich zu einem Verneblungs- und Trocknungsschritt eine Ladungsübertragung in einem Hochspannungsfeld stattfindet, sind off-axis gestaltet, was den Übergang von Matrixkomponenten in das MS erheblich vermindert.

Für die Particle-Beam-Kopplung wurde ein Probenaufbereitungs- und -anreicherungsverfahren mittels Festphasenextraktion ausgearbeitet. Dazu wurde die sog. online-Methode ausgewählt, d.h. direkte Kopplung Aufarbeitung-Analytik ohne zwischengeschaltete manuelle Operationen. Als Sorbens wurde ein Polystyrol-Divinylbenzen-Copolymer-Adsorberharz (Bezeichnung LiChrolut-EN) ausgewählt, das die gleichzeitige Anreicherung sehr verschiedener Substanzklassen ermöglicht und eine im Vergleich zu anderen Sorbentien erheblich größere (Gesamt-)Adsorptionskapazität aufweist. Der direkte Einsatz solcher Adsorberharze in HPLC-Systemen ist jedoch limitiert durch eine Druckempfindlichkeit der Sorbenskörner und durch Quellvorgänge in der Polymerstruktur. Derartige Volumenveränderungen in Abhängigkeit vom Lösemittel können zu Druckschwankungen bis hin zur völligen Verblockung des Flüssigkeitskreislaufs führen. Nach Untersuchungen mit verschiedenen Korngrößen wurde ein 75µm-Material des oben genannten Sorbens eingesetzt.

Das online-System bestand aus einer mit dem Sorbens gefüllten Mikro-Kartusche und zunächst einer zusätzlichen analytischen HPLC-Säule. Im Rahmen der Versuche zeigte sich jedoch, daß aufgrund der unterschiedlichen Retentionscharakteristiken beider Komponenten eine nicht akzeptable Signalform resultierte. Da jedoch das Sorbens selbst in entsprechenden Tests ebenfalls günstige Trenneigenschaften aufwies, wurde nur noch die Sorbenskartusche verwendet. Anreicherung und Trennung fanden nunmehr nacheinander an dem gleichen Material statt, was auch zum Wegfall der o.g. Druckproblematik führte.

Nach Festlegung des Anreicherungskonzeptes (online-Anreicherung und analytische Trennung auf dem gleichen Material) sollten die Möglichkeiten und Grenzen anhand verschiedener Realproben sowie umweltrelevanter Substanzen ermittelt werden. Dazu wurden verschiedene Testmatrices (2 Grundwässer mit verschieden hohem DOC-Gehalt und Trinkwasser) sowie 20 Modellsubstanzen aus verschiedenen Verwendungsbereichen (Industriechemikalien; Pharmaka; Pflanzenschutzmittel sowie Metabolite der vorangegangenen Substanzen) ausgewählt. In Versuchen ohne Hintergrundmatrix wurden die Wiederfindungsraten für jede Modellsubstanz bestimmt. Diese lagen i.a. in dem für derartige spurenanalytische Verfahren akzeptablen Bereich (Wiederfindungen größer 75 %). Geringere

Wiederfindungen waren bei Methabenzthiazuron, 2,4-Dichlorphenol und Cyanursäure zu verzeichnen. Für diese Substanzen ist offensichtlich das ausgewählte Sorbens nicht geeignet. Da ähnliche Ergebnisse auch bei herkömmlich manueller Festphasenanreicherung (mit diesem Harz) erreicht wurden, konnte ein Einfluß durch das gewählte Verfahrenskonzept ausgeschlossen werden.

Zur Ermittlung des Einflusses des in Grundwasserproben meist vorhandenen gelösten organischen Kohlenstoffs wurden zwei Modellmatrices (Grundwasserproben) mit verschiedenen DOC-Massenkonzentrationen ausgewählt. Mit deren Hilfe wurde das Verhalten bei der Anreicherung von Realproben simuliert. Grundsätzliche Fragestellung war hier, wie sich die Gesamtkapazität des Sorbens bei der Anreicherung größerer Probenvolumina (500 bis 100 mL Probe) und höheren DOC-Gehalten (bis zu 10 mg/L Probe) verändert. Dazu wurden die Versuchsreihen aufgeteilt in zwei getrennte Bereiche: Verhalten bei der **A**dsorption sowie bei der **D**esorption. Weiterhin mußte der Einfluß des Proben-pH-Wertes berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß zwar eine nachweisbare Adsorption von DOC-Bestandteilen an das Sorbens stattfindet, diese jedoch nicht zu einer signifikanten Verringerung der (Gesamt-)–Adsorptionskapazität für Modellsubstanzen führt. Im sauren pH-Bereich adsorbieren erheblich mehr DOC-Bestandteile. In einem Parallelversuch wurde jeweils 1 Liter einer Wasserprobe (DOC-Massenkonzentration = 9.8 mg/L) durch das Sorbensbett perkoliert; die Sorbenseinwaage betrug 200 mg. Im neutralen pH-Bereich adsorbierten 2.03 mg DOC, im sauren pH-Bereich 5.8 mg DOC.

Bei den nachfolgenden Desorptionsversuchen wurden ebenfalls verschiedene Eluenten-pH-Werte untersucht. Dabei zeigte sich jedoch, daß im untersuchten pH-Bereich in einem unterschiedlichen Ausmaß DOC-Bestandteile desorbieren, die die Detektion von Modellsubstanzen erschweren bis unmöglich machen. Zur genaueren Charakterisierung wurde mittels LC/DOC-Chromatographie eine Massenbilanzierung vorgenommen. Wie anhand einer Modellmatrix gezeigt werden konnte, adsorbierten (bezogen auf die eingesetzte Sorbensmasse von 500 mg) 7.6 % des Gesamt-DOC (0.5 mg DOC). Weiterhin wurden die jeweiligen Abnahmen der einzelnen DOC-Fractionen (hydrophile bzw. hydrophobe Fraktion) ermittelt. Offenbar adsorbiert jedoch keine dieser Fraktionen bevorzugt an dem Sorbens, die prozentualen Abnahmen sind bei beiden Fraktionen ähnlich. Die entsprechende Bilanzierung für die zweite Modell-Matrix konnte nicht durchgeführt werden, da der Gehalt für eine DOC-Fraktion nicht korrekt berechnet werden konnte. Der in der Probe enthaltene DOC konnte (reproduzierbar) nur verzögert in dem UV-Reaktor des LC/DOC-Analysengerätes oxidiert werden, was auf möglicherweise vorhandene höherpolymere Substrukturen schließen läßt.

Nach den Ergebnissen sowohl der DOC-Chromatogramme als auch der UV-Detektion ist jedoch davon auszugehen, daß offensichtlich aufgrund der hohen Kapazität des Sorbens selbst bei vergleichsweise hohen Probenvolumina wie 2 Liter keine Erschöpfung des Sorbens zu verzeichnen ist, sondern während der Anreicherung nahezu gleichmäßig ein konstanter Anteil des DOC adsorbiert. Nach den Ergebnissen der UV-Detektion und der DOC-Detektion konnte jedoch die bevorzugte Adsorption einer bestimmten Fraktion nicht festgestellt werden. Durch die kontinuierliche Desorption von DOC-Bestandteilen im nachfolgenden Analytik-Arbeitsschritt wird die Signaldetektion (UV-oder MS-Detektor) jedoch derart nachhaltig gestört, daß die Einführung eines speziell auf die höhermolekularen DOC-Komponenten adaptierten Abtrennungsschrittes zwingend erforderlich ist.

Nach Charakterisierung der Auswirkungen von DOC-Bestandteilen auf die Anreicherung der Analyten wurden im folgenden die entsprechenden Effekte auf das Massenspektrometer selbst untersucht. Hier zeigten sich noch deutlicher die aus hoher Hintergrundmatrix resultierenden Probleme: Da der DOC eine breite Massenverteilung bei der EI-Ionisierung generierte, war eine Auswertung von MS-Spektren selbst bei Einzelspurendetektion nicht durchführbar. Modernere MS-Techniken wie der Einsatz von MS/MS bzw. die eingangs erwähnten Elektrospraymethoden mit off-axis-Spraytechnik könnten diese Limitierung teilweise umgehen. Günstiger wäre jedoch auch hier ein vorgeschalteter Trennschritt, der mittels Größenausschluß-Prinzipien nur kleinere Moleküle durchläßt. Entsprechende Materialien sind bereits für pharmazeutische Anwendungen entwickelt (sog. RAM-restricted-access-materials), deren untere cut-off-Grenzen sind jedoch auf bei Proteinen herrschende Größenverhältnisse angepaßt und liegen damit weit über den für umweltrelevante DOC-Komponenten erforderlichen Ausschlußgrenzen.

Zum Abschluß der Versuchsreihen sollte in einem theoretischen Ansatz versucht werden, das Durchbruchvolumen von Substanzen mittels einer anhand von Modellverbindungen ermittelten Regressionsgeraden näherungsweise zu bestimmen. Die Kenntnis des Kapazitätsfaktors bei reinem Wasser als Eluent (k'_{100}) ist dafür zwingend erforderlich. Dazu wurde zunächst der Verlauf der Funktion $k' = f(\text{Wassergehalt}(\text{Eluent}))$ für alle Substanzen bestimmt, wobei bei einem Teil der Verbindungen bei höheren Wassergehalten ($> 80\%$) aufgrund hoher Retentionszeiten keine Signale mehr detektiert werden konnten. Für den vorhandenen Datensatz wurde eine einfache exponentielle Funktion angepaßt. Für einen Teil der Substanzen war die experimentelle Bestimmung des Kapazitätsfaktors k'_{100} durchführbar, für diese Substanzen konnte die Anwendbarkeit der entwickelten Anpassungsfunktion

überprüft werden. Die Überprüfung berechneter und experimentell bestimmter Werte ergab eine hohe Übereinstimmung. Eine daraufhin vorgenommene Korrelation von n-Octanol/Wasser-Koeffizienten mit den extrapolierten k'_{100} -Daten zeigte jedoch nur innerhalb strukturell ähnlicher Substanzen eine ausreichend hohe Korrelation. Dies ermöglicht zumindest für weitere Verbindungen dieser Substanzgruppe Aussagen hinsichtlich ihres Durchbruchsverhaltens an dem untersuchten Sorbens, wobei lediglich ihr n-Octanol-Wasser-Koeffizient bekannt sein muß.

8. Literaturverzeichnis

Abbt-Braun, G. et al. (1991): Isolation of Organic Substances from Aquatic and Terrestrial Systems. Comparison of Some Methods. *Wasser-Abwasser-Forschung*, 24, S. 285-295

Aced, G. und Möckel, H. (1991): *Liquidchromatographie*. VCH-Verlag Weinheim

Aiken, G. R. et al. (1985): An Introduction to Humic Substances in Soil, Sediment and Water. In: Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Wershaw, R. L.; und McCarthy, P. (Hrsg.): *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. Wiley, Chichester. S.1-13

Aizawa, H. (1982): *Metabolic Maps of Pesticides-Ecotoxicology and Environmental Quality*. Academic Press, Inc. (London)

Altmann, J. und Ripperger, S. (1996): Partikeltransport und Schichtbildung an überströmten mikroporösen Membranen. *Chemie Ingenieur Technik* (68), 1303-1306

Apffel, A. und Perry M. (1991): Quantitation and Linearity for Particle-beam Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography*, 554, 103-118

ARW/VCI (1993): 1. Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben-Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein

ATV-Arbeitsbericht (1993): Deponiesickerwasser-Behandlung. *Korrespondenz Abwasser* 40, S. 365-404

Belfort, G. (1989): Fluid Mechanics in Membrane Filtration: Recent Developments. *Journal of Membrane Science*, 40, 123-147

Belfort, G. und Nagata, N. (1985): Fluid Mechanics and Cross-Flow Filtration: Some Thoughts. *Desalination*, 53, 57-79

Bellar, Th. et al. (1990): Investigation of Enhanced Ion Abundances from a Carrier Process in HPLC-Particle-Beam-MS. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1, 92-98

Bolliet, D. und Poole C. (1997): Influence of Solvent Effects on Retention for a Porous Polymer Sorbent in Reversed Phase Liquid Chromatography. *Chromatographia* 46, No. 7/8, 381-398

Bouvier, E. et al. (1998): Polymeric RP-SPE-Sorbents-Characterization of a Hydrophilic-Lipophilic Balanced SPE Sorbent. *LC-GC Nr.* 9, 35-40

Bowers, L. und Pedigo, S. (1986): Solvent Strength Studies on Polystyrene-Divinylbenzene Columns. *Journal of Chromatography*, 371, 243-251

Braudel, F. (1990): *Sozialgeschichte des 15.-18. Jahrhunderts*. Kindler Verlag

Brouwer, E. et al. (1991): Determination of Polar Pollutants in Water Using an On-Line Liquid Chromatographic Preconcentration System. *Chromatographia* 32, No. 9/10

Bruchet, A. et al. (1991): Recent Methods for the Determination of Volatile and Nonvolatile Organic Compounds in Natural and Purified Drinking Water. *Journal of Chromatography*, 562, 469-480

Clarke, K. R. und Owens, N. J. P. (1983): A Simple and Versatile Microcomputer Program for the Determination of Most Probable Numbers. *Journal of Microbiol. Methods* 1, 133-137

- Clinch, J.; Casey, H. und Worsfold, P. (1987): An Automated Spectrophotometric Field Monitor for Water Quality Parameters - Determination of Nitrate. *Analytica Chimica Acta* 200,1 S 523-531
- Creaser, C. und Stygall, J. (1993): Particle Beam LC-MS: Instrumentation and Applications. *Analyst*, Vol 118, 1467-1480
- Cserháti, T. (1993): Interaction of Diquat and Paraquat with Humic Acid and the Influence of Salt Concentration and pH on the Strength of Interaction. *Fresenius J Anal Chem* 345:541-544
- Dedek, W. et al. (1991): Preconcentration of Hydrophilic and Hydrophobic Pesticides from Aqueous Solutions and Extraction of Residues using the Polymeric Sorbent Wofatit Y77. *Fresenius J Anal Chem* 339:201-206
- Dilly, P. und Welsch, M. (1992): Trinkwasserverordnung-Text und Amtliche Begründung mit Erläuterungen für die Praxis
- Ding, W. et al. (1996): Identification of Organic Residues in Tertiary Effluents by GC/EI-MS, GC/CI-MS and GC/TSQ-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354 48-55
- DIN 38404-C1-2 (1976): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische-, physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C). Bestimmung der Färbung
- DIN 38404-C3 (1976): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische-, physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C). Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung.
- DIN 38409 Teil 2 (1987): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)-Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes.
- DIN 38409 Teil 16 (1976): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H).
- Doerge, D. et al. (1992): Isotope Dilution LC/MS using a Particle-Beam Interface. *Anal. Chem.*, 64, 1212-1216
- Efer, J. et al. (1996): Untersuchungen zum Einfluß der Matrix bei der Analyse sprengstoffrelevanter Verbindungen in Grundwasser einer Rüstungsalzlast. *Vom Wasser* 87, 125-143
- Ehrig, H. (1986): Was ist Sickerwasser? Mengen und Inhaltsstoffe. *ATV Dokumentation* 4, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik St. Augustin, S. 19-34
- EigenkontrollVO (1989): Verordnung des Umweltministeriums Baden-Württemberg über die Eigenkontrolle von Abwasseranlagen.
- EN ISO 7887 (1994): Wasserbeschaffenheit. Untersuchung und Bestimmung der Färbung.
- US-EPA (ed.) (1992): Method 555-Determination of Benzidines and Nitrogen containing Pesticides in Water by LLE or LSE and RP-HPLC-Particle-beam-MS. In: *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*. Cincinnati, Ohio, p. 173
- EU (1998): Council Directive 98/83-EC on the Quality of Water intended for Human Consumption

Ferraro, J. F. (1987): Polymerische Adsorber, Technische Mitteilungen, 80. Jahrgang, 6, 334-338

Flemming, H.-C. (1995): Biofouling bei Membranprozessen. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg

Frimmel, F. H. und Christmann, R. F. (Ed.) (1988): Humic Substances and their Role in the Environment. John Wiley and Sons, Chichester

Frimmel, F. H. (1989): Ziele der Wasserforschung. Wasser-Abwasser gwf 3,106-112

Gartiser St. et al. (1996): Belastung von Krankenhausabwasser mit gefährlichen Stoffen im Sinne § 7a WHG. Acta hydrochim. Hydrobiol. 24,1-8

Golkiewicz, W. et al. (1983): Use of Pyrocarbon Sorbents for Trace Enrichment of Polar Compounds from Aqueous Samples with On-line HPLC Analysis. Journal of Chromatographic Science, 21, January

Gremm, T. (1992): Zur Verteilung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und zinnorganischen Verbindungen in gewässerrelevanten Mehrphasensystemen. Dissertation, Universität Karlsruhe

Gremm, T. et al. (1993): Untersuchungen über den Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Analytik organischer Schadstoffe. Vom Wasser, 80, 109-121

Guenu, S. und Hennion, M.-C. (1996): Evaluation of New Polymeric Sorbents with High Specific Surface Areas using an On-line Solid-phase Extraction-liquid Chromatographic System for the Trace-level Determination of Polar Pesticides. J. of Chromatography A, 737, 15-24

Haberer, K. und Ternes, Th. (1996): Bedeutung von wasserwerksgängigen Metaboliten für die Trinkwasserversorgung. Gwf Wasser Abwasser 137, Nr. 10, 573-578

Hennion, M. C. et al. (1991): Determination of Polar Aniline Derivatives in Aqueous Environmental Samples using On-line Liquid Chromatographic Preconcentration Techniques. Fresenius J Anal Chem 339: 488-493

Hesse, M. et al. (1987): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag Stuttgart

Hirsch et al. (1996): Nachweis von Betablockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Umwelt. Vom Wasser, 87, 263-274

Horváth, C. et al. (1977): Liquid Chromatography of Ionogenic Substances with Nonpolar Stationary Phases. Analytical Chemistry, 49, No. 1

Howell, J. (1995): Sub-critical Flux Operation of Microfiltration. Journal of Membrane Science 107; 165-171

Huber, S. und Frimmel, F. H. (1992a): A Liquid Chromatographic System with Multi-Detection for the Direct Analysis of Hydrophilic Organic Compounds in Natural Waters. Fresen. J. Anal. Chem. 342, 198-200

- Huber, S. und Frimmel, F. H. (1992b): Anwendungen eines neuen Analysenverbundverfahrens zur Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe: Einfluß von Filtration-Ozonung. *Vom Wasser* 77, 171-180
- Hübschmann, H.-J. (1996): *Handbuch der GC/MS*. VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim
- Jahnel, J. (1994): Zur enzymatischen Charakterisierung von Huminstoffen. Dissertation, Universität Karlsruhe
- Jiao, D. und Sharma, M. (1994): Mechanism of Cake Buildup in Crossflow Filtration of Colloidal Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 162, 454-462
- Jobling S. et al. (1995): A Variety of Environmentally Persistent Chemicals, Including Some Phthalate Plasticizers, are Weakly Estrogenic. *Environmental Health Perspectives Volume* 103, Number 6, 582-587
- Johnson, W. et al. (1991): Solid-Phase-Extraction of Pesticides from Water: Possible Interferences from Dissolved Organic Material. *Anal. Chem.*, 63, 1510-1513
- Junker-Buchheit, A. (1998): Mündliche Mitteilung, Merck Darmstadt
- Karger, B. L. et al. (1976): Hydrophobic Effects in Reversed-Phase Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, 128, 65-78
- Kelce W. R. et al. (1995): Persistent DDT Metabolite p,p'-DDE is a Potent Androgen Receptor Antagonist. *Nature* Vol 375, 581-585
- Koch, R. (1991): *Umweltchemikalien*. 2. Auflage VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- Kohnle, G. (1997): Mündliche Mitteilung. Amt für Stadtentwässerung/Klärwerk Karlsruhe
- Kortenbusch, M. (1990): Zum Stofftransport bei der deckschichtbildenden Querstromfiltration kolloidaler Suspensionen. Dissertation TH Aachen
- Lipp, P. (1993): Zum Einfluß der Rohwasserzusammensetzung auf das Trennverhalten von Membranen bei der Umkehrosmose wäßriger Lösungen. Dissertation, Universität Karlsruhe
- Locke, D. (1974): Selectivity in Reversed-Phase Liquid Chromatography Using Chemically Bonded Stationary Phases. *Journal of Chromatographic Science*. 12,433-437
- Mayer, R. (1994): Analytik verbindet drei Länder: Rhine-Basin-Programm macht Fortschritte. *Chemische Rundschau* Nr. 12
- Meitzler, L. et al. (1996): Bentazon als Uferfiltratracer. *Vom Wasser* 87, 163-170
- Menz, W. und Bley, P. (1993): *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- Merten, H., Richter, H. und Landrock, A. (1996): Ion-Trap GC/MS: Chemische Ionisierung mit Wasser, eine zerstörungssarme Detektionsmethode. *GIT Fachz. Lab.* 10/96
- Mills, M. und Thurman, E. (1992): Mixed-Mode Isolation of Triazine Metabolites from Soil and Aquifer Sediments using Automated SPE. *Anal. Chem.*, 64, 1985 – 1990
- Möhle, A. und Grimm-Strehle, J. (1994): Grundwasserüberwachung in Baden-Württemberg-Die Grundwasserdatenbank des Landes. *Wasserwirtschaft*, 7,8

- Montoura, R. und Riley, J. P. (1975): The Analytical Concentration of Humic Substances from Natural Waters. *Anal. Chim. Acta* 76, 97-106
- Müller, M. (1994): Vorlesungsskript Universität Karlsruhe „Grundlagen der Abwasserreinigung“.
- Müller, M. (1997): Mündliche Mitteilung
- Mutschler, E. (1991): Arzneimittelwirkungen-Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie. 6. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart
- Nielen, M. et al. (1985): Industrial Wastewater Analysis by Liquid Chromatography with Precolumn Technology and Diode-Array Detection. *Anal. Chem.*, 57, 806-810
- Önnefjord, P. et al. (1996): On-line Solid-phase Extraction in Liquid Chromatography using Restricted Access Pre-columns for the Analysis of s-Triazines in Humic-containing Waters. *J. of Chromatography A*, 737, 35-45
- Panglisch, S., Hagemeyer, G. und Gimbel, R. (1996): Fouling-Ursachen und Gegenmaßnahmen. *Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH* S.37-61
- Pocurull, E. et al. (1994): Comparative Study of Solid-Phase Extraction of Phenolic Compounds. Influence of the Ion Pair Reagent. *Chromatographia* 38, No. 9/10
- Pocurull, E.; Marcé, R. und Borrull, F. (1995): Liquid Chromatography of Phenolic Compounds in Natural Water using On-Line Trace Enrichment. *Chromatographia* 40, No. 1/2.
- Poole, C. et al. (1997): Determination of Kinetic and Retention Properties of Cartridge and Disk Devices for Solid-phase Extraction. *Journal of Chromatography B*, 689, 245-259
- Prusova, D. et al. (1982): *Journal of Chromatography* 234, 1
- Puig, D. und Barceló, D. (1995): Off-line and On-line Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography for the Determination of Priority Phenols in Natural Waters. *Chromatographia* 40, No. 7/8, p. 435-444
- Riesmeier, B. (1987): Untersuchungen zur Cross-Flow Filtration mikrobieller Suspensionen. Dissertation TU Berlin
- Reupert, R. und Plöger, E. (1989): Bestimmung stickstoffhaltiger Pflanzenbehandlungsmittel in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser: Analytik und Ergebnisse. *Vom Wasser* 72, 211-233
- Reupert, R. et al. (1998): Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasser durch Online-Fest-Flüssig-Extraktion und HPLC-DAD. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 26, 6, 318-329
- Ripperger, S. (1992): Mikrofiltration mit Membranen. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim
- Riesmeier, B. (1987): Untersuchungen zur Cross-Flow-Filtration mikrobieller Suspensionen. Dissertation, TU Berlin
- Rozen, M. et al. (1990): Zur adsorptiven Eliminierung ausgewählter Pestizide aus wäßrigen Lösungen, Teil I: Adsorption von 2,4-Dichlorphenol und verwandten Verbindungen. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 18, 237-248**
- Schock, G. (1985): Mikrofiltration an überströmten Membranen. Dissertation, RWTH Aachen

Schoenmakers, P. et al. (1978): Gradient Selection in Reversed-Phase Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, 149, 519-537

Schoenmakers, P. et al. (1979): Influence of Organic Modifiers on the Retention Behaviour in Reversed-Phase Liquid Chromatography and its Consequences for Gradient Elution. *Journal of Chromatography*, 185, 179-195

Schoenmakers, P. et al. (1981): Use of Gradient Elution for Rapid Selection of Isocratic Conditions in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, 205, 13-30

Schulz, G. und Ripperger, S. (1989): Concentration Polarization in Crossflow-Microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 40 (1989) 173-187

Schwedt, G. (1992): Taschenatlas der Analytik. Georg Thieme Verlag Stuttgart

Skark, C. und Zullei-Seibert, N. (1996): Erhebung über das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Trink- und Grundwässern-Langfassung. Veröffentlichung Nr. 49a Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund/ Dortmunder Energie- und Wasserversorgung GmbH

Sontheimer, H.; Spindler, P. und Rohmann, U. (1980): Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe ZfGW-Verlag GmbH Frankfurt/Main

1.1.1.1.10 Snyder, L. (1968): Principles of Adsorption Chromatography. Marcel Dekker, Inc. New York

Strathmann, H. und Rautenbach, R. (1987): Stand der Membrantechnik in der Bundesrepublik Deutschland. Tagungsband Aachener Membran-Kolloquium, 103-127

Stan, H.-J. (ed.) (1996): Volume 12 Chemistry of Plant Protection-Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water II, Springer-Verlag Berlin

Staudé, E. (1992): Membranen und Membranprozesse. VCH-Verlag Weinheim

Stumpf, M. et al. (1996): Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser*, 87, 251-261

Subra, P. et al. (1988): Recovery of Organic Compounds from Large-Volume Aqueous Samples Using On-Line Liquid Chromatographic Preconcentration Techniques. *J. of Chromatography*, 456, 121-141

Thierfelder, W. et al. (1995): Der Einfluß umweltrelevanter östrogenen oder östrogenartiger Substanzen auf das Reproduktionssystem. *Bundesgesundheitsblatt* 9, 338-341

Thurman, E. M. et al. (1978): Prediction of Capacity Factors for Aqueous Organic Solutes Adsorbed on a Porous Acrylic Resin. *Analytical Chemistry*, 50, No. 6 p. 775-779

Trinkwasserverordnung-TrinkwV (1990): Fassung vom 5. Dez. 1990. *Bundesgesetzblatt I S.* 2612

Veith, G. et al. (1979): A Rapid Method for Estimating LOG P for Organic Chemicals. Water Research 13 pp.43 to 47

Welz, B. (1997): Mündliche Mitteilung, LfU Hessen

Werkhoven-Goewie, C. E. et al. (1981): Trace Enrichment of Polar Compounds on Chemically Bonded and Carbonaceous Sorbents and Application to Chlorophenols. Anal. Chem. 1981, 53, 2072-2080

White, R. et al. (1994): Environmentally Persistent Alkylphenolic Compounds Are Estrogenic. Endocrinology 135, No. 1, 175-182

Worthing, C. (ed.) (1991): The Pesticide Manual. 9th ed. British Crop Protection Council

Zierep, J. (1990): Grundzüge der Strömungslehre. Verlag G. Braun GmbH Karlsruhe

9 Anhang

- A1 Glossar
- A2 Theoretische Grundlagen der Mikrofiltration - Ergänzungen
- A3 Beschreibung der verwendeten Membran-Module
- A4 Charakterisierung der Probenlösungen
- A5 Partikelgrößenverteilungen der Probelösungen
- A6 Technische Daten 1-stufige / 2-stufige Laboranlage
- A7 Gegenüberstellung von REM-Bildern der Membranoberfläche
- A8 Technische Daten Klärwerksprototyp
- A9 Datenplots der Klärwerksversuche
- A10 Bestimmung der Gesamtkeimzahl
- A11 Stoffdaten der untersuchten Modellsubstanzen
- A12 Berechnung des molaren Response
- A13 Übersicht über verwendete Analysemethoden

- 1.1.1.1.10.1.1 A14 Stoffeigenschaften des Adsorbiermaterials
- A15 Ergänzende Angaben zu Anreicherungs-Konzept A und Konzept B
- A16 Daten zu DOC-Bilanzierung
- A17 Anpassungsergebnisse für die Modellsubstanzen

A1 Glossar

Antwortzeit

⇒ Zeit (bei einem Prozeßanalysengerät) zwischen Auftreten eines Störsignals (z.B. Anstieg der Konzentration eines Stoffes X) und der Abgabe eines Regelsignals (z.B. Ventil Y schließen), in der vorliegenden Arbeit operationell definiert als 5% der Gesamtsignalhöhe.

Base-Peak

⇒ Massensignal in einem Massenspektrum mit der höchsten Intensität (wird von der MS-Software auf 100 % normiert)

CI-Verfahren

⇒ Chemical-Ionization-Ionisierungsverfahren: „weiche“ Ionisation mit hochreinen Reaktandgasen (z.B. Methan; Ammoniak oder Isobutan), die in geringen Konzentrationen (Vakuum !!) in die Ionenquelle eingebracht werden. Dieses bildet unter „Elektronenbeschuß“ ein ionisiertes Reaktantgas, das beim Zusammentreffen mit Probemolekülen eine sog. weiche Ionisation bewirkt (Merten et al.(1996); Hübschmann (1996)). Vorteil dieses Verfahrens ist, das der Zerfall des Moleküls in mehrere kleinere Fragmente zumeist unterbleibt und das Molekulation deutlich zu erkennen ist (Masseninformation !!). EI und CI in Kombination bilden daher eine einfache Möglichkeit, Substanzen leichter zu identifizieren.

DOC

Siehe Huminstoffe

EI-Verfahren

⇒ Electron-Impact-Ionisierungsverfahren: Durch die Ionisation im Elektronenstoß-Modus(EI+) bei 70eV wird zumeist mehr Energie auf ein Probemolekül übertragen, als zur Ionisation erforderlich ist. Durch diesen Energieüberschuß kommt es zur Fragmentierung (Zerfall) in niedermolekulare Komponenten.

Eluent

⇒ Gemisch aus speziell aufbereitetem Wasser und einem organischem Lösungsmittel (vgl. Gradienten-Elution)

Fluidik-Kanal

⇒ Flüssigkeits-Transportkanäle in der Silicium-Grundstruktur eines Mikrosystemtechnik-Moduls

Fragmentierung

⇒ Zerfallsreaktionen der (Quasi)-Molekülonen in der Ionenquelle eines Massenspektrometers; bei dem sog. EI-Verfahren (siehe dort) wird durch den Eintrag von 70 eV Ionisierungsenergie unter der Annahme der maximalen Energieübertragung ein Vielfaches der zur primären Ionisierung zu M^+ -Ionen erforderlichen Energie als Überschussenergie im Molekül verbleiben und zu Zerfallsreaktionen mit für die jeweilige Substanzklasse typischen Fragmentationen führen (können zur Strukturidentifizierung bzw. -aufklärung herangezogen werden).

Frontalanalyse

⇒ Kontinuierliche Zuführung einer in einem geeigneten Lösemittel gelösten Substanz durch ein Festbett. Ist die Adsorptionskapazität des Sorbens für diese Substanz erschöpft, so resultiert am Säulenausgang ein plötzlicher Anstieg der Konzentration des Stoffes. Dieser wird z.B. durch einen UV-Detektor sichtbar gemacht.

Full Scan

⇒ Einstellungsbereich des Quadrupols (siehe dort) über einen größeren Bereich (meist von m/z 65 bis 350); Gegensatz SIM-Verfahren (siehe dort). Vorteil hier ist, daß alle Substanzen, die sich mit dem EI-Verfahren ionisieren lassen und in diesem Bereich Fragment-Ionen bilden, nachweisen lassen. Gravierender Nachteil jedoch ist, daß aufgrund der geringeren Scan-Dauer pro m/z eine wesentlich geringere Empfindlichkeit resultiert.

Gradienten-Elution

⇒ Veränderung der Anteils an organischem Lösungsmittel in einem Elutionsgemisch bei der Flüssigchromatographie während einer Trennung

Huminstoffe

⇒ Operationell definierte Substanzklasse, in der Moleküle mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammengefaßt werden (Aiken et al., 1985). Diese sind ubiquitär in der Umwelt zu finden und stellen eine heterogene Verbindungsklasse dar. Aufgrund ihrer komplexen Struktur ist eine einheitliche strukturelle Einordnung nicht möglich. Ihr Aufbau läßt sich in zentrale Strukturen mit hohem Anteil an Aromaten und starker Vernetzung sowie

in periphere Strukturen mit vorzugsweise Aminosäuren, Peptiden und Kohlehydraten, die über funktionelle Gruppen mit dem Kern verknüpft sind (Sontheimer, H., Spindler, P. und Rohmann, U. 1980; Jahnel 1994). Bedingt durch diese funktionellen Gruppen weisen Huminstoffe einen hohen Vernetzungsgrad auf.

Die im aquatischen Bereich relevanten Huminstoffe sind wasserlösliche, höhermolekulare und polyfunktionale Verbindungen, die bei sauren pH-Werten gut an unpolare Materialien adsorbieren und im alkalischen pH-Bereich gut löslich sind. Diese Unterschiede im Löslichkeitsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert werden zur Einteilung in zwei Unterfraktionen herangezogen. Im gesamten pH-Bereich löslich sind die sog. Fulvinsäuren (FA), die im aquatischen System ca. 90 % der Gesamtmasse ausmachen. Die Huminsäuren (HA) sind dagegen nur im alkalischen pH-Bereich löslich. Huminstoffe verändern bei der Anhebung des pH-Wertes auch ihre räumliche Molekülstruktur. Bei niedrigen pH-Werten sind die meisten funktionellen Gruppen der als polyvalente, schwache organische Säuren anzusehenden Huminstoffe abgesättigt und damit ungeladen, es besteht keine Abstoßung zwischen den Polymerketten, damit liegt ein ungeordnetes aufgrund von H-Brückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte verdichtetes Knäuel vor. Werden durch pH-Anhebung die funktionellen Gruppen zunehmend deprotoniert und damit negativ geladen, so stoßen sich die Polymerketten gegenseitig ab und der „Knäuel“ dehnt sich aus.

Analytisch erfaßt werden die Huminstoffe in der Regel mit sog. Summenparametern wie z.B. dem DOC (Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff) oder durch ihr UV-Absorptionsvermögen. Bedingt durch ihre hydrophilen und ihre hydrophoben Eigenschaften treten sie in Wechselwirkung mit Metallen und organischen Spurenstoffen (Frimmel und Christmann, 1988). Gremm (1992) zitiert einige Arbeiten zu der Wechselwirkung von Huminstoffen mit PBSM. So wurden z.B. für Triazine sowie Harnstoff-PBSM Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe nachgewiesen, wobei eine Abhängigkeit von der Anzahl der phenolischen Hydroxylgruppen der beteiligten Huminstoffe bestand. Weitere Wechselwirkungsarten waren Wasserstoff-Brückenbildung sowie Säure-Base-Reaktionen.

Übliche Konzentrationen sind in Grundwässern ca. 1 mg/L, in Oberflächenwässern zwischen 3 und 20 mg/L und in speziellen Abwässern sowie Deponiesickerwässern bis zu 1000 mg/L DOC. Aufgrund der unterschiedlichen Genese von den Huminstoffen in Deponien wird hier von „huminstoff-ähnlichen“ Substanzen (HULIS) gesprochen (Gremm 1992).

Für die Wasseraufbereitung haben sie eine große Bedeutung, da Aufbereitungsverfahren wie Flockung, Ozonung, Ionenaustausch, aber auch die Adsorption an Aktivkohle erheblich gestört werden können. Huminstoffe an sich sind zwar toxikologisch unbedenklich, können aber bei Chlorungsprozessen potentielle Kanzerogene bilden (Frimmel, 1989).

Huminstoffe (HUS) neigen zur Deckschichtbildung, weswegen sie in der vorliegenden Arbeit auch zur Simulation in Laborversuchen an Membranen eingesetzt wurden. Für den Modell-HUS aus einem Moorsee im Schwarzwald wurde eine mittlere molare Masse von 1550 g/mol gemessen. Nach einer Beziehung, in der der Diffusionskoeffizient über die molare Masse abgeschätzt wird, ergibt sich für diesen HUS $D \approx 2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Dieser Wert ist um den Faktor 10 kleiner als die Diffusionskoeffizienten gängiger anorganischer Salze. In der Diffusionsgrenzschicht an einer Membran können demnach die HUS-Moleküle nur 10 mal langsamer wieder zurück in die Kernlösung diffundieren. Deckschichten aus solchen Molekülen können sich daher eher bilden (Lipp 1993).

Hydrophober Effekte

⇒ Bestreben relativ unpolarer Verbindungen, sich in wäßriger Lösung aneinander zu lagern.

ISFET

⇒ Ionensensitiver Feldeffekttransistor: basiert auf der Potentialbildung an der Phasengrenze Gateisolator eines Mikrochips und einer Probenlösung, das den Feldeffekttransistor steuert. Das Potential hängt ab vom Material der Gateisolator-Oberfläche und der Zusammensetzung der Probe und läßt sich damit für analytische Zwecke einsetzen.

Kopplungsmethoden in der Chromatographie

⇒ Operationell definiert als „Kopplung von analytischer Chromatographie und Massenspektrometrie über ein entsprechend gestaltetes Interface“

Lösemittelstärke

⇒ Allgemeiner Begriff zur Charakterisierung eines Lösemittels, dieser ist synonym mit dem Begriff Polarität und ist ein Maß für die Fähigkeit, alle intermolekularen Wechselwirkungen wie Dispersion, Induzierung, Orientierung und Komplexierung (H-Brückenbindung und charge-transfer-Bildung) zu beeinflussen. Limitiert wird diese Definition durch das Fehlen eines „Generalstandards“, auf den sich alle Werte beziehen könnten.

MID-Methode

⇒ Multiple-Ion-Detection: **Meß**methode in der Massenspektrometrie, bei der lediglich 2-3 diskrete und substanzspezifische Ionen im Massendetektor detektiert werden. Werden bestimmte Zeitfenster mit verschiedenen Massenbereichen eingestellt (zur Detektion mehrerer Substanzen nacheinander), so spricht man auch von TS-MID (= time-scheduled...)

MS-MS-Kopplung

⇒ Die in dem ersten Ionisationsschritt erzeugten Fragment-Ionen werden in einer entsprechend gestalteten „Kollisionskammer“ durch ein Reaktandgas erneut fragmentiert und die entstehenden sog. „daughter-ions“ detektiert. Diese Methode läßt die Strukturaufklärung organischer Moleküle zu, da einzelne in der 1. Stufe detektierten Fragmente selektiert werden können für die 2. Stufe und man Information über den (möglichen) Aufbau der einzelnen Fragmentationen erhält.

Online-Anreicherung

⇒ Operationell definiert für direkte Kopplung Anreicherungseinheit (Adsorptionskartusche)-analytisches Trennsystem-Detektorsystem

Periodische Rückspülung

⇒ Reinigungsmethode in der Membrantechnik: Dabei wird eine geeignete Spüllösung durch den Permeatausgang von hinten durch die Membran gepumpt, um die den Permeatfluß behindernde Deckschicht ab- oder anzulösen. Durch Auswahl der Filtrations- und Spülzyklen (und –dauer) läßt sich selbst in komplexen Lösungen eine längere quasi kontinuierliche Filtration aufrechterhalten, ohne ständig die Module austauschen zu müssen.

Phasenvolumenverhältnis (φ)

⇒ Verhältnis des Volumens der stationären Phase V_{stat} zum Volumen der mobilen Phase V_{mob} :

(A1-1)

$$\varphi = \frac{V_{stat}}{V_{mob}}$$

Quadrupol

⇒ Massenselektiver Filter in einem Massenspektrometer. Dieser besteht aus 4 runden, hochpolierten Edelstahl-Stäben, die (senkrecht zu ihrer Achse betrachtet) in den 4 Ecken eines Quadrates angeordnet sind. Durch eine bestimmte Überlagerung eines variablen Hochfrequenzfeldes (Radiowellen) und einer an die Stäbe angelegten Gleichspannung gelangen immer nur Ionen einer diskreten Masse auf einer geraden Flugbahn in der Mitte der Anordnung zum Detektor (Multiplier), die anderen verfolgen eine instabile Flugbahn und prallen auf dieser Strecke an die Stäbe.

QuantIon

⇒ Abkürzung für Quantitation-Ion: Intensivstes m/z -Ion innerhalb eines Fragmentierungsschemas, das zur Quantifizierung herangezogen wird (und charakteristisch für die jeweilige Substanz sein muß).

QualIon

⇒ Abkürzung für Qualification-Ion: m/z -Ion mit einer leicht geringeren Intensität als das QuantIon, das zur zusätzlichen Absicherung herangezogen wird (und ebenfalls charakteristisch für die jeweilige Substanz sein muß).

Refraktäre Substanzgruppe

⇒ Endstufe des Bioabbaus von organischen Verbindungen

Response

⇒ spezifische Höhe des Detektorsignals, meist berechnet als Peakfläche/-höhe zu Substanzmenge. In der Massenspektrometrie kann jedoch wegen der Abhängigkeit der Signalhöhe von den Betriebsparametern und dem aktuellen Zustand des Gerätes nur begrenzt mit *festen* Responsefaktoren gearbeitet werden (Hübschmann 1996).

Um den aktuellen Zustand mit zu erfassen, werden Signaldaten einer Referenzsubstanz rechnerisch einbezogen, die vor jeder Analyse in jeweils konstanter Konzentration gemessen werden. Bei der LC/MS hat sich als sehr gut geeignete Referenzsubstanz Coffein herausgestellt.

Retentionszeit

⇒ Zeit, die zwischen dem Einspritzen des Stoffes bis zur Registrierung des Peakmaximums verstreicht. Die Nettoretentionszeit ist eine um die Systemtotzeit bereinigte Retentionszeit.

Reynolds-Zahl

⇒ Kennzahl (Quotient aus Trägheitskraft und Reibungskraft)

Rückdruck

⇒ bezeichnet den Druck, der sich in einer analytischen HPLC-Anlage aufbaut, resultierend aus dem Strömungswiderstand der Partikel in einer Trennsäule

Rückhaltung

⇒ prozentuale Angabe der Verminderung eines Analysenwertes hervorgerufen durch CFMF-Filtration (z.B. Adsorption an der Deckschicht)

Screening

⇒ Verfahren bei der Suche nach organischen Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt ([a]-Suche in verschiedenen Matrices, um den Ausbreitungsweg einer umweltrelevanten, aber bekannten Substanz zu verfolgen, sog. target-screening; oder [b]-random-screening ungerichtete Suche, z.B. in Industrieabwässern)

Sensor-Array

⇒ Kombination verschiedener Sensoren auf einem Mikrosystem

SIR-Verfahren

⇒ Single-Ion-Recording; **Meß**methode in der Massenspektrometrie, bei der lediglich einige wenige, für die Zielsubstanz charakteristische m/z-Ionenspuren aufgezeichnet werden. Aufgrund der dadurch längeren Scandauer pro Ion wird die Empfindlichkeit des MS verstärkt. (Nachteil ist jedoch, dass nur 1-2 Substanzen damit gleichzeitig detektiert werden können.)

1.1.1.1.10.1.2 SIM-Auswertung

⇒ Single-Ion-Monitoring; **Auswertungsmethode** in der Massenspektrometrie, bei der die Full-Scan-Daten nach substanzspezifischen Ionen durchsucht werden.

Summenparameter

⇒ Erfassung verschiedener Substanzklassen über eine gemeinsame Eigenschaft (z.B. spektrale Absorption bei $\lambda = 254 \text{ nm}$), die sich sonst nicht erfassen lassen

Trinkwasserrelevante Substanz

Substanz, die selbst durch starke biologische Aktivität und durch Aktivkohleaufbereitung nicht aus dem Rohwasser entfernbar ist; d.h. praktisch ungehindert durch die Trinkwasseraufbereitungsprozesse zum Verbraucher gelangt.

Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser; log K_{OW}

Dieser entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Stoffverteilung im System n-Octanol/Wasser. n-Octanol wird als Referenz herangezogen, da seine physikalischen Eigenschaften in etwa denen biologischer Membranen entsprechen. Demzufolge wird dieser Verteilungskoeffizient als ein Ausdruck für die Lipophilie einer chemischen Verbindung gewertet und erlaubt damit Rückschlüsse auf das Verteilungsverhalten in Biosystemen (Koch, 1991). Für die Bestimmung des log K_{OW} existieren zahlreiche Methoden, von denen hier nur die zwei wichtigsten genannt seien: die Schüttelkolben-Methode und die chromatographische Methode (HPLC an RP-Phasen).

Die Schüttelkolbenmethode wird in einem Kolben durchgeführt, in dem ein 2-Phasensystem bestehend aus Wasser und n-Octanol vorgelegt ist. Eine entsprechende Testsubstanz wird zugegeben und deren Konzentration in beiden Phasen nach einer bestimmten Schüttelzeit bestimmt. Diese Methode weist eine Reihe entscheidender Nachteile auf: Die Methode ist sehr zeitintensiv; weiterhin sind sehr geringe Konzentration in einer der beiden Phasen häufig nicht mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen und Verunreinigungen mit einem starken Chromophor können erhebliche Fehler erzeugen. Zu der chromatographischen Methode siehe Anhang A13.7.

Wasserwerksrelevante Substanz

Substanz, die selbst durch starke biologische Aktivität nicht aus dem Grundwasser entfernbar ist, wohl aber durch die Prozesse bei der Trinkwasseraufbereitung (Adsorption, Fällung).

Wiederfindung

⇒ Prozentangabe, welche Massenkonzentration eines Stoffes nach einem Ad- und Desorptionsschritt in dem resultierenden Eluat bestimmt wird im Verhältnis zu der adsorbierten Masse (gibt eine Aussage, ob der jeweilige Spurenstoff sich mit dem gewählten Verfahren bzw. mit dem gewählten Sorbens in ausreichender Menge aus Proben anreichern läßt; eine Wiederfindung höher 75 % gilt als akzeptabel).

A2 Theoretische Grundlagen der Mikrofiltration - Ergänzungen

Transmembrane Druckdifferenz Δp_m

Die Bestimmung erfolgt feedseitig, das Permeat strömt gegen Atmosphärendruck.

(A2-1)

$$\Delta p_m = P_{\text{Feed}} - P_{\text{atm}}$$

Messungen von Schock (1985) und Riesmeier (1987) an Bakterienlösungen zeigen, daß der Filtratvolumenstrom bei geringen transmembranen Druckdifferenzen zunächst linear mit Δp_m zunimmt. Dann flachen in beiden zitierten Versuchsreihen aber die Kurvenäste ab und bei jeweils ca. $1 \cdot 10^5$ Pa wird ein Sättigungswert erreicht, bei dem der Permeatfluß unabhängig von Δp_m wird. Dies ist auf die Kompaktierung der Deckschicht zurückzuführen, die ihren hydraulischen Widerstand erhöht.

Nach Ripperger (1992) werden in der Praxis CFMF-Anlagen mit sehr kleinen transmembranen Druckdifferenzen betrieben ($< 5 \cdot 10^5$ Pa). In der vorliegenden Arbeit lagen die jeweiligen Δp_m im Bereich $1-4 \cdot 10^5$ Pa.

Hydrodynamik der CFMF-Module

Zur befriedigenden Kontrolle des Deckschichtwachstums werden die Module i.a. im turbulenten Strömungsbereich betrieben. In vereinzelt Fällen wird aber auch im laminaren Bereich gearbeitet (Riesmeier 1987). Die Grenze zwischen laminarer zu turbulenter Strömung wird bei einer kritischen Reynoldszahl von ca. 2300 angenommen. Wie jedoch Riesmeier (1987) nachwies, verschiebt sich diese Grenze bei der CFMF zu einem höheren Zahlenwert (ca. 6000). Dieses Resultat kann mit einem quer zur Strömungsrichtung der Suspension erfolgenden Abtransport von Filtrat interpretiert werden, der zu einer Stabilisierung der Strömungsbedingungen beiträgt.

Ansonsten gelten die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Rohrströmung, die im folgenden in zusammengefaßter Form, soweit relevant, aufgeführt werden.

Für die **Reynoldszahl Re** gilt (Zierep 1990):

(A2-2)

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d_h \cdot \rho}{\eta} = \frac{4 \cdot \rho \cdot V}{\pi \cdot d_h \cdot \eta}$$

Der Druckverlustbeiwert λ wird für glattwandige Rohre näherungsweise nach der Beziehung von Blasius berechnet:

(A2-3)

$$\lambda = 0.3164 \cdot \text{Re}^{-0.25}$$

Dabei ist λ folgendermaßen definiert:

(A2-4)

$$\lambda = \frac{\Delta p \cdot d_h}{0.5 \cdot \rho \cdot w^2 \cdot L}$$

Die **Wandschubspannung** errechnet sich nach:

(A2-5)

$$\tau_w = \frac{\rho \cdot w^2 \cdot \lambda}{8}$$

Für den Fall laminarer Strömung kann für die Berechnung des Druckverlustbeiwertes folgende Beziehung genutzt werden:

(A2-6)

$$\lambda = 64 * \text{Re}^{-1}$$

Im Flachkanal (Rohrmodul mit nicht-kreisförmigen Querschnitt) muß ein hydraulischer Durchmesser definiert werden:

(A2-7)

$$d_h = \frac{4 \cdot \text{Querschnittsfläche}}{\text{benetzter Umfang}} = \frac{4 \cdot b \cdot h}{2 \cdot (b + h)}$$

Da in den verwendeten CFMF-Modulen die Kanalhöhe in allen Fällen wesentlich kleiner als die Kanalbreite ist, kann für Berechnungen die zweifache Kanalhöhe als hydraulischer Durchmesser angenommen werden.

A3 Beschreibung der verwendeten Membran-Module

Easyflow-Modul [0.8 µm](Firma Sartorius Göttingen; FRG)

Das Modul wird als eine anschlussfertige Einheit geliefert. Die Membran ist bei diesem Modultyp plissiert, d.h. ähnlich wie ein Faltenbalg mehrfach gefaltet (Vergrößerung der Oberfläche). Herstellerseitig ist diese Einheit zum einmaligen Gebrauch (max. Filtrationsmenge 50 L während der Gesamt-Lebensdauer) vorgesehen. Die Trenngrenze liegt mit 0.8 µm an der oberen Grenze von CFMF-Membranen. Bedingt durch diese Größe ist die Adsorption sowie das Eindringen von großen Partikel begünstigt, dennoch zeigen die Praxiserfahrungen die leichte Reinigung im CIP-Verfahren. Das Totvolumen der Einheit beträgt 10 mL.

Sartocon-Mikro-Modul [0.45 µm] (Firma Sartorius Göttingen; FRG)

Das Modul wird als anschlussfertige Einheit geliefert, auf einen gerippten Träger (zur Turbulenzerzeugung) sind auf der Ober- und Unterseite je eine rechteckige Membranfläche (durch ein Zellulose-Vlies verstärkt) fest aufgeklebt. Die Membran selbst ist als Flachmembran ausgelegt. Aufgrund des opaken Werkstoffes ist eine visuelle Beurteilung der Membranoberfläche leicht eingeschränkt. Ein Austausch der Membran oder gezieltes mechanisches Reinigen der Membranoberfläche ist aufgrund der Verklebung nicht möglich. Die Einheit ist herstellerseitig zum einmaligen Gebrauch vorgesehen. Das Totvolumen wurde mit 1.1 mL angegeben.

(Anmerkung zur Strömungsführung der o.g. Module: bei beiden steht die Zuführung senkrecht zur Membranoberfläche. Dies führt zu einer besseren Verteilung über die gesamte Breite des Strömungskanals durch lokale Turbulenzbildung (sog. Görtler-Wirbel vgl. Schock 1985). Wäre die Zuführung parallel, würde der Feed als ein (unerwünscht) schmales Strömungsband über die Oberfläche laufen).

Rayflow X 100-Modul (Firma Rhône-Poulenc Lyon; F)

Das Modulgehäuse besteht aus klarem Plexiglas und ist verschraubbar, so daß sowohl die Membranoberfläche gut beobachtbar ist als auch die Einheit leicht zerlegbar ist. Vorteil dieses Modulkonzeptes ist die Möglichkeit, eine Vielzahl von Flachmembranen hinsichtlich ihrer Eignung für die jeweiligen Erfordernisse der Praxis einzusetzen. Die Membranen werden mittels einer Schere zurechtgeschnitten, entsprechend auf einen gerippten Träger (beidseitig) gelegt und durch eine Lippendichtung abgedichtet.

Keramikmodul Kerafil 100 (Firma Kerafol GmbH, Eschenbach, FRG)

Das Modulgehäuse besteht aus Edelstahl und die Membran ist als keramische kreisrunde Scheibe darin eingelegt. Gemäß Hersteller-Angaben weist der Werkstoff Keramik gegenüber herkömmlichen Materialien sehr günstige Eigenschaften bezüglich chemischer Beständigkeit, biologischer Stabilität sowie geringer Fouling-Neigung auf.

Hinsichtlich der Ziele der vorliegenden Arbeit war die thermische Beständigkeit bis 800° C von Interesse. Dabei sollten die Deckschichten durch längeres Erhitzen in diesem Temperaturbereich verascht werden und so eine leichtere Membranreinigung durchgeführt werden. Aufgrund der ungünstigen Eigenschaften bei niedrigen Feed-Strömen wurde dieser Modultyp jedoch nicht weiter getestet.

A4 Charakterisierung der Probelösungen

Je nach Standort der Versuchsanlage und Ziel des Versuches kamen sehr unterschiedliche Probelösungen zum Einsatz. Hauptziel war die rasche Erzeugung einer Deckschicht unter möglichst realistischen Betriebsbedingungen. Dabei sollte das Fluxverhalten im längeren Betriebsversuch sowie die Beeinflussung des Analyseergebnisses durch eventuelle Analyt-Adsorption und anderer Effekte an der Deckschicht bestimmt werden.

Folgende Probelösungen kamen zum Einsatz:

- Süßwasser aus einem Hochmoorsee (Hohlohsee, Schwarzwald, FRG);
- Deponiesickerwasser von einer Hausmülldeponie (Durlach-Ost, Karlsruhe, FRG);
- Gesamtablauf kommunale Kläranlage (süddeutsche Großstadt mit 300000 Einwohner).

Hohlohseewasser

Dieses Wasser weist einen hohen Gehalt an Huminstoffen auf (DOC-Massenkonzentration von 20 mg/L) und ist stark gelblich braun gefärbt. Nach Montoura und Riley (1975) enthalten Huminstoffe je nach Art des Wassers 50 bis 80 % des DOC, wobei die gut wasserlöslichen Fulvinsäuren den Hauptanteil ausmachen.

Durch eine chromatographische Antrennung von Hohlohsee-Huminstoff an XAD-Harz konnten Abbt-Braun et al. (1991) folgende Anteile am Gesamt-DOC bestimmen:

- 65 % leichtlösliche Fulvinsäuren;
- 11 % schwerlösliche Huminsäuren;
- 24 % des Gesamt-DOC fanden sich im Eluat und werden i.a. als „nicht Huminstoff-ähnliche Substanzen bezeichnet“.

Aufgrund ihrer aufgeführten speziellen Eigenschaften eignen sich huminstoffhaltige Lösungen zum Aufbau von Deckschichten auf Membranen. Nicht zuletzt auch aufgrund des Teilziels der Bestimmung der Gelbfärbung, mußte eine derartige Lösung eingesetzt werden. (Zu einer Stoffdaten-Übersicht siehe Tab. A1).

Deponiesickerwasser

Unter Deponiesickerwasser ist das durchsickernde Niederschlagswasser zu verstehen, das durch den Deponiekörper wandert und sich dort durch Lösungsvorgänge und Umsetzungsreaktionen mit den abgelagerten Stoffen aufkonzentriert (Ehrig 1986).

Die Zusammensetzung hängt im wesentlichen von dem Alter einer Deponie ab. Aufgrund der Verrottung bilden sich bei der Mülleinlagerung zunächst kurzkettige Fragmente und organische Säuren. Auf diesen auch als „saure Phase“ bezeichneten Prozeß folgt bei Überlagerung mit neuem Müll eine anaerobe Vergärung, die sog. „Methanphase“. Dieser Wechsel hat für die Qualität und die Konzentration des Sickerwassers entscheidende Auswirkungen (ATV 1993) und somit auch auf die hier durchgeführten Versuchsreihen. Während in der ersten Phase gut abbaubare Molekülfragmente freigesetzt werden, verhalten sich Sickerwässer der „Methanphase“ weitgehend inert gegenüber biologischem Abbau. Vermutlich setzen sich die Inhaltsstoffe weitgehend aus Stoffwechsel-Endprodukten und stabilen Zellfragmenten zusammen, die analog zu verbleibenden Reststoffen in den Abläufen konventioneller Kläranlagen teilweise höhere Molekülgrößen aufweisen. Aufgrund dieser Entstehungsgeschichte können Sickerwässer durchaus „Huminstoff-ähnliche“ Komponenten enthalten. Weiterhin enthalten Sickerwässer anthropogene Schadstoffe wie Schwermetalle, organische Lösemittel und chlorhaltige Verbindungen. Ferner zeichnen sie sich durch hohe Salzgehalte (Ammonium; Phosphat sowie Sulfat) aus.

Die eingesetzte Probe stammte von einer lokalen Hausmülldeponie, die sich weitgehend in der „Methanphase“ befand (erkennbar am weitgehend abgeschlossenem Mülleinbau und Gasgewinnungsbrunnen). Aufgrund der hohen Konzentration des Rohsickerwassers, das aus einem Vorratsbehälter der Sickerwasseraufbereitungsanlage entnommen wurde, wurde es jeweils vor dem Versuch mit entionisiertem Wasser verdünnt, um eine dem Hohlosee vergleichbare Extinktion bei 436 nm zu erhalten. (Zu einer Stoffdaten-Übersicht siehe Tab. A1).

Zur Homogenisierung aller Proben wurde eine manuelle Vorfiltration über ein sog. Schwarzbandfilter (Hersteller Schleicher & Schuell GmbH, Dassel, FRG) durchgeführt, die Porengröße liegt zwischen 20 und 50 µm. Die mittlere nominale Molmasse wurde mittels einer gelchromatographischen Methode (Huber S., Frimmel, F. H. 1992b) bestimmt.

Gesamtablauf Kommunales Klärwerk

Das ausgewählte Klärwerk reinigt das Abwasser einer süddeutschen Großstadt mit ca. 300000 Einwohnern. Der gemittelte Abwasser-Zulauf über das gesamte Jahr wird mit 137000 m³/Tag angegeben. Standort der Versuchsanlage und damit Probenahmepunkt war der Gesamtablauf (Gesamtablauf).

Tab. A-1: Vergleich der Kenndaten der eingesetzten Probelösungen

	Hohlohsee- wasser	Deponiesickerwasser (1:25 verd.)	Gesamtablauf Klärwerk ⁴²
DOC (mg/L)	16.4	26.6	4 – 10
pH-Wert	4.6	7.9	6.8 – 7.4
Elektrische Leitfähigkeit (µS/cm)	29	606	550 – 800
SAK ₂₅₄ (1/m)	77.9	82.5	15.4 – 27.2
SAK ₄₃₆ (1/m)	6.2	6.6	0.9 – 3.0
Abfiltrierbare Feststoffe (mg/L)	n.b.	n.b.	10-20
Nitrat (mg/L)	n.b.	2.8	13-20

(n.b. ≡ nicht bestimmt)

⁴² Angegeben ist ein Wertebereich, der in mehreren Probenahmen bei unterschiedlichen Schüttungsvolumina im Ablauf genommen wurde (ergibt einen groben Wertebereich zwischen Trocken- und Regenperiode)

A5 Partikelgrößenverteilungen der Probelösungen

Die Messungen wurden vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Als Methode wurde die Bestimmung der Lichtstreuung verwendet, bei dem Gerät handelte es sich um ein Sympatec Helios. Als Proben wurden vermessen:

1. Deponiesickerwasser;
2. Kläranlagenablauf und
3. Permeat 0.45 μm (in der 2-stufigen Anlage).

Ergebnis

Die Messungen mit Deponiesickerwasser konnten nicht ausgewertet werden, da keinerlei Übereinstimmung zwischen verschiedenen Meßdurchläufen mit der gleichen Probe erzielt werden konnten. Offensichtlich findet in dieser Probe ein laufender Aggregationsprozeß der Partikel untereinander statt.

Das Ergebnis einer Meßreihe mit Kläranlagenablauf zeigt Abb. A-1.

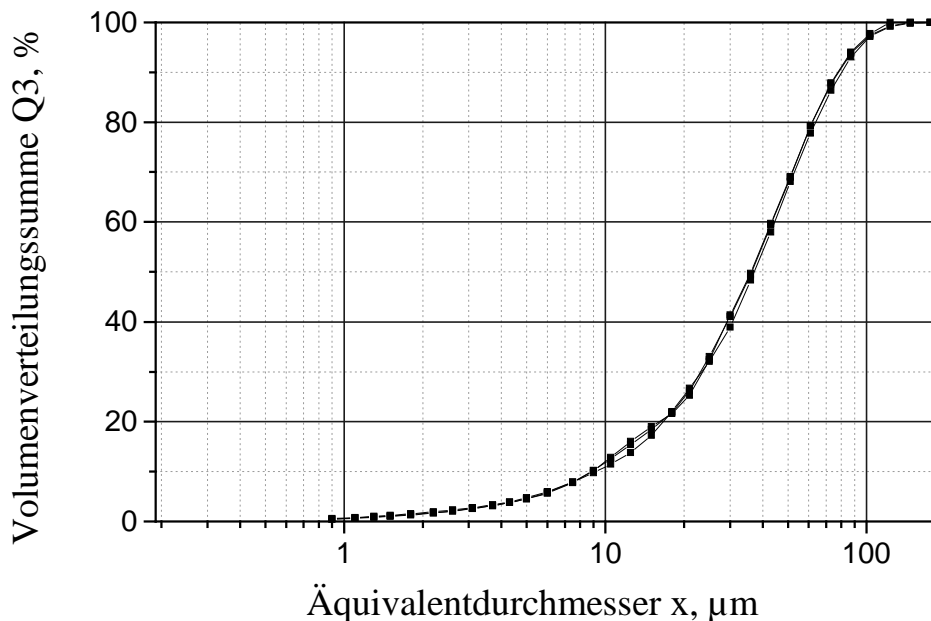


Abb. A-1: Partikelmessung einer Kläranlagenablaufprobe (5/97)

Es zeigt sich, daß 90% der Partikel im Größenbereich größer als 5 μm liegen, der als schädlich für Mikrosystemtechnik-Komponenten gilt.

Die Messungen mit dem Permeat erbrachten keine auswertbaren Resultate, da offensichtlich nicht mehr genügend Partikel in der Probenlösung vorhanden waren.

A6 Technische Daten 1-stufige / 2-stufige Laboranlage

Förderpumpe

(1-stufige Anlage)

Zahnkranzpumpe Typ MS-Z (Herst. Firma Ismatec SA, Glattbrugg-Zürich, Schweiz). Das Fördervolumen war von 0.1 bis 4600 mL/min regelbar.

(2-stufige Anlage)

Membran-Flüssigkeitspumpe (Typ ND 1.100KT.27E, Firma KNF Neuberger, Freiburg, FRG) Diese wies eine maximale Förderleistung von 84 L/h bei einer Saughöhe von 3 mWS bzw. einer Druckhöhe von 40 mWS auf. Als nachteilig erwies sich, daß die Pumpe nicht in ihrer Förderleistung regelbar war. Der Volumenstrom stellte sich allein als Funktion des sich aufbauenden Gegendrucks gemäß der Pumpenkennlinie ein.

Druckmessung

Bei den Sartocor-Modulen wurden mittels elektronischer Druckaufnehmer Typ KXD (Hersteller Firma Ashcroft, Vertrieb Dresser Europe SA, Baesweiler, FRG), die für einen Meßbereich von 0 – 1 x 10⁵ Pa ausgelegt sind, der Druck gemessen. Bei dem Rayflow-Modul waren werksseitig analoge Manometer am Membrangehäuse angebracht.

Durchflußmessung

Schwebekörper - Durchflußmeßgeräte (Hersteller Fa. Aalborg, Monsey, NY, USA)

Auf eine Thermostatisierung des Vorratsbehälters konnte verzichtet werden, nachdem als maximale Temperaturschwankung innerhalb 9 Tagen lediglich ± 0.5 ° C festgestellt wurden. Vor Versuchsbeginn wurde die jeweilige neue Membran mit entionisiertem Wasser abgespült, da die Membranen in Glycerin aufbewahrt bzw. bereits werksseitig mit Glycerin konditioniert geliefert werden. Um Verdünnungseffekte zwischen eigentlicher Probe und diesem

Spülwasser zu vermeiden, wurde vor jeder Versuchsreihe 1 Liter der Probe durchgepumpt und verworfen.

A7 Gegenüberstellung von REM-Bildern der Membranoberfläche

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde eingesetzt, um die Vorgänge direkt auf der Membranoberfläche und, falls möglich, in der obersten Porenschicht der Membranen sichtbar zu machen. Die Auswertung dieser Bilder diente zur Unterstützung der Interpretation der Permeatflußwerte bei den Versuchen.

Nach der jeweiligen Versuchsreihe wurden die Membranen ausgeschnitten und in einem Exsiccator über Blaugel einige Tage getrocknet. Zur REM-Probenvorbereitung wurden die getrockneten Membranstückchen im Vakuum mit Gold bedampft. Anschließend wurden sie unter einem REM-Mikroskop in der jeweiligen Vergrößerung beobachtet (Untersuchungen wurden an das Laboratorium für Elektronenmikroskopie sowie an das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe als Probenauftrag vergeben).

Im folgenden wird eine Gegenüberstellung von REM-Aufnahmen gezeigt. Diese gliedert sich in (1) Abbildung der unbenutzten Membranoberfläche; (2) Abbildung der Membranoberfläche mit Deckschicht nach der Einlaufphase (verschiedene Feedlösungen) und (3) Abbildung von Regenerationsversuchen (Zerstörung der Deckschicht).

(1) Aussehen der unbenutzten Membranoberfläche

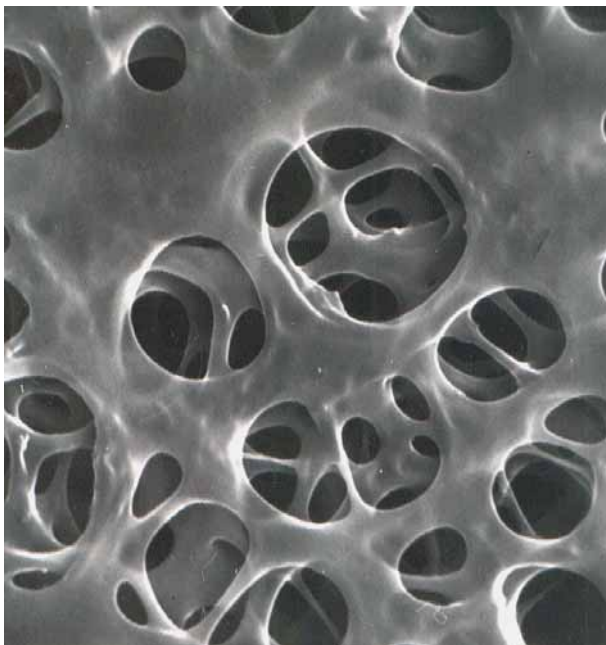


Abb. A-2: 0.45 µm-Membran (**1:10000** vergr.) Abb. A-3: 0.8 µm-Membran (**1:5000** vergr.)

**(2) Gegenüberstellung von Abbildungen verschiedener Deckschichten
mit Abbildungen aus entsprechenden Regenerierungsversuchen**

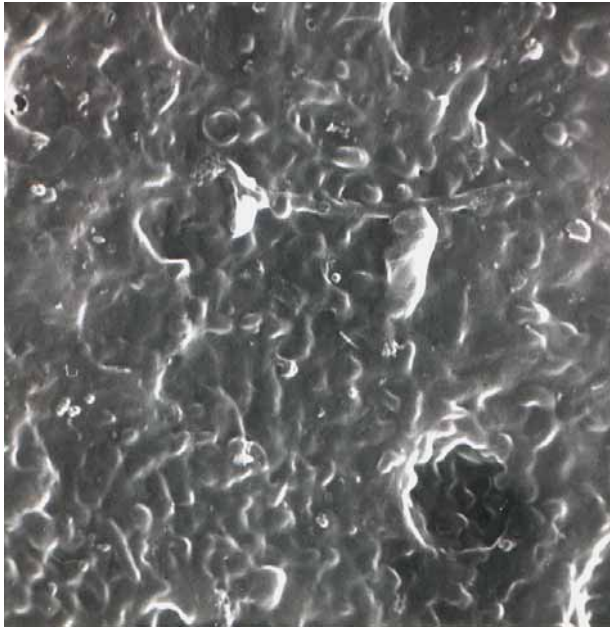


Abb. A-4: 0.45 µm-Membran (1:10000 vergr.)
Feed Moorwasser



Abb. A-5: 0.45 µm-Membran (1:10000 vergr.)
Feed Moorwasser;
Aufnahme nach NaOH-Reinigung

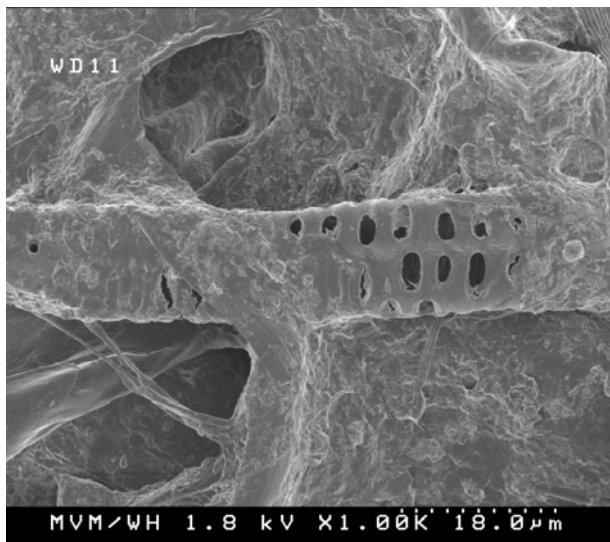


Abb. A-6: 0.45 µm-Membran (1:1000 vergr.)
Feed Klärwerk-Gesamtablauf

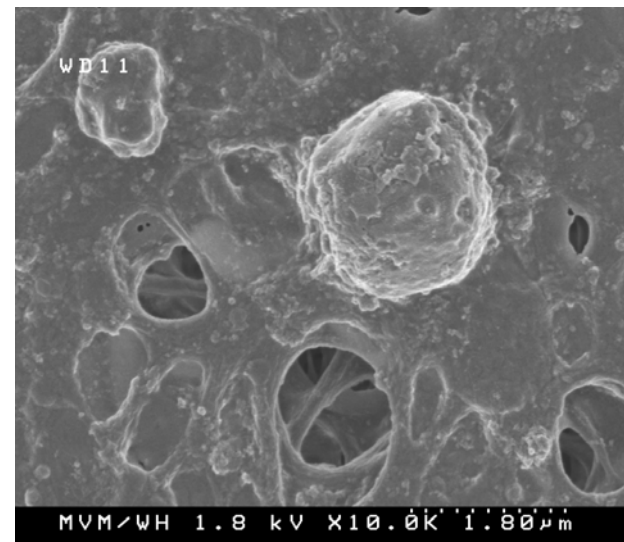


Abb. A-7: 0.45 µm-Membran (1:10000 vergr.)
Feed Klärwerk-Gesamtablauf



Abb. A-8: 0.8 µm-Membran (1:5000 vergr.)
Feed Klärwerk-Gesamtablauf;
Aufnahme nach H₂O₂-Reinigung

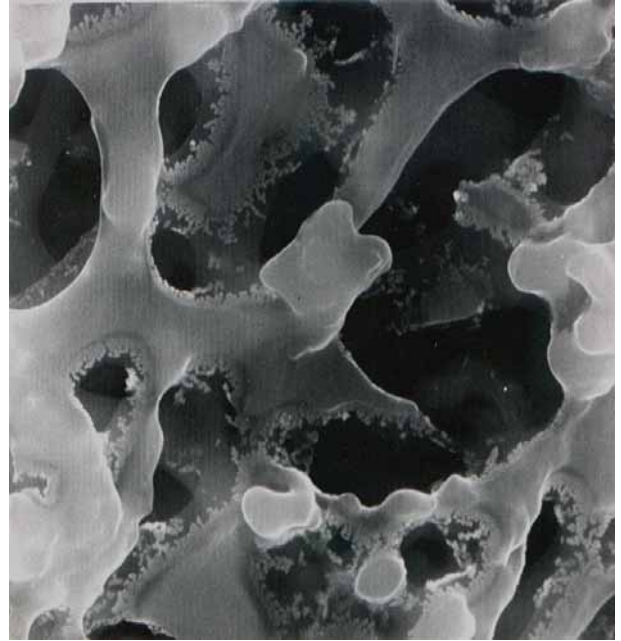


Abb. A-9: 0.8 µm-Membran (1:10000 vergr.)
Feed Klärwerk-Gesamtablauf;
Aufnahme nach H₂O₂-Reinigung

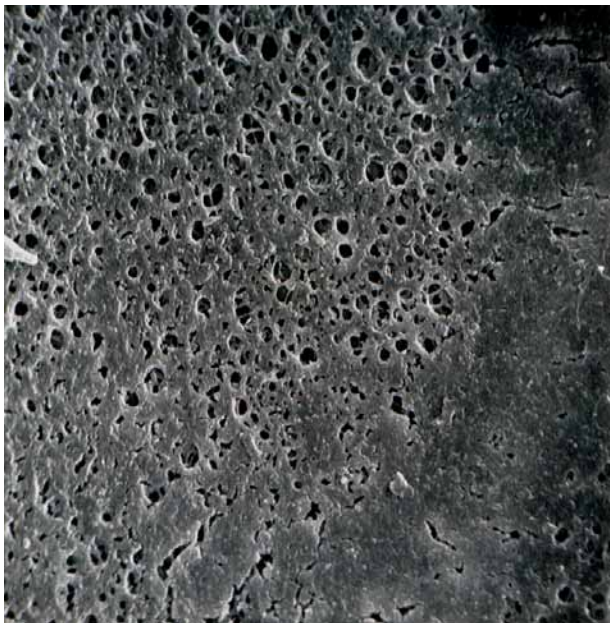


Abb. A-10: 0.45 µm-Membran (1:5000 vergr.)
Feed Deponiesickerwasser;
Aufnahme nach H₂O₂-Reinigung

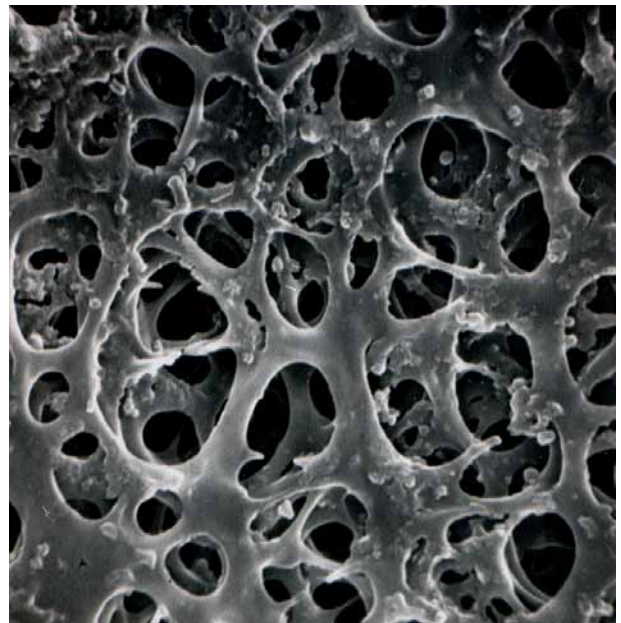


Abb. A-11: 0.45 µm-Membran (1:10000 vergr.)
Feed Klärwerk-Gesamtablauf;
Aufnahme nach H₂O₂-Reinigung

A8 Technische Daten Klärwerksprototyp

1.1.1.1.10.1.3 Probenansaugpumpe:

1.1.1.1.10.1.4 Membranpumpe Typ NFT60 TTDC (24 V / 15 W);
Pumpenkopfmaterial Teflon / (Hersteller KNF-Neuberger Freiburg, FRG)

Förderleistung: siehe Pumpenkennlinie Abb. A-12

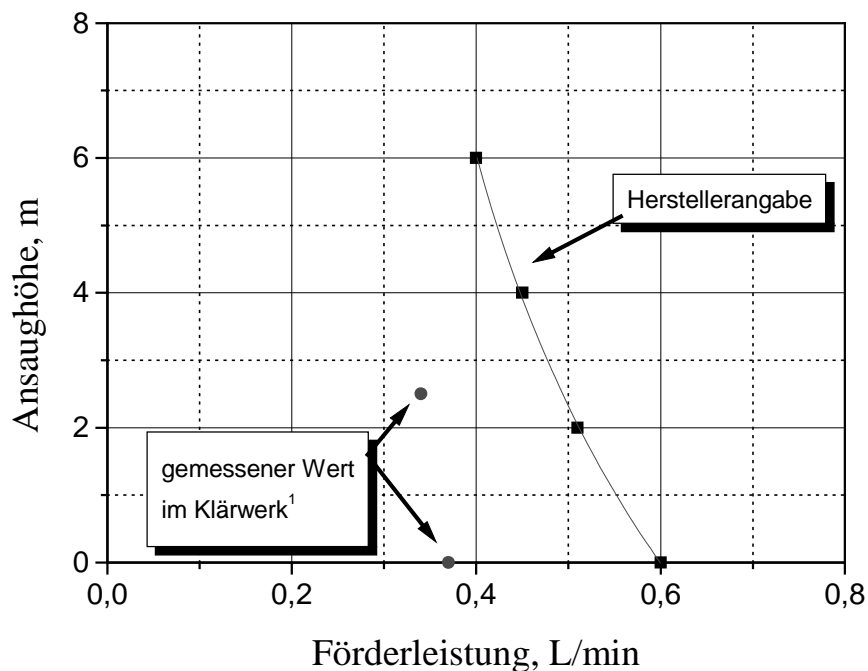


Abb. A-12: Pumpenkennlinie der Probenförderpumpe (¹ Aufbau wie im Klärwerk mit vorgeschaltetem Grobfilter)

Die in Abb. A-12 abgebildeten Meßwerte zeigen den Einfluß der Ansaugvorrichtung im Klärwerk (d.h. 4 m Länge des Ansaugschlauches und Grobfilter an der Ansaugöffnung)

1.1.1.1.10.1.5 Reinigungspumpe:

1.1.1.1.10.1.6 Membranpumpe Typ NFT30 (24 V / 12 Watt); Pumpenkopfmaterial Teflon / (Hersteller KNF-Neuberger Freiburg, FRG); Förderleistung 0.33 L/min (Angabe des Herstellers bei Ansaughöhe 0)

Magnetventile:

1.1.1.1.10.1.7 Chemiefeste Miniatur-Magnetventile 3/2-Ventile (24 V; 3.5 Watt)
(Vertrieb KNF-Neuberger Freiburg, FRG)

1.1.1.1.10.1.8 Chemiefeste Miniatur-Magnetventile 2/2-Ventile (24 V; 1.5 Watt)
(Vertrieb KNF-Neuberger Freiburg, FRG)

Ansprechzeit 30 ms bei 21 V Gleichspannung; totvolumenfrei, da alle medienberührten Teile im direkten Förderstrom liegen; Bauteile chemiefest, aus Polyetherimid bzw. PEEK (Polyether-ether-keton)⁴³

Steuerautomatik:

Speicherprogrammierbare Steuerung SPS-CL-200 (Hersteller Firma Bosch, Stuttgart, FRG)

Bestehend aus:

- Baugruppenträger (BGT 200)
- Netzteilbaugruppe (NT 200)
- Zentraleinheit (ZE 200A)
- Eingangsbaugruppe (E 24V – 16 Eingänge,digital)
- Ausgangsbaugruppe (A 24 V – 0.5 A; 16 Ausgänge, digital)

Stromversorgung:

24 V Netzteil (Hersteller Phoenix, Blomberg, FRG)

Durchflußsensor

Induktiver Schaltsensor Typ RJ10-14-N (Hersteller Pepperl+Fuchs, Mannheim, FRG)

⁴³ Magnetventile haben eine Zulassung für Einsatz in der Medizintechnik (FDA, USA), d.h. das verwendete Material ist auf Inertheit hin geprüft.

A9 Datenplots der Klärwerksversuche

A9-1 Dauerversuche ohne Veränderung der Drosselung

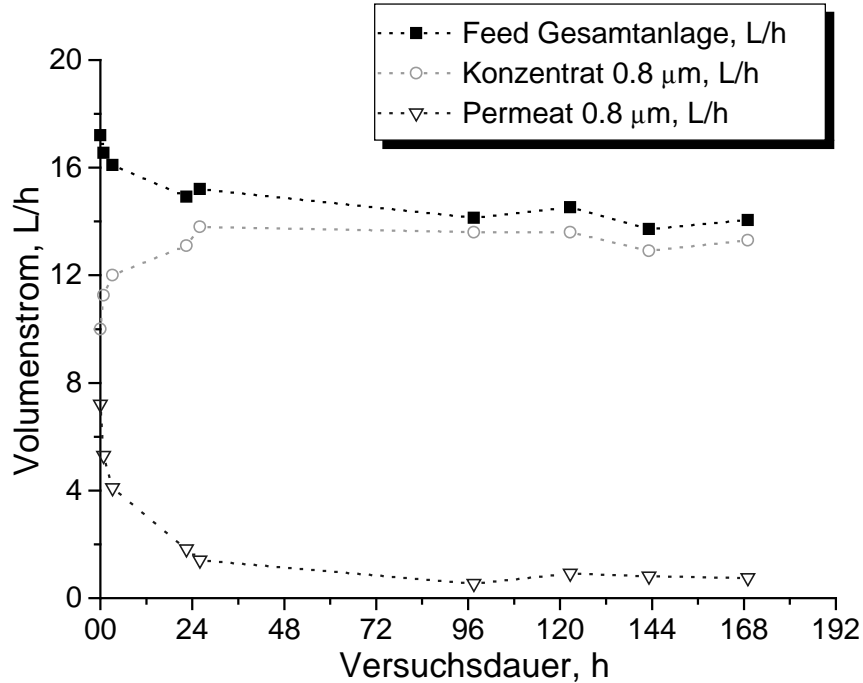


Abb. A-13: Volumenstromverlauf 1. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.8 µm) (-LK-)

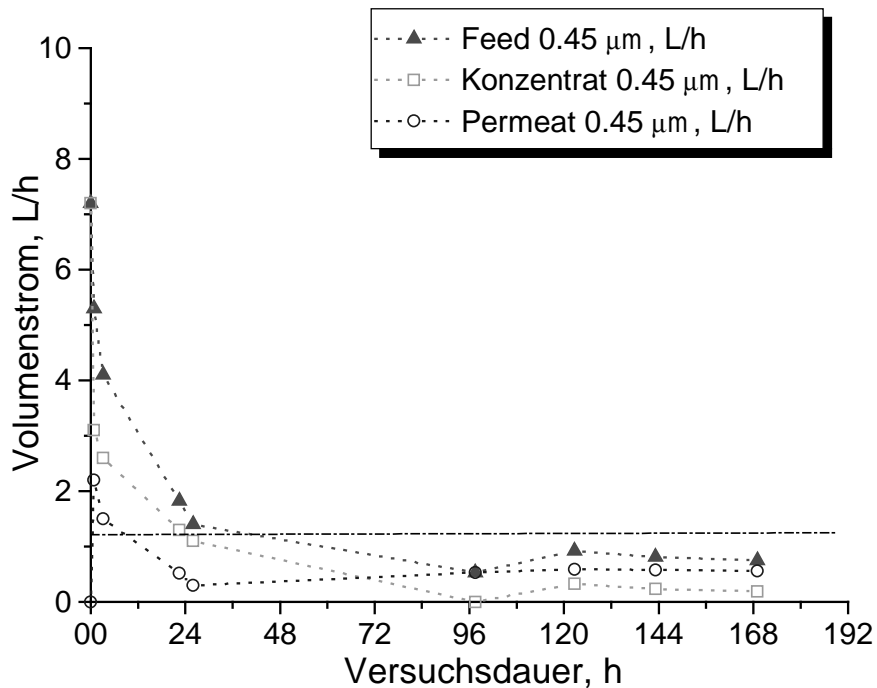


Abb. A-14: Volumenstromverlauf 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 µm) (-LK-)

A9-2 Dauerversuche mit Drosselung von Volumen-Teilströmen

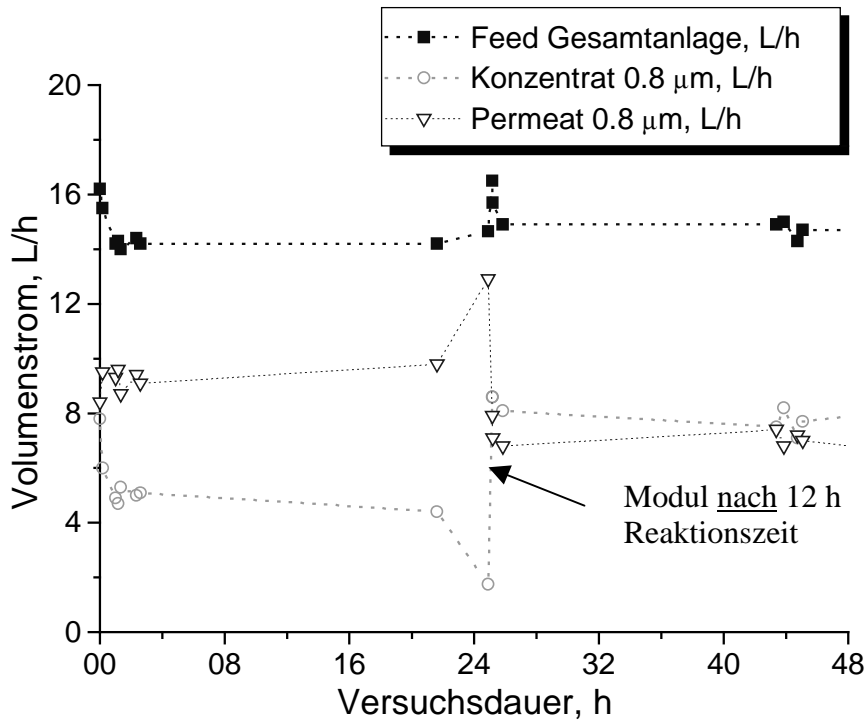


Abb. A-15: Verlauf der Volumenströme der 1. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.8 µm);
Ausschnittsvergrößerung zu Beginn des Versuches

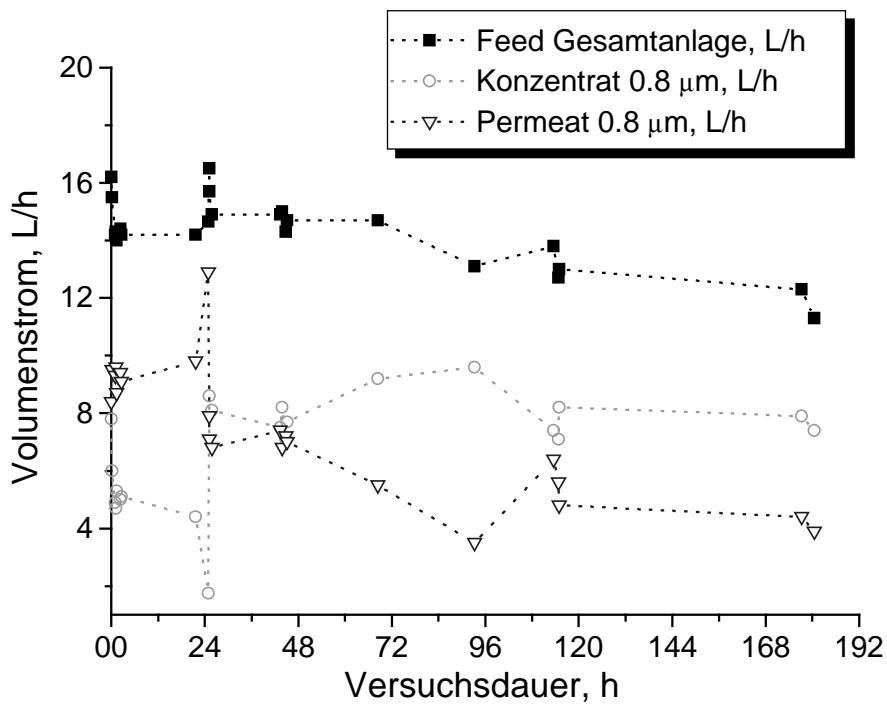


Abb. A-16: Verlauf der Volumenströme der 1. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.8 µm);
Übersicht über gesamte Laufzeit des Versuches

Abb. A-18: Verlauf der Volumenströme der 2. Filtrationsstufe (Trenngrenze 0.45 μm)
 Übersicht über gesamte Laufzeit des Versuches (MW s.o.)

A9-3 Dauerversuch mit Drosselung von Volumen-Teilströmen (22 Tage)

Die Abb. A-19 bzw. A-20 charakterisieren die Fluxverhältnisse im rechten Flüssigkeitskreislauf.

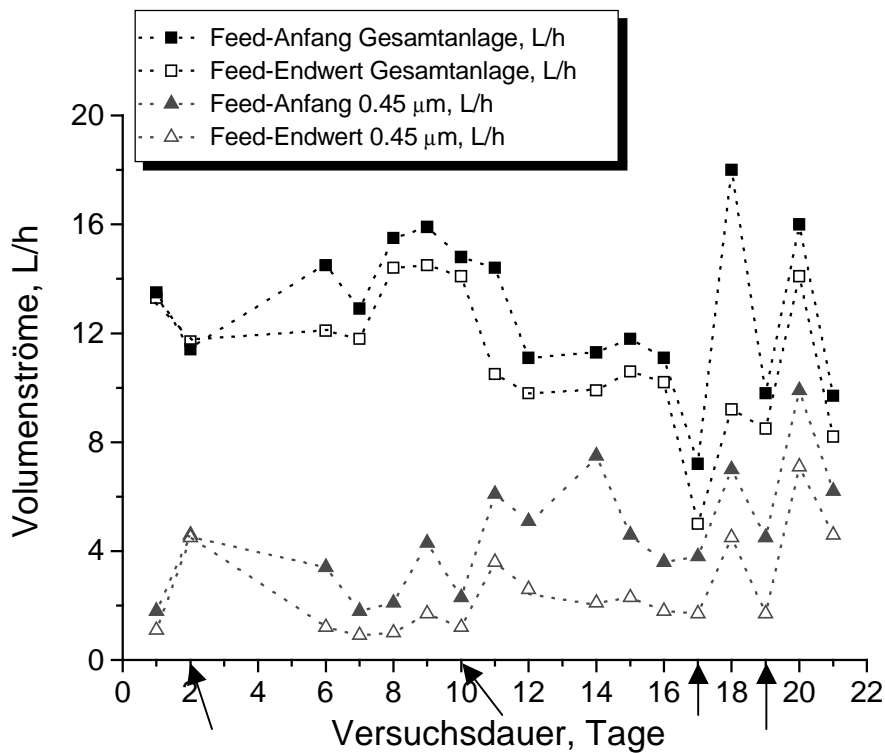
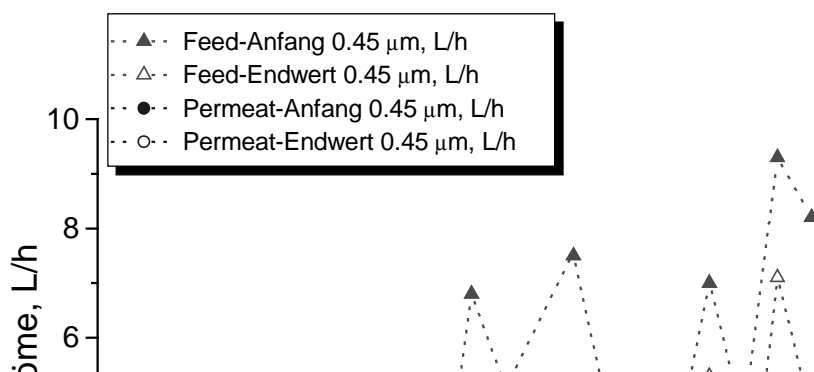


Abb. A-19: Verlauf der Volumenströme der 1. / 2. Filtrationsstufe

(\longrightarrow \equiv manuelle Drosselung des 0.8 μm -Modul-Konzentratausgangs)



A10 Bestimmung der Gesamtkeimzahl

Die Ermittlung der Gesamtkeimzahl einer Abwasser- oder Permeatprobe wurde in sterilen Nunclon®-Mikrotiterplatten aus Kunststoff (Herst. Firma Nunc; Dänemark) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte nach der sog. **MPN-Methode** (Most-Probable-Number). Von jeder Probe wurde eine fünffach-Bestimmung angesetzt.

Zunächst wurde von jedem Ansatz eine Verdünnungsreihe von 10^0 bis 10^{-7} erstellt (mit Mineralsalzmedium als Verdünnung). Anschließend wurden in die sterilen Mikrotiterplatten, in die bereits je 270 μL Nährbouillon vorgelegt war, jeweils 30 μL der Verdünnungsreihen in fünf parallelen Reihen zupipettiert. Die Platten wurden 7 Tage bei 20°C bebrütet und sofort ausgewertet.

Ausgewertet wurde nach sichtbarer Trübung einer vorher klaren Verdünnung. Als Kontrolle diente eine nicht mit der Probe beimpfte Reihe. Mit einem rechnergestützten Auswertungsprogramm wurde über eine sog. Newton-Raphson-Iteration die wahrscheinlichste Keimzahl bestimmt (Clarke and Owens, 1983).

A11 Weitere Daten zu den untersuchten Modellsubstanzen

Tab. A-2

Substanzname (CAS-Nr.) IUPAC-Bezeichnung	Rel. Molekül- masse	Molare Löslichkeit In Wasser bei 20° C ⁴⁴ (mol/L)	Log K _{ow} [g/kg Octan-1-ol]	MS-Daten (Fragmente) QuantIon, Quallon
(1) Cyanursäure (108-80-5) 2,4,6-Trihydroxy-s-triazin	129.08	38.7 * 10 ⁻³ [B]	-0.45 [B]	70 ₅₃ ; 79 ₇₂ ; <u>86₇₀</u> ; 129₁₀₀
(2) Atrazin (1912-24-9) 6-Chloro-N ² -ethyl-N ⁴ -isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamin	215.7	0.14 * 10 ⁻³ [C]	2.64 [C]	69 ₃₀ ; 93 ₄₀ ; 173 ₃₆ ; 200₁₀₀ ; <u>215₆₂</u>
(3) Atrazin-2-OH (2163-68-0) 1,3,5-Triazin-2(1H)-one,4-(ethylamino)-6- [(1-methylethyl)amino-]	197.5	k. A.	0.94 [D]	58 ₅₁ ; 112 ₇₀ ; 155 ₄₅ ; <u>182₈₀</u> ; 197₁₀₀
(4) A-desethyl (6190-65-4) 2-Chloro-4-amino-6-isopropylamino- 1,3,5-triazin	187.63	k. A.	0.37 [D]	129 ₁₅ ; 145 ₂₀ ; 152₁₀₀ ; <u>188₉₀</u>
(5) A-desisopropyl (1007-28-9) 6-Chlor-2,4-diamino-N-ethyl-1,3,5-triazin	173,1	k. A.	1.12 [D]	71 ₈₃ ; 145 ₈₀ ; <u>158₉₀</u> ; 173₁₀₀
(6) A-desethyl-desisopropyl (3397-62-4) 6-Chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin	145.55	k. A.	1.53 [D]	68 ₃₂ ; <u>110₄₀</u> ; 145₁₀₀
(7) Bentazon (25057-89-0) 3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin- 4(3H)-one-2,2-dioxid	240.3	2.08 * 10 ⁻³ [G]	0.35 [F]	92 ₃₈ ; 119₁₀₀ ; 161 ₃₀ ; <u>198₉₀</u> ; <u>225₂₀</u>
(8) Ciprofloxacin (85721-33-1) 1-Cyclopropyl-6-fluoro-1,4-dihydro-oxo- -7-(1-piperazinyl)-3-quinolincarbonsäure	331.35	k. A.	0,8 [D]	149 ₅₇ ; 194 ₁₀₀ ; 245₁₀₀ ; <u>287₁₀₀</u> ; 331 ₇₆

⁴⁴ Sofern nicht anders angegeben

Substanzname (CAS-Nr.) IUPAC-Bezeichnung	Rel. Molekül- masse	Molare Löslichkeit In Wasser bei 20° C) ⁴⁵ (mol/L)	Log K _{ow} [g/kg Octan-1-ol]	MS-Daten (Fragmente) QuantIon , QuallIon
(9) Diclofenac (15307-79-6) (2-((2,6-Dichlorphenyl)amino)- phenylethansäure	318.4	k.A.	13.4 (pH 7.4) 1545 (pH 2) [G]	89 ₂₃ ; 180 ₄₅ ; 214₁₀₀ ; <u>242₆₀</u> ; <u>277₃₅</u>
(10) Dinoseb (88-85-7) 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenol	240.2	0.041 * 10 ⁻³ [F]	3,8 [F]	77 ₃₀ ; 147 ₄₅ ; <u>163₅₂</u> ; 211₁₀₀ ; 240 ₈
(11) 2,4-D (94-75-7) 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	221.04	4.02 * 10 ⁻³ [F]	2,83 [F]	109 ₅₀ ; 162₈₂ ; 164 ₅₂ ; <u>220₅₂</u> ; <u>222₃₆</u>
(12) 2,4-Dichlorphenol (120-83-2)	163,00	27.61 * 10 ⁻³ [B]	2,8 [B]	-kein MS-Signal-
(13) o-Chlorphenoxyessigsäure (614-61-90)	186.6	k.A.	-1.57 [D]	94 ₇₅ ; 128₁₀₀ ; <u>134₅₀</u> ; 186 ₁₀
(14) Phenol (108-95-2)	94.11	711 * 10 ⁻³ [C]	1.5 [A]	-kein MS-Signal-
(15) Triphenylphosphinoxid (791-28-6)	278.2	k.A.	2.83 [C]	77 ₇₈ ; 152 ₇₃ ; 183 ₈₀ ; <u>199₈₅</u> ; 277₁₀₀
(16) Coffein (58-08-2) 1,3,7-Trimethyl-xanthin	194.2	36.04 * 10 ⁻³ [B]	-0.07 [B]	79 ₅₅ ; 82 ₂₂ ; <u>109₇₀</u> ; 194₁₀₀
(17) Chloridazon (1698-60-8) 5-Amino-4-chloro-2-phenylhydrazin- 3(2H)-one	221.6	1.81 * 10 ⁻³ [F]	1.14 [F]	<u>77₅₃</u> ; 105 ₅₅ ; 221₁₀₀
(18) Carbetamid (16118-49-3) (R)-1-(Ethylcarbamoyl)ethyl- -carbanilat	236,1	14.82 10 ⁻³ [F]	-1,59 [F]	72 ₂₀ ; <u>91₅₅</u> ; 119₁₀₀ ; 236 ₅

⁴⁵ Sofern nicht anders angegeben

Substanzname (CAS-Nr.) IUPAC-Bezeichnung	Rel. Molekül- masse	Molare Löslichkeit In Wasser bei 20° C ⁴⁶ (mol/L)	Log K _{ow} [g/kg Octan-1-ol]	MS-Daten (Fragmente) Quantlon, Quallion
(19) Methabenzthiazuron (18691-97-9) 1-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-1,3- dimethylharnstoff	221.29	0.27 * 10 ⁻³ [C]	2.64 [C]	109 ₅₁ ; <u>136₅₆</u> ; 164₈₅ ; 221 ₅
(20) 2-Aminobenzothiazol (136-95-8)	150.2	6.66 * 10 ⁻³ [C]	2.44 [D]	69 ₃₈ ; 96 ₃₇ ; <u>123₂₅</u> ; 150₁₀₀

Herkunft der Daten:

- [A] Koch (1991)
- [B] NIST
- [C] ChemFinder Software
- [D] K_{ow}-Daten mittels HPLC im Labor bestimmt (vgl. Anhang Methoden A13, Veith et al. 1979)
- [E] molare Wasserlöslichkeit aus Korrelationsgraph aus K_{ow}-Daten ermittelt
- [F] Worthing (1991)
- [G] Internet-Pharmadatenbank

⁴⁶ Sofern nicht anders angegeben

A12 Berechnung des molaren Response

Wie bereits in Kapitel 6.2 erwähnt, sind mehrere Faktoren für die Signalstärke einer injizierten Substanzmenge verantwortlich. Um eine Vergleichsskala der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Verbindungen aufzustellen, wurde wie folgt vorgegangen: Zum Ausgleich von Meßinstrument-bedingten Schwankungen wie Verschmutzungszustand der Ionenquelle, Alter des Filament etc. wurde als Referenzsubstanz Coffein ausgewählt.

Zum Messen wurde jeweils im sog. direct-inject-Verfahren (d.h. Umgehung des chromatographischen Systems) die Substanz bei einer Flußrate von 0.3 mL/min und einer Zusammensetzung von 100% organischem Lösemittel (Acetonitril) injiziert und die resultierenden Peakflächen nach der unten stehenden Formel in einen spezifischen Responsefaktor umgerechnet.

Berechnungsformel:

$$\text{rel. molarer Response} = \frac{\text{Peak-area}_{\text{Probe}} [10^9 \text{ FE}]}{\text{Proben-Konzentration}_{\text{inj.}} [\mu\text{mol}]} \cdot \frac{\text{Peak-area}_{\text{Referenz}} [10^9 \text{ FE}]}{\text{Referenz-Konzentration}_{\text{inj.}} [\mu\text{mol}]}$$

Tab. A-3: Übersicht über Modellsubstanzen

Substanzname	Rel. Molekül- masse	Molarer Response
(1) Cyanursäure	129.08	47
(2) Atrazin	215.7	4065
(3) Atrazin-2-OH	197.5	2012
(4) Atrazin-desethyl	187.63	428
(5) Atrazin-desisopropyl	173,1	2724
(6) Atrazin-desethyl-desisopropyl	145.55	2701
(7) Bentazon	240.3	829
(8) Ciprofloxacin	331.35	2408
(9) Diclofenac	318.4	21145
(10) Dinoseb	240.2	5738
(11) 2,4-D	221.04	821
(12) 2,4-Dichlorphenol	163,00	n. b.
(13) o-Chlorphenoxyessigsäure	186.6	488
(14) Phenol	94.11	n. b.
(15) Triphenylphosphinoxid	278.2	9264
(16) Coffein	194.2	1
(17) Chloridazon	221.6	5166
(18) Carbetamid	236,1	8322
(19) Methabenzthiazuron	221.29	13612
(20) 2-Aminobenzothiazol	150.2	1680

A13 Übersicht über verwendete Analysemethoden

1. Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK)

Prinzip der Methode

Dabei wird die Absorption von elektromagnetischer Strahlung, die durch eine Küvette mit der Probenlösung geleitet wird, im ultravioletten (200-400nm) oder sichtbaren (400-750 nm) Bereich bestimmt. Die Inhaltsstoffe sollten ein Absorptionsvermögen gegenüber der einfallenden Strahlungsart besitzen. Beim Durchtritt der Strahlung werden anregbare freie Elektronenpaare oder delokalisierte π -Elektronen auf ein höheres Energieniveau angehoben und entziehen damit der Strahlung einen Teil seiner Energie. Nach Lambert-Beer ist die Strahlungsabschwächung durch die absorbierenden Stoffe direkt ihrer Konzentration proportional.

(A13-1)

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d = a(\lambda) \cdot d$$

$A(\lambda)$	spektrales Absorptionsmaß
I_0	einfallende Lichtintensität
I	austretende Lichtintensität
$\varepsilon(\lambda)$	molarer spektraler Absorptionskoeffizient
c	Konzentration aller bei l absorbierender Stoffe
d	Schichtdicke der Meßküvette
$a(\lambda)$	spektraler Absorptionskoeffizient (SAK)

Wird das spektrale Absorptionsmaß $A(\lambda)$ auf die Schichtdicke d bezogen, so erhält man den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK (λ)).

(A13-2)

$$\text{SAK}(\lambda) = A(\lambda) / d = \varepsilon(\lambda) \cdot C$$

Der Proportionalitätsfaktor $\varepsilon(\lambda)$ ist eine für die gewählte Kombination Lösemittel/absorbierender gelöster Stoff charakteristische Größe und hängt von der gewählten

Wellenlänge, der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung ab. Das Lambert-Beer'sche Gesetz stellt nur ein Grenzgesetz für verdünnte Lösungen dar. Bei höheren Konzentrationen können durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen dem SAK und der Konzentration auftreten. Zur Vergleichbarkeit von verschiedenen Wasserproben mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen wurden zwei Referenzwellenlängen eingeführt. Im sichtbaren Licht ist dies die sog. „Gelbfärbung“ bei $\lambda=436$ nm und für UV-absorbierende Stoffe die Wellenlänge $\lambda=254$ nm (diese Wellenlängen entsprechen emittierten diskreten Wellenlängen der Quecksilber-Niederdrucklampe)

Die Analytik im Experiment erfolgte am Spektralphotometer Spectronic 1201 der Firma Milton-Roy gemäß DIN 38404 C1-2 und C3. Für die Bestimmung bei 254 nm wurden stets Küvetten mit 1 cm Kantenlänge eingesetzt, für 436 nm Küvetten mit 5 cm Kantenlänge.

2. Bestimmung der Gelbfärbung

Prinzip der Methode

Hierbei handelt es sich um die Bestimmung des SAK bei 436 nm nach vorheriger Filtration durch 0.45 μ m-Membranen. Es handelt sich dabei um einen visuellen Gewässergüteparameter, der durch die EG-Trinkwasser-Richtlinie (80/778/EWG) und national durch die Trinkwasserverordnung von 1990 (Dilly 1992) geregelt ist. Als Grenzwert für die Nutzung als Trinkwasser ist ein SAK von 0.5 1/m vorgegeben. Im Abwasserbereich finden sich jedoch keine gesetzlichen Vorgaben selbst bei Abwässern aus Textil- bzw. Pigmentindustrien. Eine Beurteilung und ggfs. eine Begrenzung erfolgt hier über den Einfluß des Abwasserstromes auf den Zustand des jeweiligen Vorfluters.

Die Meßvorschriften der DIN 30404 bzw. der inhaltsgleichen europäischen Norm EN-ISO 7887 differenzieren zwischen den Meßdaten **vor** bzw. **nach** der Feststoffabtrennung durch eine Filtration. Die „scheinbare“ Färbung gibt den Meßwert der Originalprobe (ohne Filtration) wieder, der von den gelösten Substanzen und den Schwebstoffen verursacht wird. Die „wahre“ Färbung dagegen wird nach einer Filtration (0.45 μ m) bestimmt und ist auf die gelösten Bestandteile zurückzuführen. Bei den Membranversuchen wurde demnach stets die „wahre“ Färbung bestimmt.

3. Phenol-Analytik

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene photometrische Verfahren eingesetzt:

Prinzip der Methode (A):

Oxidative Kupplung von Phenol und Phenolderivaten mit einem Thiazol-Derivat zu einem rotvioletten Azofarbstoff, der in einem vom Hersteller (Merck Spectroquant Nr. 14551) mitgelieferten Kleinphotometer (Typ-Bezeichnung SQ300) bei der Wellenlänge $\lambda=495$ nm photometrisch bestimmt wird (nicht erfaßt werden können mit dieser Methode Hydrochinon, 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol und 4-Aminophenol). Nach der pH-Werteinstellung auf einen Bereich zwischen 5 und 8 werden 10 mL der Probe in die Reaktionsküvette pipettiert. Die photometrische Bestimmung erfolgt exakt 3 min nach Zugabe der Reagenzien. Der Phenolgehalt der Probe wird in mg/L angegeben. Der Meßbereich für diesen Fertigtest liegt zwischen 0.1 und 2.5 mg/L, Proben mit höheren Gehalten müssen vor der Bestimmung verdünnt werden.

Prinzip der Methode (B):

Bei den Stoßbelastungsversuchen wurde aufgrund der Vielzahl an Proben und des hohen Preises des Schnelltests auf den Einzelnachweis von Phenol verzichtet, sondern die Konzentrationsbestimmung über den Summenparameter DOC bzw. SAK vorgenommen.

Grenzwerte für den Gehalt an „Gesamtphenolen“ der WHO bzw. der EG liegen für Trinkwasser bei 0.5-1 µg/L, für Oberflächenwasser je nach Gewässerklasse bei 1-100 µg/L.

4. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Prinzip der Methode

Bei Anwesenheit von Ionen in einer Lösung fließt bei angelegter Wechselspannung zwischen zwei Elektroden ein Strom. Der Leitwert G bzw. der Widerstand R ($R=1/G$) einer solchen Lösung setzt sich additiv aus den Anteilen der einzelnen Ionen zusammen. Die spezifische Leitfähigkeit (Konduktivität) κ berechnet sich als Quotient aus Zellkonstante C und Widerstand R ($\kappa = C/R$). Um elektrochemische Vorgänge an den Elektroden zu verhindern, wird die Leitfähigkeit grundsätzlich mit Hilfe von Wechselstrom gemessen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Leitfähigkeit mit dem Microprocessor Conductivity Meter LF 96 (Hersteller WTW Weilheim) gemessen, die Elektrode wies die Typenbezeichnung TetraCon 96 auf. Alle ermittelten Werte werden automatisch auf die Referenztemperatur 20° C normiert, die Meßgenauigkeit liegt bei $\pm 5\%$.

5. Nitrat-Analytik

Prinzip der Methode

Dabei wird eine Ionenaustauscher-Trennsäule mit einer sog. Suppressor-Säule und einem Leitfähigkeitsdetektor gekoppelt. Die Probe wird mit einem schwach ionenhaltigen Eluenten (der sich durch eine geringe Eigenleitfähigkeit und eine ähnliche Affinität zur stationären Phase wie die zu analysierenden Ionen auszeichnet) aufgegeben. Bei der heute überwiegend eingesetzten sog. „Ein-Säulen-Technik“ besteht die Trennsäule aus einem Anionenaustauscher mit geringer Kapazität (polymere Material mit quartären Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen). In der Nähe dieser funktionellen Gruppe befindet sich das entsprechende Gegenion, das gegen ein anderes Ion der Probe gleicher Ladung ausgetauscht werden kann. Der Austausch-Prozess ist für jedes Ion durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, das die Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Die verschiedenen Komponenten einer Probe können also aufgrund ihrer unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase des Ionenaustauschers getrennt werden.

Aufgrund der Gefährdung des menschlichen Organismus durch Nitrit (entsteht u. a. durch bakteriellen Abbau von Nitrat) ist eine ständige Überwachung der Nitrat- und Nitritgehalte in Grund- und Trinkwässern, aber auch von Vorflutern vorgeschrieben. Nach TVO (Dilly 1992) liegt der Grenzwert für Nitrat bei Trinkwasser bei 50 mg/L.

6. Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)

Prinzip der Methode

Ein in einem Lösemittel gelöstes Stoffgemisch wird kontinuierlich durch eine mit einem Sorptiv gefüllte Trennsäule gepumpt. Das Sorptiv stellt die nicht bewegliche, stationäre Phase dar, das Flußmittel die bewegliche, mobile Phase.

Als Flußmittel wird ein Lösemittel oder ein –gemisch verwendet, in dem die Zielsubstanzen löslich sein müssen. Als polares Lösemittel ist Wasser gebräuchlich, für unpolare Substanzen kommen Methanol bzw. Acetonitril in Betracht. Wird ein konstantes Lösemittelgemisch während der gesamten Analysenlaufzeit verwendet, so spricht man von „isokratischer Arbeitsweise“, verändert man hingegen das Mischungsverhältnis Wasser / organisches Lösemittel X, so wird das als „Gradientenmethode“ bezeichnet. Bei der Analyse wird ein definiertes Probenvolumen in den Eluentenstrom eingebracht und durch

unterschiedlich starke Wechselwirkung mit dem Sorptiv kommt es zur Auftrennung des Stoffgemischs in seine Einzelkomponenten.

Eingesetzte Geräte: Merck-Hitachi L-6200A Intelligent Pump /
UV-VIS-Detektor L-4000
Hewlett-Packard HP 1100 / DAD-Detektor

Eingesetztes Säulenmaterial: Vertrieb Muder&Wochele (Berlin)

HPLC-MS-Säule (100x2.1mm); jeweils gefüllt mit
Material **A** Merck LiChrospher RP18e 5 µm
bzw. Material **B** Merck Purospher RP18e 5 µm

Vertrieb E. Merck (Darmstadt)

HPLC-Säule (250x4 mm)

Material **A** Merck LiChrospher RP18e 5 µm
bzw. Material **B** Merck Purospher RP18e 5 µm

7. HPLC-Bestimmung des n-Octanol/Wasser-Koeffizienten

Zur Bestimmung existieren zwei Verfahren, die Schüttelkolbenmethode und die chromatographische Methode durch RP-HPLC. Für die in der vorliegenden Arbeit gegebene Aufgabenstellung (Analytik von Stoffen in Spurenkonzentrationen) läßt sich jedoch nur die RP-HPLC-Methode einsetzen. Dabei werden an einer Labor-HPLC-Säule nacheinander eine Reihe von Referenzstandards mit **bekanntem und tabellierten** K_{OW} -Werten in einem isokratischen Lauf (80% Acetonitril, M&W-Säule mit Merck-Purospher RP18e Material) analysiert und ihre Retentionszeiten gegenüber den K_{OW} -Werten aufgetragen. Anschließend wird unter analogen Bedingungen die Probe (die auch aus einem Gemisch bestehen kann!) analysiert. Aus den Korrelationsdaten der Referenzsubstanzen und den ermittelten Retentionsdaten der gesuchten Substanz läßt sich der gewünschte Wert bestimmen (Snyder 1968; Veith et al. 1979).

In Abb. A-21 ist die Regressionsgerade abgebildet, die Geradengleichung lautet
(13-3)

$$\log K_{OW} = -7.01 + 0.04(RT)$$

Die Standardabweichung beträgt $SD = 0.44$ und der Korrelationskoeffizient $r^2 = 0.86$.

Mittels dieser Methode konnten für diejenigen Substanzen des eingesetzten Modellsubstanzgemisches, für die keine Literaturdaten zur Verfügung standen, K_{OW} -Werte mit hinreichender Genauigkeit selbst bestimmt werden.

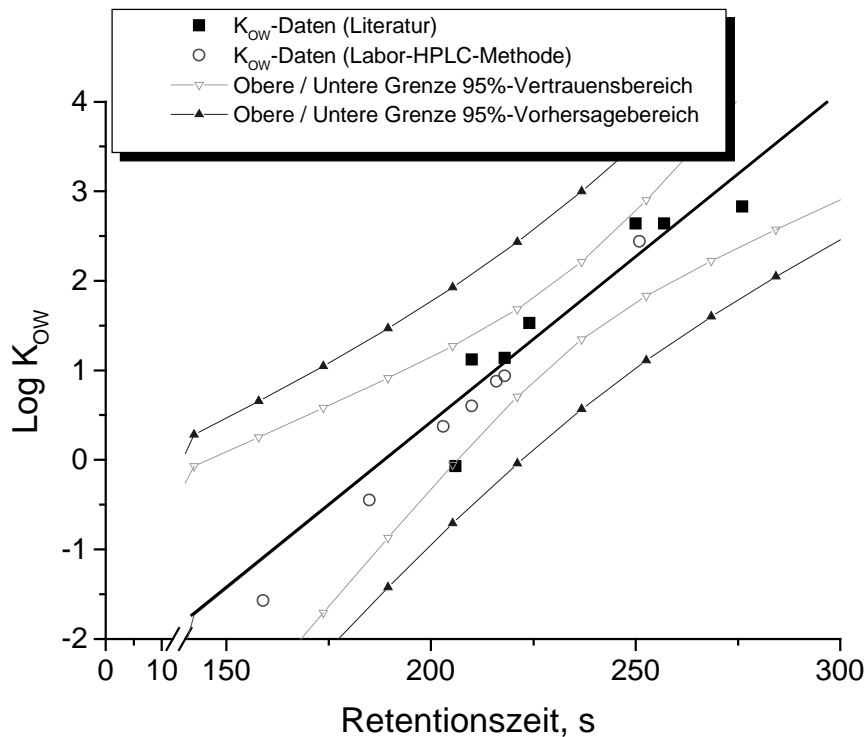


Abb. A-21: Ermittlung unbekannter K_{OW} -Daten durch RP-HPLC von Referenzsubstanzen

8. GPC-LC/DOC-Analytik

Prinzip der Methode

Der organisch gebundene Kohlenstoff wird bestimmt, indem das durch die vollständige Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe entstandene Kohlendioxid quantitativ in einem IR-Gasanalysator erfaßt wird. Der anorganische Kohlenstoffanteil wird vorher durch Ansäuern und Ausblasen entfernt. Die Oxidation kann naßchemisch oder mit Hilfe eines Oxidationskatalysators erfolgen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein sog. Dünnfilmreaktor eingesetzt, bei dem die Probe als dünner Fallfilm zwischen zwei Glaszylindern aufgetragen und intensiv mit UV-Licht bestrahlt wird. Diese Anordnung erlaubt die quantitative Oxidation der organischen Inhaltsstoffe selbst in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen (unterer $\mu\text{g/L}$ -Bereich). Durch die Kopplung dieser Einheit mit einem chromatographischen Trennverfahren (Gelchromatographie) ist es nun möglich, die Wasserinhaltsstoffe in Abhängigkeit von ihrer Molekülgröße zu fraktionieren und diese Fraktionen dann getrennt zu quantifizieren. Bestimmte Erscheinungen wie Affinität, Hydrophobizität, Ionenladung und Polarität können

jedoch den Trennmechanismus erheblich beeinflussen. Dies führt dazu, daß für Stoffgemische unbekannter Zusammensetzung keine direkten Aussagen über die tatsächliche Molekülgröße gemacht werden können. Es ist lediglich eine Aussage über die scheinbare (nominelle) Molmasse des Analyten möglich, die über Kalibrierung mit bekannten Substanzen abgesichert werden kann.

Diese Methode erlaubt nun die Fraktionierung der organischen gelösten Wasserinhaltsstoffe in folgende Fraktionen: den sog. cDOC (hydrophiler Anteil) und den sog. HOC (hydrophober Anteil). Gemessen wird in zwei Modi: Bei dem ersten Verfahren wird die jeweilige Probe unter Umgehung der Gelchromatographie direkt in den Analysator geleitet und gemessen (sog. Bypass). In dem sich anschließenden zweiten Verfahren wird die gleiche Probe erneut eingespritzt, mittels GPC fraktioniert und dann in den Analysator geleitet (cDOC).

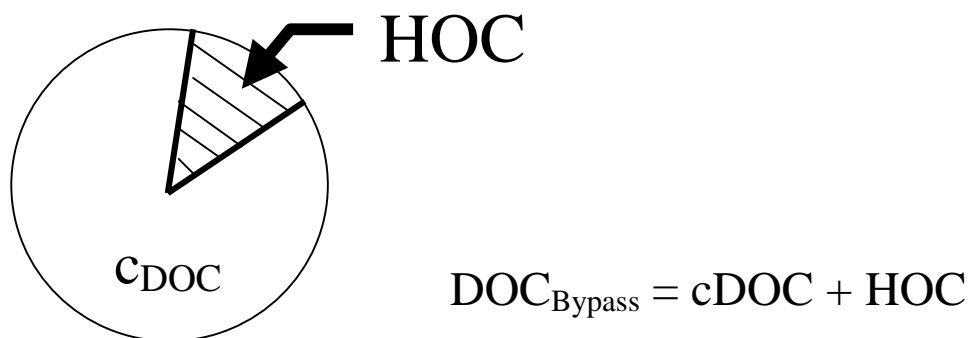


Abb. A-22: Übersicht über die Anteile der einzelnen Fraktionen

Das in dieser Arbeit eingesetzte GPC-Material war ein synthetisches Gel auf der Basis von hydrophilen Vinylpolymeren (TSK HW40 S-Gel; Toso-Haas, Stuttgart, FRG in einer BIAX-Säule 250mm x 20mm, Grom; Herrenberg, FRG). Seine hydrophilen Eigenschaften beruhen auf der Wirkung von Hydroxyl- und Ethergruppen auf der Porenoberfläche.

8. TOC/DOC-Analytik

Prinzip der Methode

Hierbei handelt es sich um einen sog. Summenparameter, d.h. quantitative Erfassung des gesamten Kohlenstoffs der in der Probe gelösten Verbindungen (keine Aussage über den stofflichen Charakter der enthaltenen Stoffe).

Die Probe wird mit 2n HCl auf einen pH-Wert kleiner 2 angesäuert, dabei wird anorganischer Kohlenstoff in Kohlendioxid überführt. Anschließend wird dieser mit Stickstoff ausgeblasen.

Dann wird ein definiertes Probenvolumen in den Verbrennungsraum des Gerätes, der mit einem Platinkatalysator gefüllt ist, überführt und mit reinem Sauerstoff bei 680°C durchströmt. Dabei wird der organische Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert, abgekühlt, getrocknet und mittels eines IR-Gasdetektors quantifiziert. Bei jeder Messung wird automatisch eine 2-Punktkalibrierung (Kaliumhydrogenphthalat mit einer Massenkonzentration von 10 mg/L DOC) durchgeführt, um Meßwerte entsprechend nachrechnen zu können. Die Standardabweichung bei Vierfachbestimmung lag bei max. 0.5 %.

Eingesetzte Geräte: Total Organic Carbon Analyzer TOC 5000 (Shimadzu)

A14 Stoffeigenschaften des Adsorbentmaterials

Tab. A-4

Chemischer Charakter des Sorbens	Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol-Polymeradsorber ohne funktionelle Gruppen
Aussehen	Rieselfähiges, orangefarbenes Pulver
Kornform	Gebrochen
Kornschnitt (Angabe des Herstellers) [μm]	43-123
Innere Oberfläche (bestimmt nach der Einpunkt-BET-Methode) [m^2/g]	1200 – 1400
pH-Stabilität	1 – 13
Schüttdichte [g/mL]	0,38 – 0,48
Kapazitätswerte (Angabe des Herstellers für Modellsubstanzen) [mg/g Sorbens]	Polare Substanz Coffein : 500 Unpolare Substanz Diisododecylphthalat: 500
Elementaranalyse	C: $88,0 \pm 2$ Gew. % H: 7,0 – 7,5 Gew. % N: n.n. Cl: $\leq 1,0$ Gew. %

Silanisierung des Glaspulvers (Ausgleichsmaterial für Anlagenkonzept A)

Pro Gramm Glaspulver werden 500 μL Silanisierungsmittel (Fluka Nr. 74811 Octamethylcyclotetrasiloxan) gegeben und mit einem Spatel vorsichtig durchmischt. Anschließend wird das Becherglas mit der Masse, die ca. 1cm mit Flüssigkeit (ggfs. Hexan nachgiessen) bedeckt sein sollte) max. 2min im Ultraschallbad behandelt. Das Hexan wird abgegossen und die Masse im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Hier ist unbedingt zu beachten, daß die feuchte Masse dabei mehrfach durchmischt werden muß, um die Trocknung zu beschleunigen (Dauer dieses Vorganges mind. 1 h). Das Gefäß wird mit einer durchlöcherten Alufolie abgedeckt und in den **kalten Muffelofen (Verpuffungsgefahr)** gestellt. Dieser wird auf 400°C erwärmt und diese Temperatur 24 h gehalten. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Silanisierungsmittel mit Methanol hydrolysiert. Die Glaspulvermasse wird bei 80°C im Trockenschrank getrocknet, bis sie rieselfähig ist.

A15 Ergänzende Angaben zu Konzept A und Konzept B

Tab. A-5: Gegenüberstellung der beiden Anlagenkonzepte

	Konzept A	Konzept B
Abmessungen des Festbetts (Breite x Höhe), mm	Obere Glasschicht: 10 x 5 Adsorbens/Glas-Schicht: 10 x 54 Untere Glasschicht: 10 x 5	4 x 30
Innenvolumen, mL	4.95	1.51
Masse Adsorbentmaterial, mg	500	220-225
Masse Ausgleichsmaterial, g	4.55 – 4.6	Nicht eingesetzt

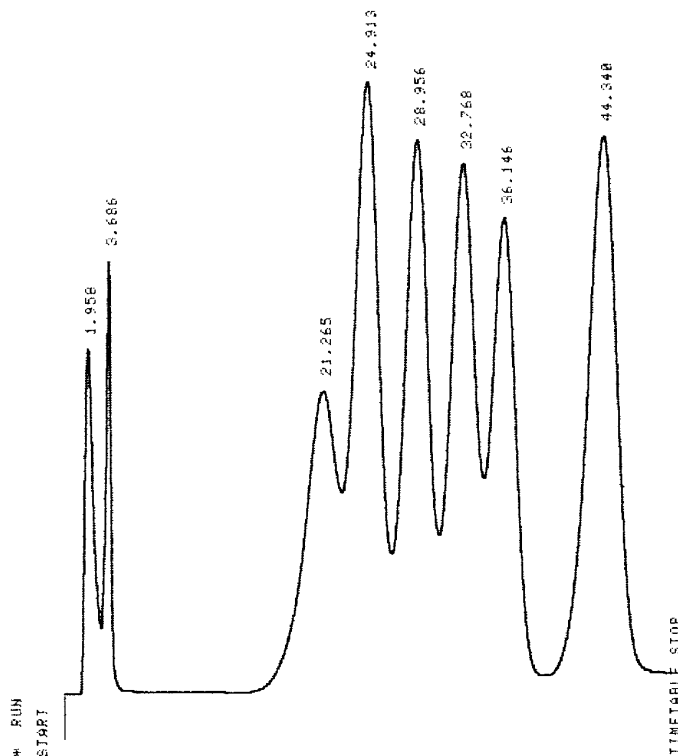


Abb. A-23: Untersuchung der Trennleistung von Anlagenkonzept B mittels Gradienten-Testmix

Zur Überprüfung eines Säulenzustandes oder einer analytischen Methode sind Testmischungen kommerziell erhältlich. Die hier eingesetzte Mischung (Herst. Supelco Nr. 4-8271 Bellefonte, USA) enthält insgesamt 7 Substanzen (in Reihenfolge ihrer Elution auf RP-Material Uracil; Phenol; Methyl-; Ethyl-; Propyl-; Butyl- und Heptylparaben) In Abb. A-23 sind alle 7 Peaks (Rt des 1. Peaks 3.7 min) ausreichend voneinander getrennt, lediglich Peak Nr. 2 (Rt = 21.3 min) und Nr. 3 (Rt = 24.9 min) fallen zusammen. Hier muß ausdrücklich

betont werden, daß nicht alle Optimierungsstrategien ausgetestet wurden, um auch diese 2 Substanzen noch befriedigend zu trennen.

In Abb. A-24 bzw. A-25 sind die UV-Chromatogramme für die Substanz Phenol jeweils für Direktaufgabe bzw. nach Anreicherung abgebildet. Phenol wurde deshalb hier als Demonstrationsobjekt ausgewählt, da diese Substanz häufig aufgrund ihrer Polarität Probleme in der RP-HPLC zeigt (Tailing). Es zeigt sich jedoch auch hier die hohe Qualität der EN-Packung, bei der Direktaufgabe von Phenol resultiert ein symmetrischer Peak.

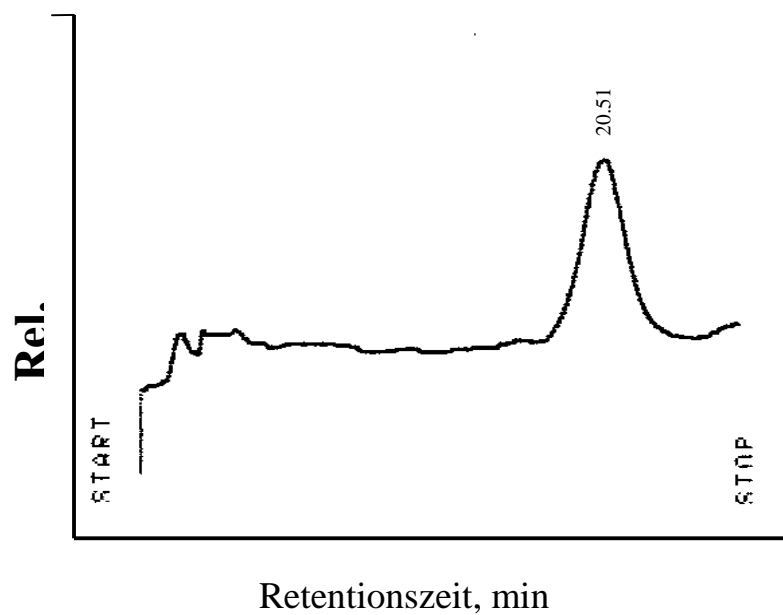


Abb. A-24: Chromatogramm eines Gradientenlaufs mit Phenol (Direktaufgabe)

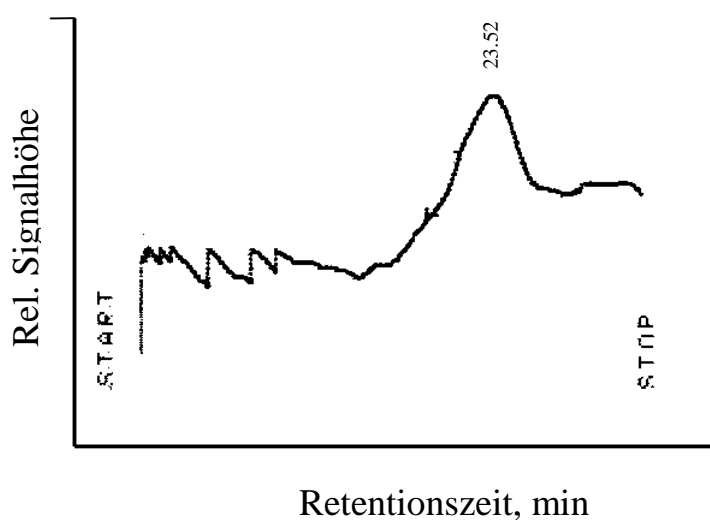


Abb. A-25: Chromatogramm eines Gradientenlaufs mit Phenol (nach Anreicherung)

In Abb. A-25 ist bereits eine deutliche Peakverbreiterung erkennbar. Die beiden obigen Resultate lassen sich auf eine verzögerte Desorption beim Umschalten vom Anreicherungsschritt zum Desorptionsschritt zurückführen.

Abschließend soll noch das UV-Chromatogramm einer Anreicherung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (m= 500 ng) gezeigt werden. Diese Substanz erfordert einen sauren Desorptionsschritt.

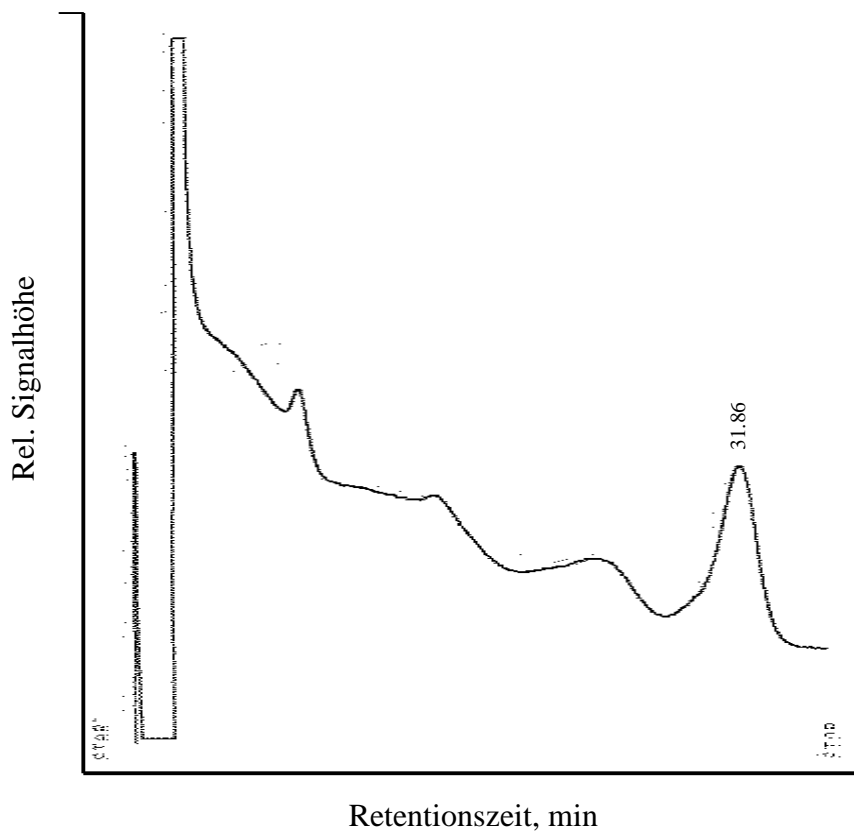


Abb. A-26: Anreicherung/Desorption von 2,4-D (UV-Chromatogramm)

A16 Daten zu DOC-Bilanzen

Versuchsreihe A16-2

Wie im Hauptteil bereits erläutert, wurde noch eine zweite Modellmatrix, RW-1 an dem LiChrolut-EN-Sorbens getestet.

In Abb. A-27 ist das entsprechende LC/DOC-Chromatogramm mit dem Differenzchromatogramm abgebildet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Matrix RW-2 zeigte sich hier, daß bei 2 Liter Probe gegen Ende des Anreicherungsschrittes nahezu keine DOC-Bestandteile mehr adsorbiert werden, d. h. daß die Kapazität des EN-Materials für die entsprechenden Substanzklassen erschöpft war. Weiterhin ist im Differenzchromatogramm ebenfalls keine Fraktionierung erkennbar.

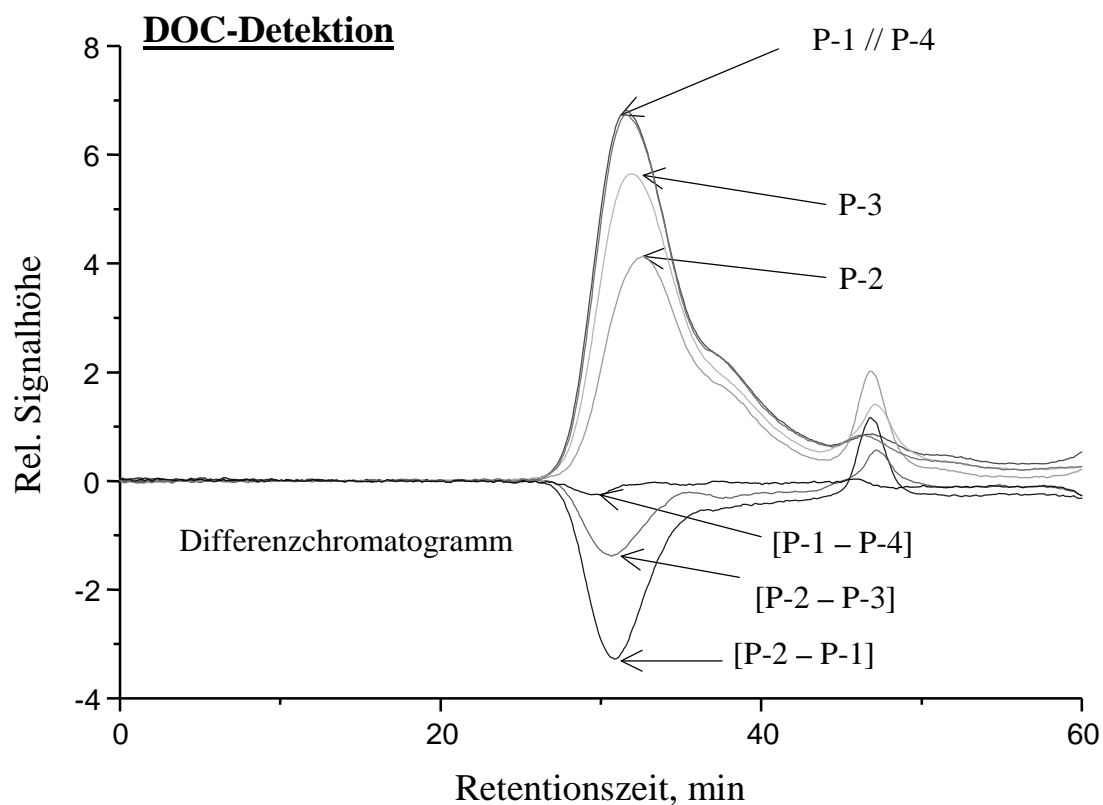


Abb. A-27: DOC-Massendifferenz der Eluat-Proben (Matrix **RW-1**) in Abhängigkeit von der Perkolationsdauer (P-1 Original-DOC; P-2 Eluat nach 5 min; P-3 Eluat nach 10 min; P-4 Eluat nach 400 min)

In Abb. A-28 bzw. in Tab. A-6 unten sind die entsprechenden quantitativen Resultate aufgeführt. Bei der nachfolgenden Auswertung zeigte sich jedoch (wie bereits im Hauptteil beschrieben), daß offensichtlich bei der Bestimmung des DOC-Gehaltes von Originalprobe_{Bypass} bzw. von EN-Eluat_{Bypass} ein probenimmanenter Meßfehler aufgetreten sein muß.

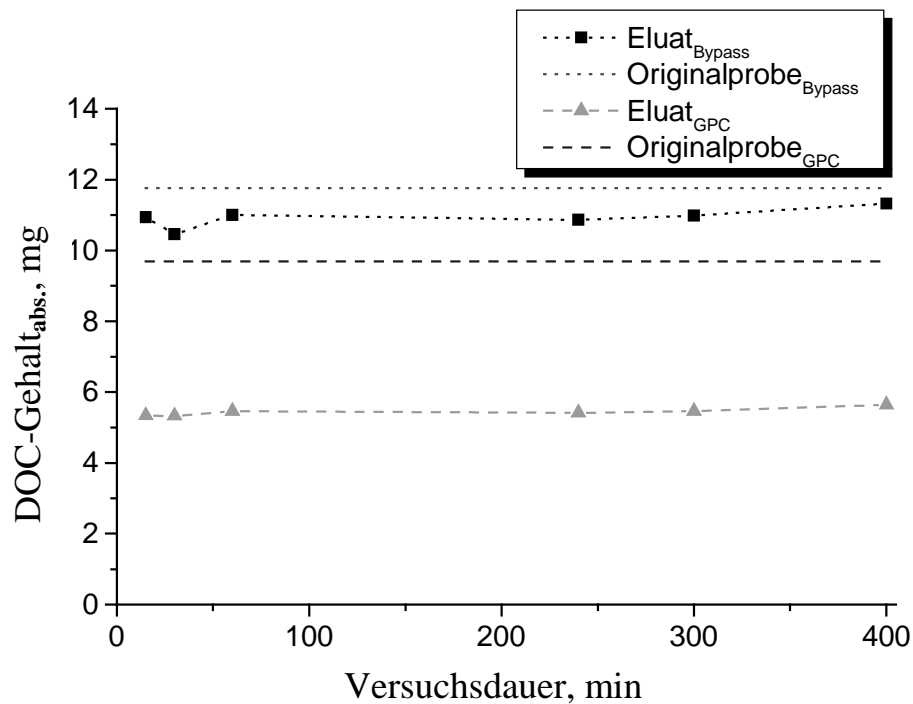


Abb. A-28: DOC-Bilanzierung von Eluat-Proben (Modellmatrix RW-1)

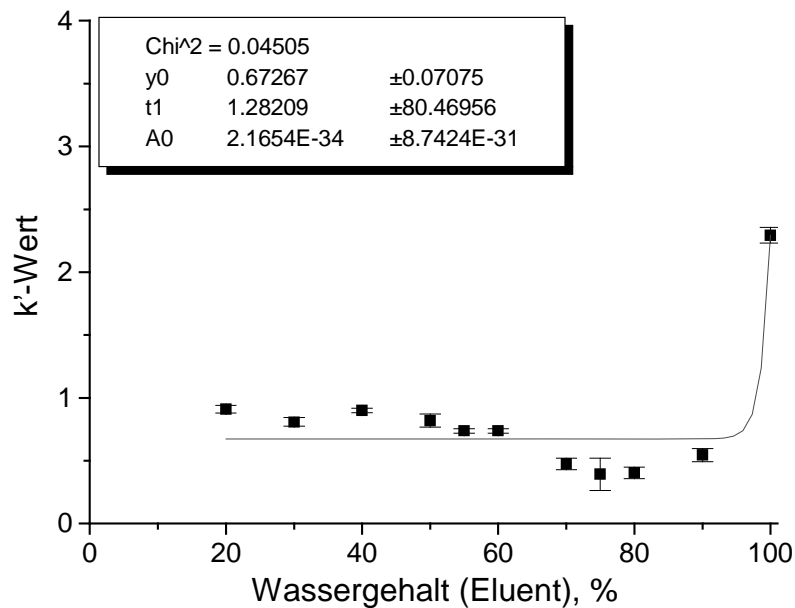
Tab. A-5: Übersicht über gemessene bzw. berechnete Gehalte von DOC-Fraktionen (Probenvolumen 2 L)

Fraktion	Masse, mg
Originalprobe	10.0
Gesamt-DOC _{adsorbiert}	1.3 (≈ 6.5 % des Gesamt-DOC)
cDOC _{vor EN}	16.5
CDOC _{nach EN}	9.3
CDOC _{adsorbiert}	7.2 (≈ 36 % des cDOC)
HOC _{vor EN}	3.5
HOC _{nach EN}	9.4
HOC _{adsorbiert}	[keine Angabe möglich] ⁴⁷

⁴⁷ Der berechnete Gehalt für HOC_{adsorbiert} wird nicht angegeben, da eine Zunahme der HOC-Fraktion während des Adsorptionsprozesses nicht erklärbar ist.

A18 Anpassungs-Ergebnisse der Modellsubstanzen

Im folgenden sind die Ergebnisse der mathematischen Anpassung der ausgewählten Anpassungs-Funktion an jede einzelne Modellsubstanz dargestellt. Weiterhin sind jeweils die Meßwert-Schwankungen bei den einzelnen %-Gehalten angegeben, um die sehr hohe Genauigkeit des Verfahrens zu verdeutlichen.



1.1.1.1.10.1.23 Abb. A-29: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Cyanursäure (Nr. 1)

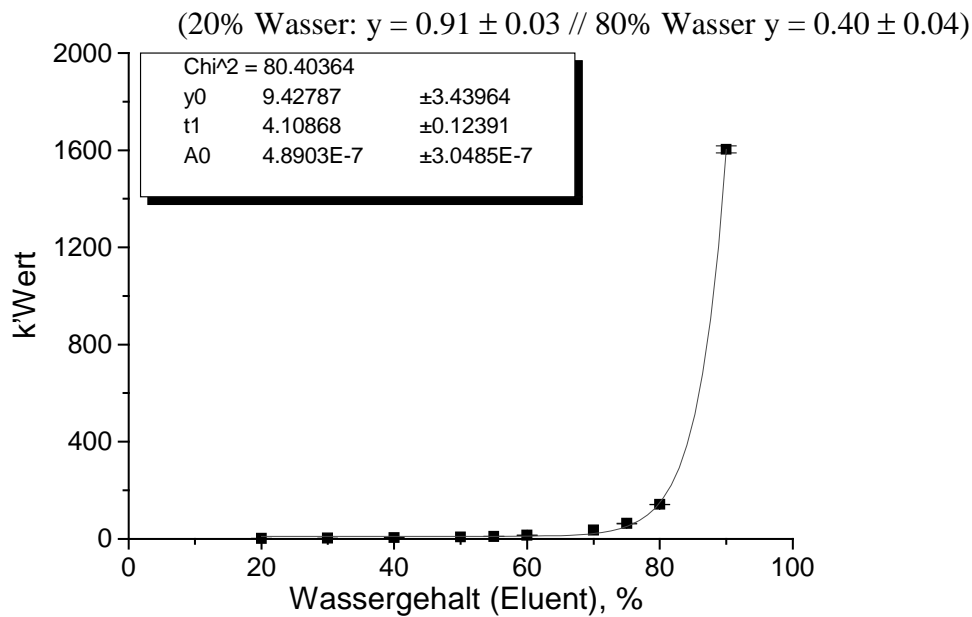


Abb. A-30: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Atrazin (Nr. 2)

(20% Wasser: $y = 1.76 \pm 0.24$ // 80% Wasser $y = 141 \pm 0.4$)

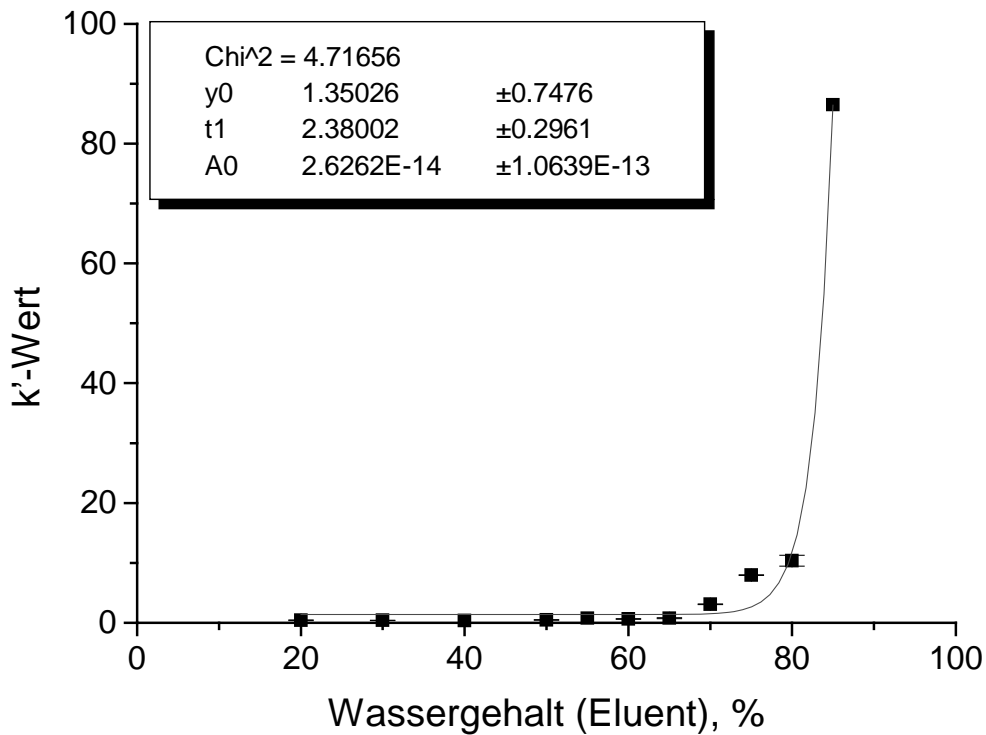


Abb. A-31: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Atrazin-2-hydroxy (Nr. 3)

(20% Wasser: $y = 0.41 \pm 0.05$ // 80% Wasser $y = 10.37 \pm 0.88$)

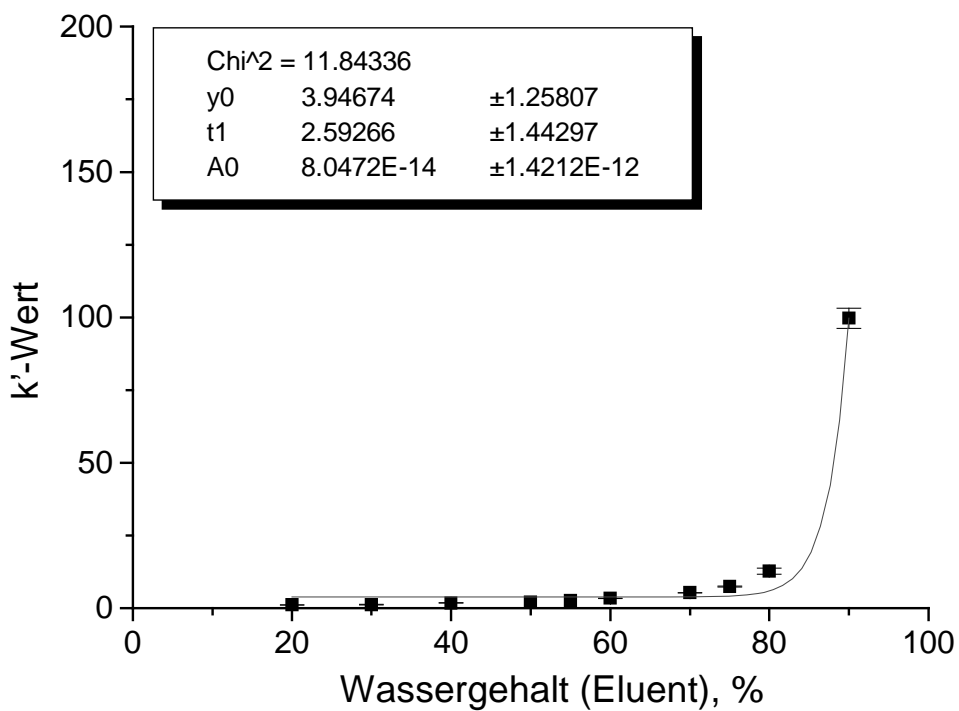
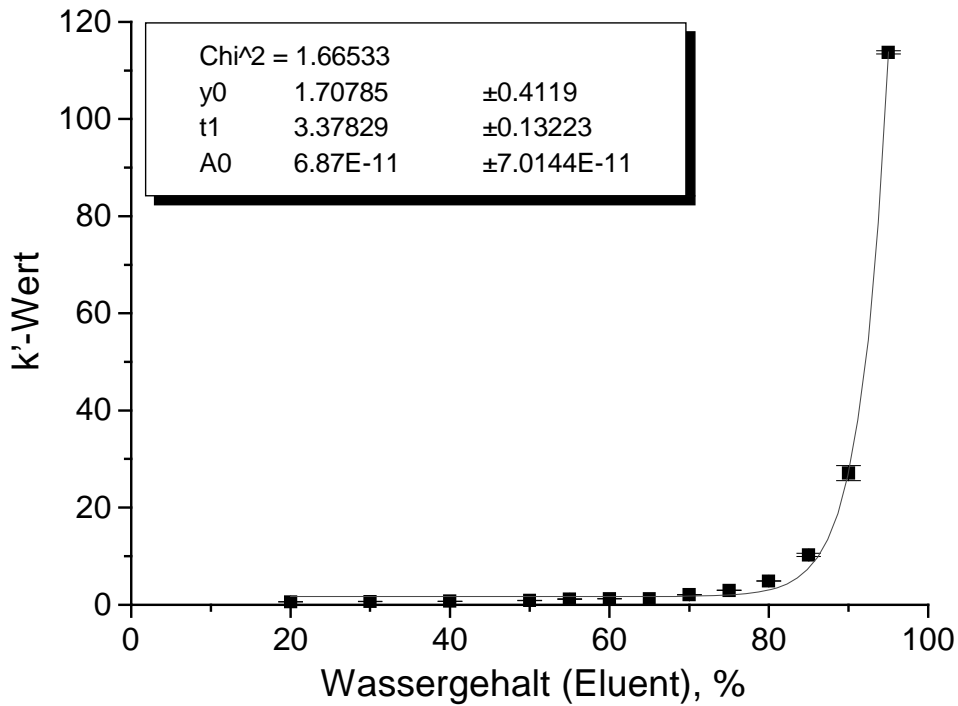


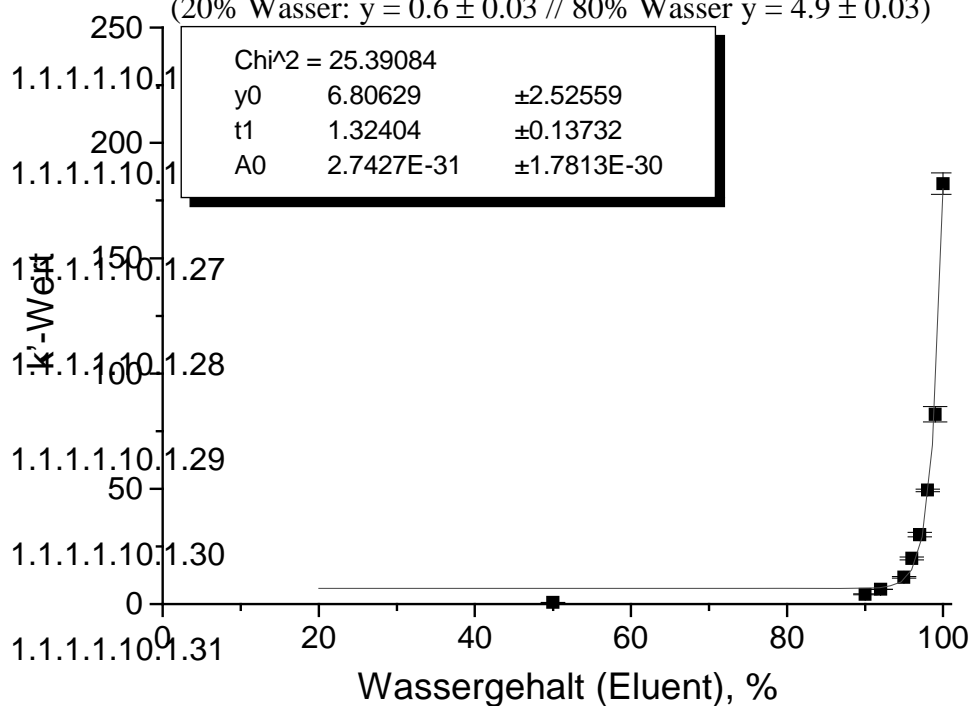
Abb. A-32: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Atrazin-desethyl (Nr. 4)

(20% Wasser: $y = 1.21 \pm 0.03$ // 80% Wasser $y = 12.8 \pm 1.1$)



1.1.1.1.10.1.24 Abb. A-33: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Atrazin-desisopropyl (Nr. 5)

(20% Wasser: $y = 0.6 \pm 0.03$ // 80% Wasser $y = 4.9 \pm 0.03$)



1.1.1.1.10.1.32

1.1.1.1.10.1.33

1.1.1.1.10.1.34

1.1.1.1.10.1.35

1.1.1.1.10.1.36

1.1.1.1.10.1.37

1.1.1.1.10.1.38

1.1.1.1.10.1.39

1.1.1.1.10.1.40 Abb. A-34: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Atrazin-desethyl-desisopropyl (**Nr. 6**)

(20% Wasser: $y = 0.32 \pm 0$ // 80% Wasser $y = 0.86 \pm 0$)

Um die sehr gute Reproduzierbarkeit bei verschiedenen Packungen zu verdeutlichen, sind im folgenden Daten aus zwei 5 Monate auseinanderliegenden Versuchsreihen übereinandergelegt.

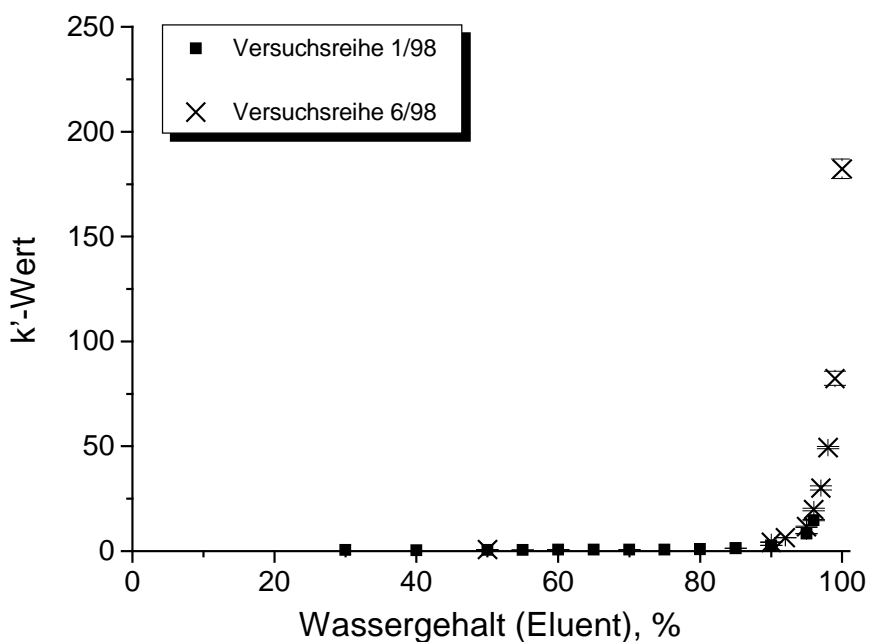
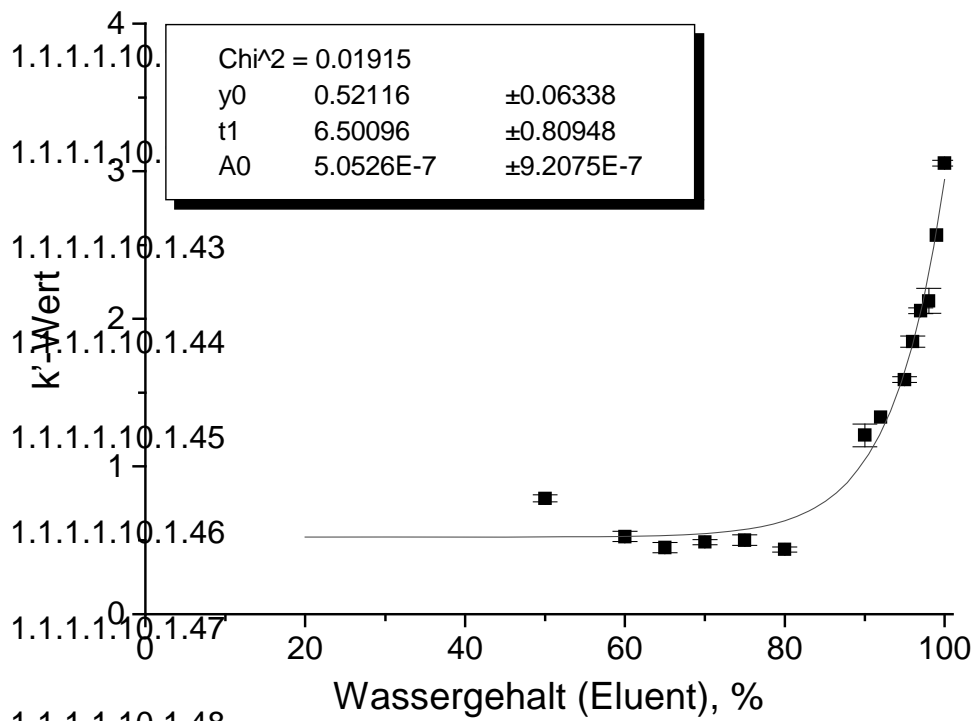


Abb. A-35: Gegenüberstellung zweier Versuchsreihen zur Modellsubstanz Atrazin-desethyl-desisopropyl



1.1.1.1.10.1.48

1.1.1.1.10.1.49

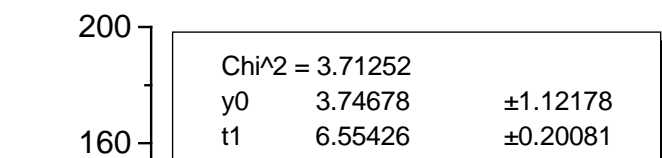


Abb. A-37: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Ciprofloxacin (**Nr. 8**)

(20% Wasser: $y = 0.78 \pm 0.02$ // 80% Wasser $y = 1.21 \pm 0.08$)

1.1.1.1.10.1.51

1.1.1.1.10.1.52

1.1.1.1.10.1.53

1.1.1.1.10.1.54

1.1.1.1.10.1.55

1.1.1.1.10.1.56

1.1.1.1.10.1.57

1.1.1.1.10.1.58

1.1.1.1.10.1.59

1.1.1.1.10.1.60

1.1.1.1.10.1.61

1.1.1.1.10.1.62

1.1.1.1.10.1.63

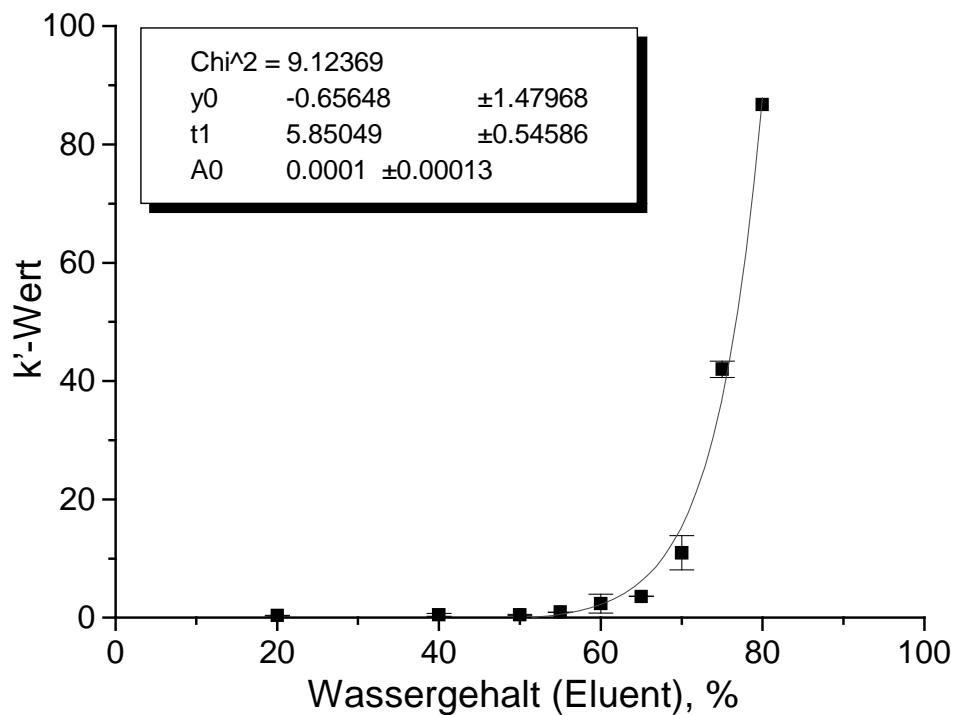
1.1.1.1.10.1.64

1.1.1.1.10.1.65

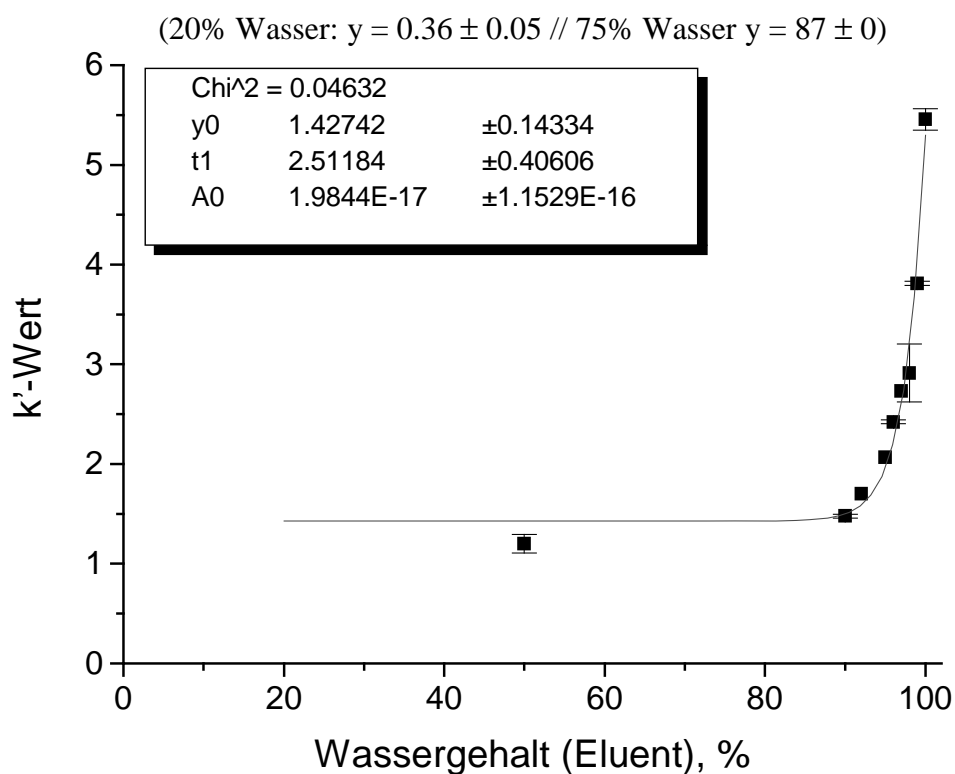
1.1.1.1.10.1.66 Abb. A-38: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Diclofenac
(**Nr. 9**)

(20% Wasser: $y = 2.11 \pm 0.08$ // 75% Wasser $y = 179 \pm 0$)

1.1.1.1.10.1.67

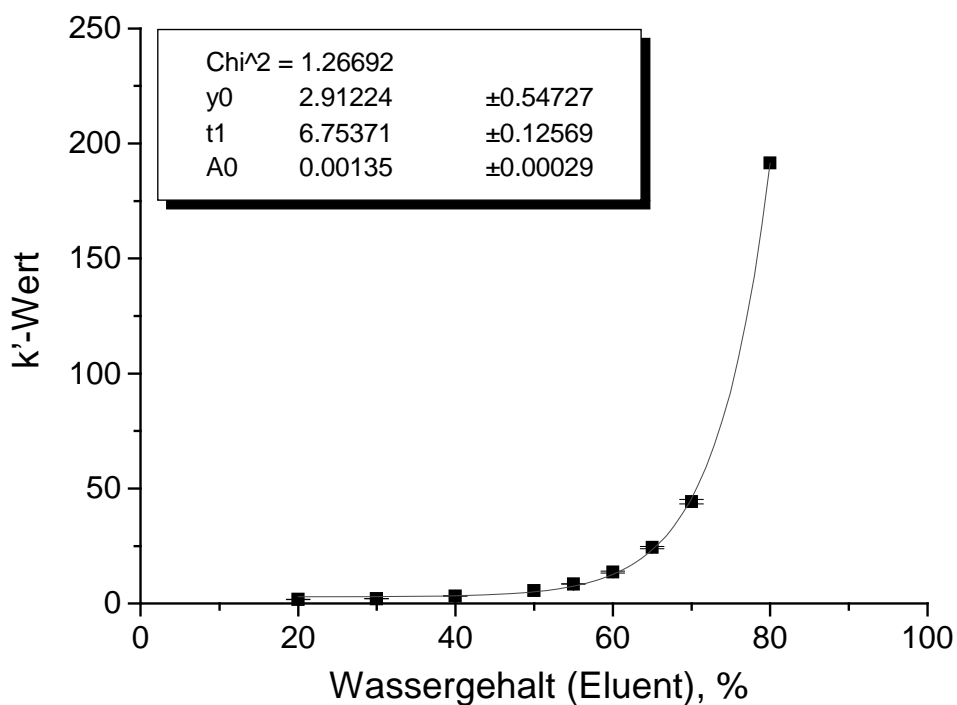


1.1.1.1.10.1.68 Abb. A-39: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Dinoseb (Nr. 10)



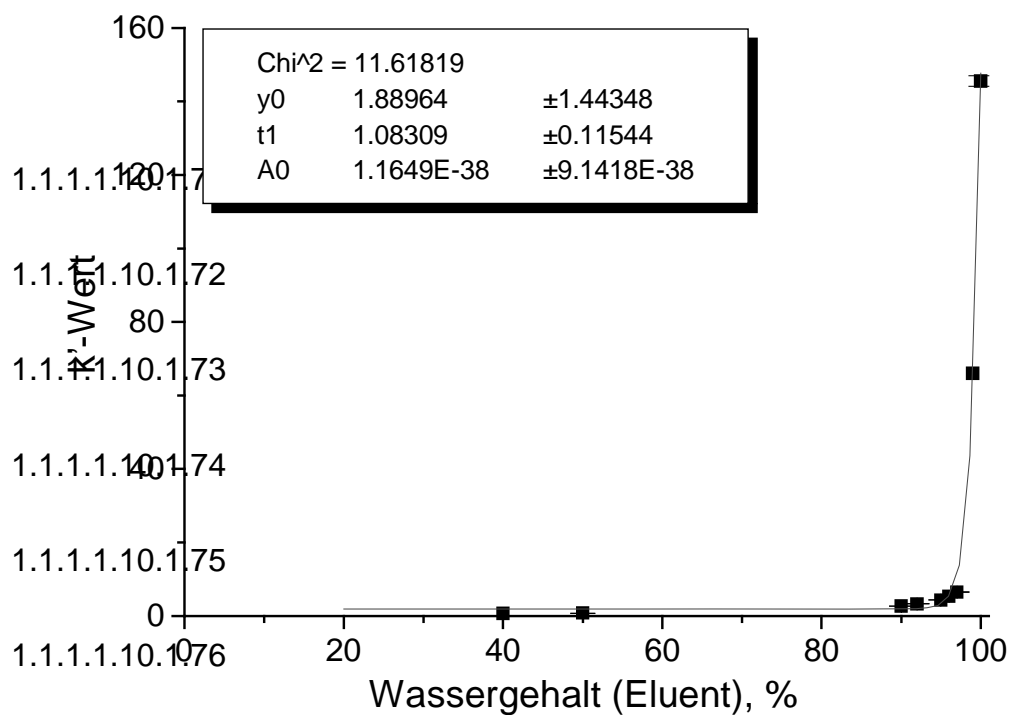
1.1.1.1.10.1.69 Abb. A-40: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz 2,4-D (Nr. 11)

(50% Wasser: $y = 1.2 \pm 0.09$ // 90% Wasser $y = 1.48 \pm 0.02$)



1.1.1.1.10.1.70 Abb. A-41: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz 2,4-Dichlorphenol (Nr. 12)

(20% Wasser: $y = 1.84 \pm 0.05$ // 80% Wasser $y = 191 \pm 0$)



1.1.1.1.10.1.77

1.1.1.1.10.1.78

1.1.1.1.10.1.79

1.1.1.1.10.1.80

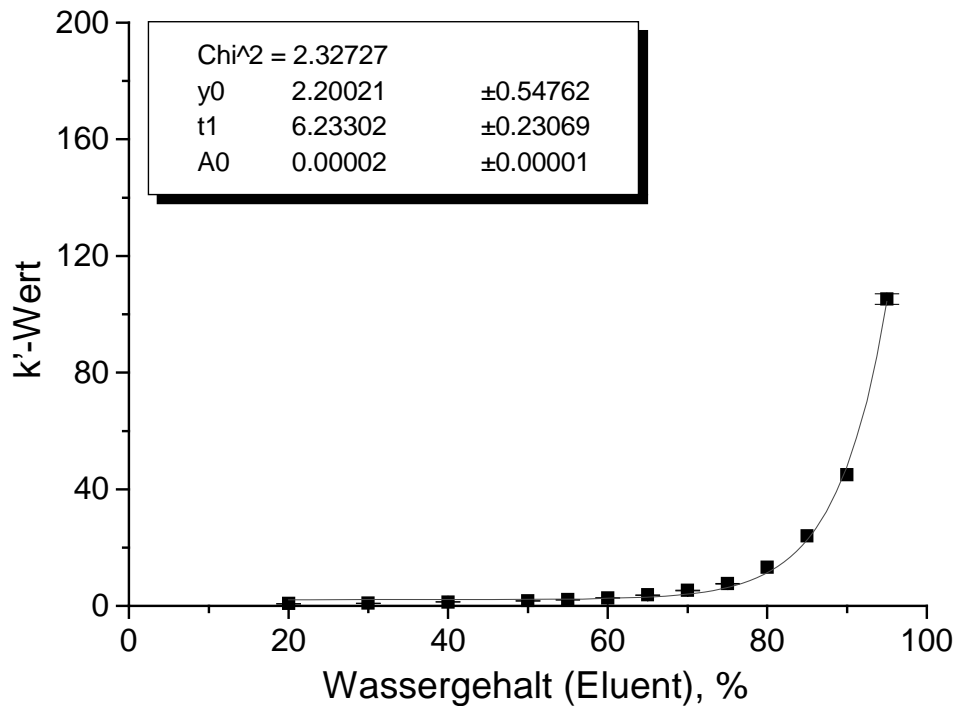
1.1.1.1.10.1.81

1.1.1.1.10.1.82

1.1.1.1.10.1.83

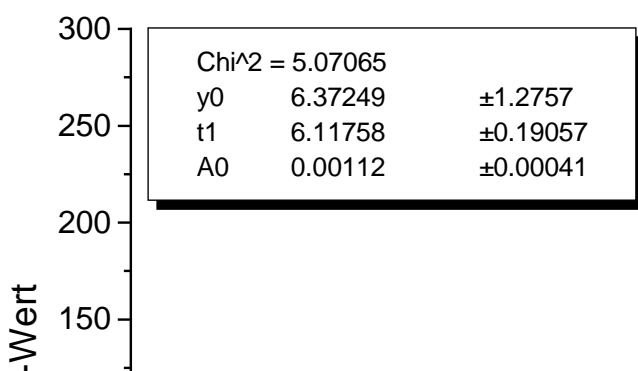
1.1.1.1.10.1.84 Abb. A-42: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz o-Chlorphenoxyessigsäure (Nr. 13)

(20% Wasser: $y = 0.67 \pm 0$ // 90% Wasser $y = 2.69 \pm 0.02$)



1.1.1.1.10.1.85 Abb. A-43: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Phenol (Nr. 14)

(20% Wasser: $y = 0.78 \pm 0.03$ // 90% Wasser $y = 13.25 \pm 0$)



1.1.1.1.10.1.86 Abb. A-44: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Triphenylphosphinoxid (Nr. 15)

(30% Wasser: $y = 4.4 \pm 0.17$ // 75% Wasser $y = 243 \pm 0$)

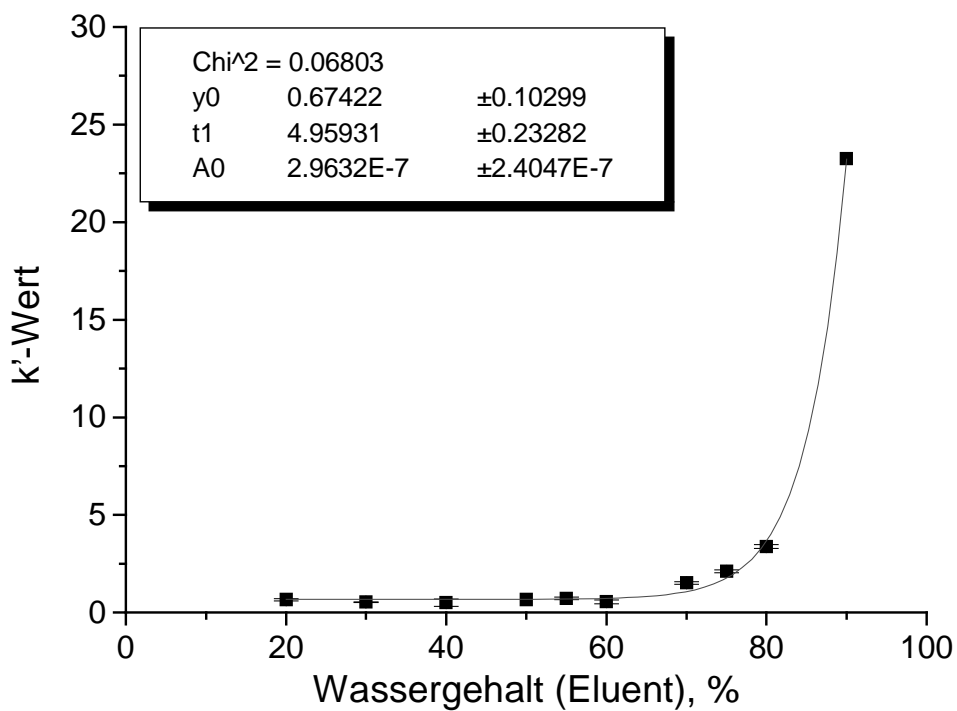


Abb. A-45: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Coffein (Nr. 16)

(20% Wasser: $y = 0.66 \pm 0.06$ // 80% Wasser $y = 3.38 \pm 0.09$)

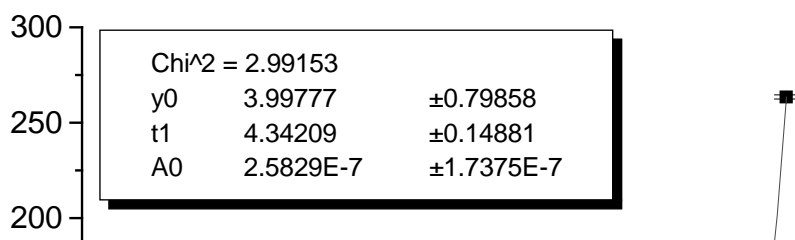


Abb. A-46: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Chloridazon (**Nr. 17**)

(20% Wasser: $y = 2.4 \pm 0.03$ // 80% Wasser $y = 28.6 \pm 0$)

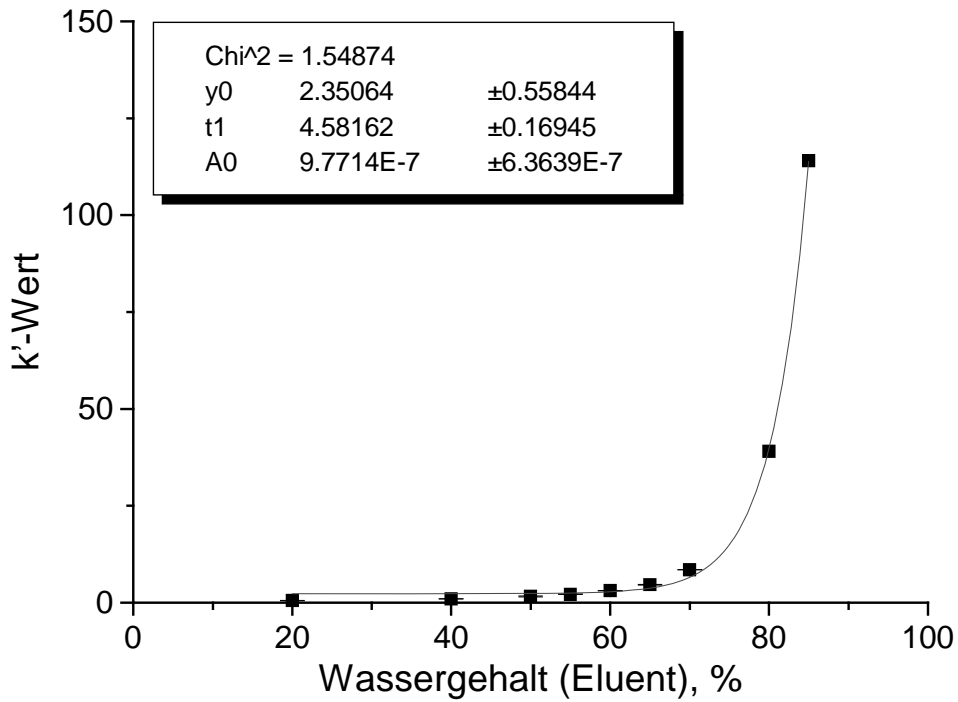


Abb. A-47: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Carbetamid (Nr. 18)

(20% Wasser: $y = 0.6 \pm 0.03$ // 80% Wasser $y = 39 \pm 0$)

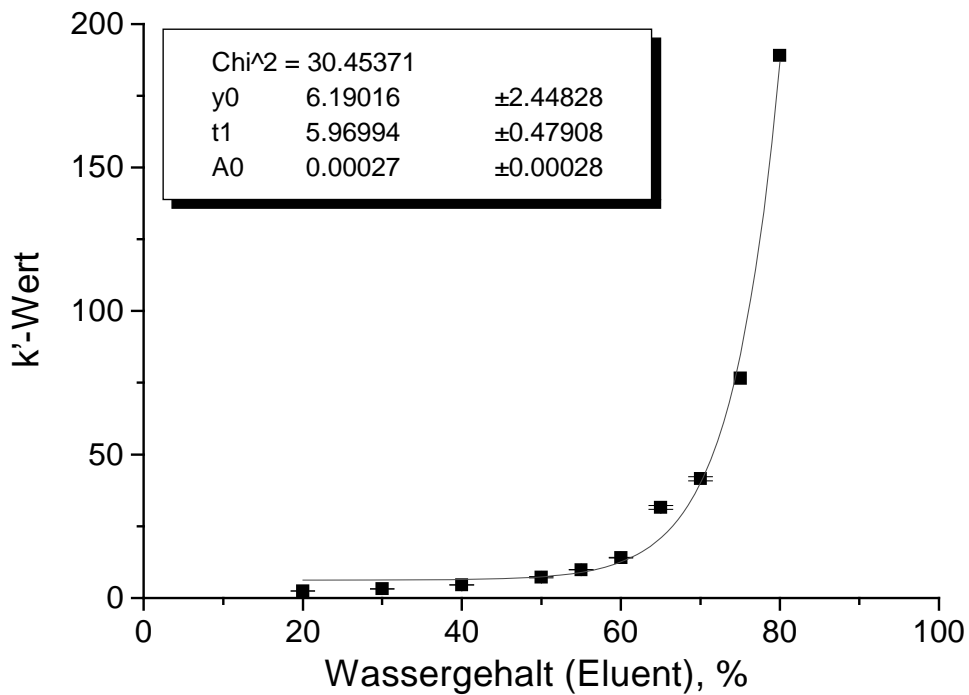


Abb. A-48: Anpassungs-Kurvenfunktion der Substanz Methabenzthiazuron (Nr. 19)⁴⁸

(20% Wasser: $y = 2.4 \pm 0.01$ // 80% Wasser $y = 189 \pm 0$)

⁴⁸ Die entsprechenden Daten zu 2-Aminobenzothiazol (Nr. 20) finden sich im Hauptteil Kap.6.4

