

GIT

Fachzeitschrift für das Laboratorium

S O N D E R D R U C K © GIT VERLAG GMBH
RÖSSLERSTRASSE 90
64293 DARMSTADT
GIT Fachzeitschrift für
das Laboratorium
40 (1996) 764-766

**DR. R. CIUPE
DR. J. SPANGENBERG
DIPL.-CHEM. G. WILD
DIPL.-ING. T. MEYER**

**Gaschromatographische
Bestimmung von
Phenolen in wäßrigen
Proben**

Gaschromatographische Bestimmung von Phenolen in wäßrigen Proben

Gas Chromatographic Determination of Phenols in Water Samples

Es wird der Einsatz eines Festphasenextraktionssystems (SPE), bei dem die Phasen der zugeschnittenen Glassäulen aus mehreren Polymer- bzw. Copolymersorbentien bestehen, beschrieben. Das System dient der Bestimmung von Phenolen und dessen Methylderivaten in wässrigen Lösungen. Es werden der Ablauf des SPE-Verfahrens und die gaschromatographischen Parameter dargestellt.

DIE AUTOREN

Dr. Romano Ciupe
Dr. Jochen Spangenberg
Dipl.-Chem. Gudrun Wild
Dipl.-Ing. Thomas Meyer
HALAB GmbH
Rotenhäuserstraße 12
D-21109 Hamburg

A solid phase extraction system containing a vacuum-flash glass column packed with porous particles of six different polymer sorbents are used for repeated analysis of phenols in water samples. The SPE running off and the GC method are presented.

KEYWORDS

Phenole, Kresole, Xylenole, SPE,
Polymer- und Copolymersorbentien, GC
Phenols, Kresols, Xylenols, SPE,
Polymer- and Copolymersorbents, GC

Einleitung

Die Analyse von Phenolen (Phenol, Kresole, Xylenole) in Wasser wurde im Rahmen von Versuchen zur Nutzung von Polymerphasen als Festphasenextraktionsmittel für umweltanalytische Aufgaben durchgeführt. Nachfolgend werden folgende Verbindungen als Phenole bezeichnet: Phenol; 2-, 3-, 4-Methylphenol; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- bzw. 3,5-Dimethylphenol.

Phenole sind für die Umwelthygiene von Bedeutung, wenn sie bei der Verarbeitung von Steinkohlenteerdestillaten (Mittelöl und Schweröl) sowie bei der industriellen Herstellung von Kunststoffen, Medikamenten, Pestiziden etc. in die Oberflächengewässer gelangen. Sie sind aber auch aufgrund einer direkten Emission oder durch Umwandlungen organischer Stoffe (Hauptbauprodukte von Pflanzenschutzmitteln) in Boden und Luft nachweisbar. Durch ihre z. T. sehr hohe Wasserlöslichkeit und ihre Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen sind diese Verbindungen schwer aus der wässrigen Matrix zu extrahieren. Das traditionelle Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren von Phenolen aus mehreren Litern Wasser erfordert große Mengen an Methylenchlorid (Meth. 604 EPA) oder Diethylether (DIN 38407-F10) bzw. einen mühsamen Konzentrations- oder Derivatisierungsschritt (DIN 38407-F15, USEPA 8040). Die Anwendung der Festphasenextraktion mit Kieselgelmaterialien für hydrophile Phenolverbindungen zeigt unbefriedigende Wiederfindungsraten, die z. T. weit unter 50 % liegen [1]. In Hinblick auf diese Schwierigkeiten bei der Vorbereitung der Proben zur gaschromatographischen Bestimmung wurden jüngst eine Reihe von Publikationen veröffentlicht, die neue Materialien, speziell zur Extraktion polarer hydrophiler Komponenten aus wässrigen Proben bzw. Probenlösungen, vorstellen. Diese Materialien wurden auf Polymeren- und Copolymerenbasis hergestellt. Die besonders große innere Oberfläche dieser Sorbentien und damit die hohe Adsorptionskapazität (ca. zehnfach höher als bei denen auf Silicagelbasis) ermöglicht die Anwendung eines kleinen

Säulenbettes von 200 - 250 mg Material und weniger Lösungsmittel. Die Analyte liegen daher auch konzentrierter vor. Die vorliegende Methode besteht aus minimalen Verfahrensschritten (sicheres Handling), die zu einer nahezu 100 %igen Wiederfindungsrate führen. Damit sollten einige Schlüsse bezüglich des Charakters des Trennmechanismus bzw. der Wechselwirkungen gezogen werden. Es wurden sechs handelsübliche, auf Polymer- oder Copolymerbasis mit unterschiedlichen Porendurchmessern und Partikelgrößen, speziell für die Wasseranalytik entwickelte Materialien, verwendet.

Experimentelles

1. Geräte und Meßbedingungen

Gaschromatograph PE 8700 mit Split/Splitlos-Injektor und Flammenionisationsdetektor (FID)

Trennkapillare: 50QC3/BP5 0,5 von SGE

GC-Ofen-Temperaturprogramm: 35 °C (3 min); mit 10 C/min auf 230 °C (1 min)

Festphasenextraktionssystem Baker-10

Glasextraktionssäule (Vakuum Flash-Chromatographie): Rohrlänge 12 cm und 0,4 cm ID; davon 7 cm mit 0,2 g Adsorbent gepackt.

Polymerphasen: ENVI-Chrom P (Supelco); Bakerbond SDB 1 und 2 (Baker); Chromabond HR-P (Macherey-Nagel); LiChrolut EN (Merck) und Amberlite XAD-16 (Röhm & Haas).

Phenol-Stammlösung zur Herstellung von dotierten Wasserproben und zur Kalibrierung: 5,0 mg/l je Komponente in Methanol.

2. Probenvorbereitung

Es wurden Wasserproben in zwei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (0,1 und 0,003 mg/kg) ohne pH-Einstellung oder Aussalzen, mit Methanol als Lösungsvermittler, vorbereitet. Die Säulenfüllungen wurden zur vollständigen Benet-

zung mit 4 ml Methanol und 4 ml Wasser gespült. Das Austrocknen der Säule ist unbedingt zu vermeiden. Unter Vakuum wurden 50 bzw. 500 ml aus den vorbereiteten Proben (0,1 bzw. 0,003 mg/kg) durchgesaugt. Das Vakuum bleibt ca. 1 min angelegt, um die Säule zu trocknen. Anschließend werden die auf der Säule verbliebenen (adsorbierten) Phenole mit 4 ml Methanol langsam (ca. 1 min) eluiert. Das Eluat wird bei max. 70 °C auf 1 bzw. auf 0,5 ml eingengt. Es wird damit ein Konzentrationsfaktor (Kf) von 50 bzw. 1000 erreicht.

Ergebnisse und Diskussion

Die nach der SPE erhaltenen Chromatogramme aus beiden unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (0,1 bis 0,003 mg/kg) sind quasi gleich (Abb. 1). Die 6 unterschiedlichen Copolymer- und Polymer-sorbentien verhalten sich überraschend einheitlich und spiegeln sich in Extraktionseffizienz und reproduzierbaren Wiederfindungsraten wider [Tab. 1]. Die tatsächlich stattfindende Wechselwirkung hängt also nicht nur von der Natur des Sorbens ab, wie vorher vermutet wurde [2], sondern auch von allen anderen Molekülen der Probe bzw. Stokes Radius, Spacer und

Matrix. Es handelt sich hier vielleicht um eine recht unspezifische sekundäre Wechselwirkung. Die eindeutige Ordnung aller Polymereinheiten des Sorbens bedingt die räumlich-geometrische Anordnung der Porenstruktur („macroreticular porosity“) und führt zu einer Ausschlußwirkung, die als ein unpolare Ausschlußtrennmechanismus bezeichnet werden kann. Die vollständige Elution mit kleinen Mengen Methanol (Abb. 2) bestätigt die Bedeutung des geordneten Sorbensporennetzes, das keine taschenartigen Mikroporen enthält, zur Bestimmung von geringen Konzentrationen (ppb-Bereich) umweltrelevanter Schadstoff-

fe in Trinkwasser. Weitere Einsatzmöglichkeiten dieser Phasen bei anderen Probenmatrices wie Boden, Öl oder Teer sind mit Modifikationsschritten der Probenvorbereitung durchzuführen. Die Messung erfolgt dann analog der Methode für Wasser. Die Anwendung von Polymerphasen hat sich u. a. auch für die Bestimmung von Chlorphenolen [2, 3] und Pestiziden [4, 5] erfolgreich durchgesetzt und wurde im Vergleich zu Kieselgelphasen positiv bewertet [4, 6]. Damit sind die vermuteten π -Wechselwirkungen kaum weiter belegt und ein unpolare Ausschlußtrennmechanismus wahrscheinlicher.

Tab. 1: Wiederfindungsrate von Phenolen nach SPE auf 6 verschiedenen Polymerphasen

X : Mittelwert RSD : Variationskoeffizient Sollwert : Standardbestimmung ohne SPE N = 6						
No	Analyt	Sollwert	X	0.1 mg/l X % ± RSD %	X	0.003 mg/l X % ± RSD %
1	Phenol	2.04	2.02	99.02 ± 1.0	2.00	98.8 ± 0.9
2	o-Kresol	3.27	3.24	99.08 ± 0.7	3.15	97.9 ± 0.8
3, 4	m+p-Kresol	14.57	14.46	99.24 ± 0.7	14.32	97.5 ± 0.8
5	2,6-Xylenol	1.46	1.43	97.81 ± 1.2	1.40	99.2 ± 0.7
6, 7	2,4 + 2,5-Xylenol	5.85	5.79	99.66 ± 0.7	5.77	98.6 ± 0.8
8	3,4-Xylenol	5.38	5.32	98.94 ± 0.6	5.28	97.4 ± 0.7
9	2,3-Xylenol	4.25	4.21	99.06 ± 0.4	4.19	98.9 ± 0.6
10	3,5-Xylenol	7.58	7.53	99.38 ± 0.3	7.44	98.5 ± 0.7

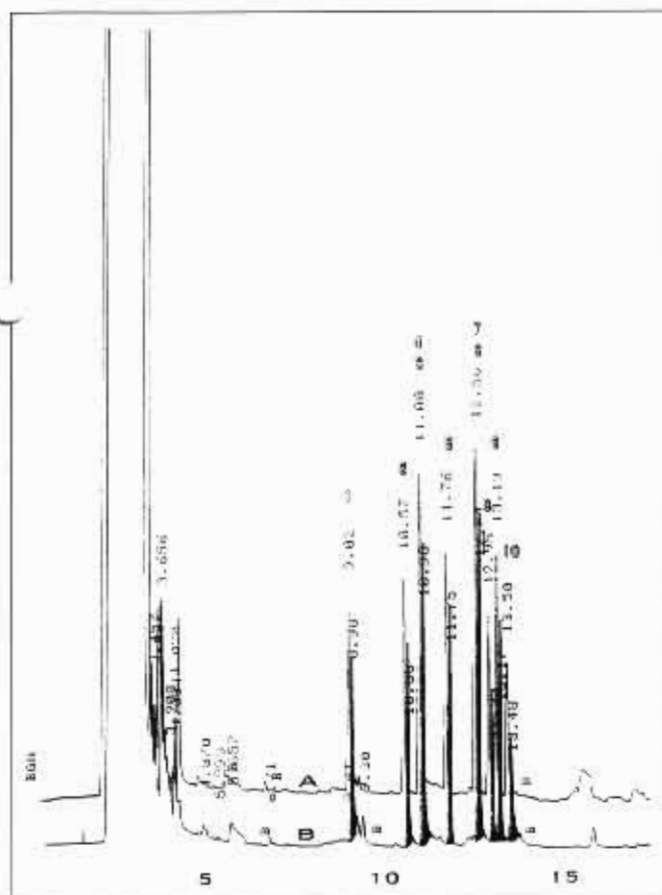


Abb. 1: Vergleichende Darstellung der Chromatogramme einer dotierten Wasserprobe im 0,1 mg/l (A) bzw. 0,003 mg/l (B) Konzentrationsbereich

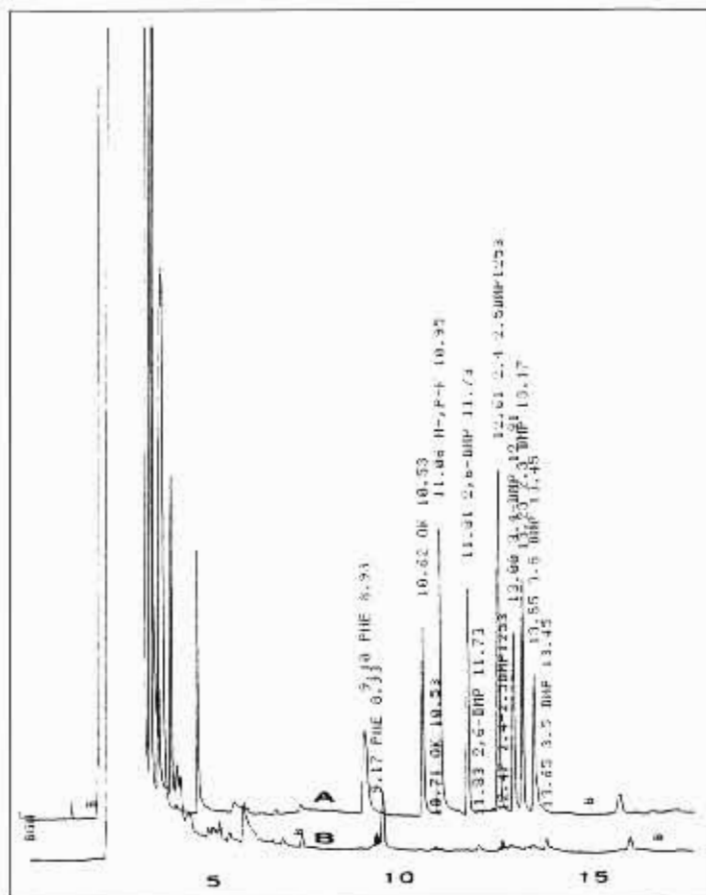


Abb. 2: Darstellung der Chromatogramme einer dotierten Wasserprobe. A: Eluent B: wiederholter Eluent

Obwohl Styrol-Divinylbenzol-Materialien außergewöhnlich inert sind, tritt gelegentlich eine Wechselwirkung zwischen der Säulenpackung und sehr polaren Begleit-substanzen auf, sichtbar an der Verfärbung der Phasen. Das führt zu einer deutlichen Begrenzung der Wiederverwendbarkeit der SPE-Säulen, insbesondere bei Anwendung für verunreinigte Wasserproben. Untersuchungen mit angesäuerten Proben haben keine Unterschiede in den Wiederfindungsraten gezeigt.

Fazit

Seit die ersten Polymerphasen auf dem Markt sind (1988, Interaction Chemicals), haben sie sich immer mehr als die für die Extraktion polarer Verbindungen aus polarer Matrix geeignetsten Materialien herauskristallisiert.

Literatur

- [1] LEVSEN, K.: Splitter (Supelco) **3**, 1 - 2 (1993)
- [2] CIUPE, R., J. SPANGENBERG, T. MEYER, G. WILD: GIT Fachz. Lab. **38**, 825 - 829 (1994)

- [3] SYHRE, H., G. HANSCHMANN, R. HEBER: GIT Fachz. Lab. **11**, 1232 - 1236 (1994)
 - [4] BATTERMANN, G.: Labo **4**, 57 - 62 (1994)
 - [5] JUNKER-BUCHHEIT, A., M. WITZENBACHER, M. WOTSCHOKOWSKY: Int. Lab. News **9**, 16 (1994)
 - [6] MERK-Spektrum **1**, 26 (1994)
 - [7] HORAK, J., R. E. MAJORS: LC-GC Int. **6**, 4, 208 - 213 (1993)
-