Untersuchungen zum Verteilungs-gleichgewicht von p-Xylol in mizellaren Lösungen

Studienarbeit

erstellt am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik
der Universität (TH) Karlsruhe

eingereicht von:
cand. chem.-ing. Oliver Richter

Aufgabensteller:
Prof. Dr.-Ing. K. Schaber

Betreuer:
Dipl.-Ing. Thomas Gittel

Karlsruhe
2003

Erklärung:

Ich versichere hiermit, dass ich die vorgelegte Studienarbeit am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe (TH) unter der Anleitung von Dipl.-Ing. Thomas Gittel selbständig durchgeführt und keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe.
Ich bin damit einverstanden, dass die Studienarbeit in den Bibliotheksbestand aufgenommen und öffentlich zugänglich gemacht wird.

Karlsruhe, Juni 2003

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 4

2.1 EPICS-Methode 4

2.2 Extramizellarer Anteil und Verteilungsgleichgewicht 5

2.3 Gaschromatographie 7

2.4 Headspace Autosampler 8

3 Experimentelle Durchführung 9

3.1 Entwicklung der Messmethode 9

3.1.1 Inbetriebnahme des Gaschromatographen und Headspace Autosampler ... 9
3.1.2 Einstellung des Phasengleichgewichtes und Probenvorbereitung 10
3.1.3 Optimierung der Probenvorbereitung 12
3.1.4 Einfluss von Methanol 13
3.1.5 Einfluss der koazervaten Phase 15

3.2 Messmethode 16

3.3 Überprüfung der Annahmen 18

4 Auswertung und Diskussion 24

4.1 Henry-Koeffizient von p-Xylol 24

4.2 Extramizellarer Anteil und Verteilungskoeffizient von p-Xylol 25

5 Zusammenfassung und Beurteilung der Messmethode 28

6 Anhang 30

6.1 Symbolverzeichnis 30

6.2 Literaturverzeichnis 31

6.3 Messtabellen 32

6.4 Methoden 34

1 Einleitung

Organische Kohlenwasserstoffe können aus dem Boden mittels hydraulischen In-Situ-Bodensanierungsverfahren entfernt werden (s.[**1**]). Hierbei werden zum Entfernen der Schadstoffe Tensid-Wasser-Lösungen durch den Boden gepumpt. Das Tensid erhöht die Löslichkeit der organischen Schadstoffe. Um eine wirtschaftliche Nutzung zu erreichen, ist es notwendig das Tensid wieder zu verwenden und somit den Schadstoff aus der Tensid-Lösung selektiv abzutrennen. Ein am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK) der Universität Karlsruhe (TH) zu diesem Zwecke untersuchtes Verfahren ist die organophile Pervaporation.

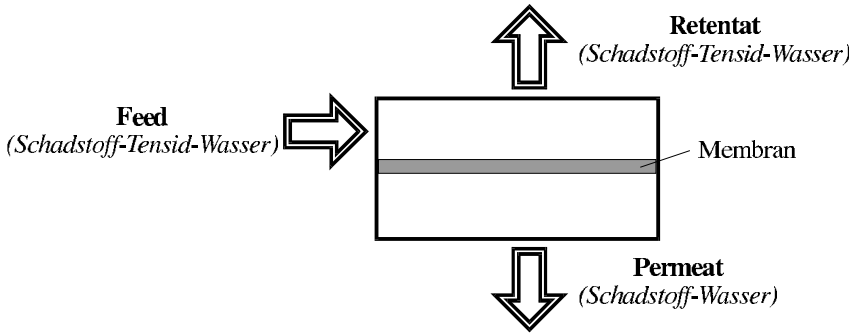

Abb. 1.1: Schema Pervaporation

Bei der organophilen Pervaporation wird ein Feedstrom (Schadstoff-Tensid-Wasser-Lösung) über eine organophile Membran geleitet (s. Abb. 1.1). Auf der dem Feedstrom abgewandten Seite wird ein Vakuum (z.B. 30 mbar) angelegt. Der organische Schadstoff und Wasser lösen sich in der porenfreien Membran, diffundieren hindurch und verdampfen permeatseitig. Das Tensid tritt nicht durch die Membran hindurch. Es wird so eine Abreicherung des Schadstoffes aus dem Feedstrom erreicht.

Die in Abb. 1.2 dargestellte Laboranlage wurde am ITTK aufgebaut.

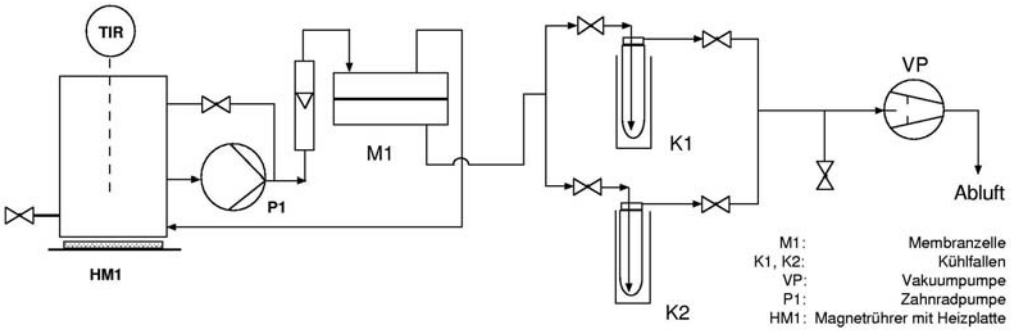

Abb. 1.2: Fliessbild der Laboranlage

Mit dieser Laboranlage wird das Abreicherungsverhalten von p-Xylol als Modellschadstoff in einer Tensid-Wasser-Lösung untersucht. Als Tensid wird das nichtionische Tensid Lutensol FSA 10® der Firma BASF AG verwendet. In der Laboranlage wird die Tensid-Wasser-Lösung, in der p-Xylol gelöst ist, von einem beheizten und gerührten Feedbehälter im Kreislauf über die Membranzelle gepumpt. Permeatseitig wird Vakuum angelegt. Das anfallende Permeat wird in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen wechselseitig, um einen kontinuierlichen Betrieb zu erreichen, ausgefroren.

Zur Untersuchung des Abreicherungsverhaltens wird ein standardisiertes Verfahren verwendet. Nachdem die Laboranlage ausreichend mit VE-Wasser gespült wurde, wird eine bestimmte Menge VE-Wasser vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Anschließend wird die entsprechende Tensidmenge zugegeben. Nach 15 Minuten wird über das Septum des Feedbehälters mit einer gasdichten Spritze ausreichend p-Xylol zugegeben. Nach 30 Minuten wird permeatseitig Vakuum erzeugt und der anfallende transmembrane Fluss in einer Kühlfalle ausgefroren. Nach 45 Minuten beginnt nun der eigentliche Abreicherungsversuch. Es werden in geeigneten Zeitintervallen Feedproben über das Septum des Feedbehälters genommen und in den Kühlfallen das anfallende Permeat ausgefroren. Die p-Xylol Konzentration der Feedproben wird mittels hochauflösender Flüssigkeitschromatographie (HPLC) gemessen. Zur Darstellung des Abreicherungsverhaltens wird das dimensionslose Konzentrationsverhältnis von p-Xylol bezogen auf die Ausgangskonzentration über der Versuchszeit dargestellt.

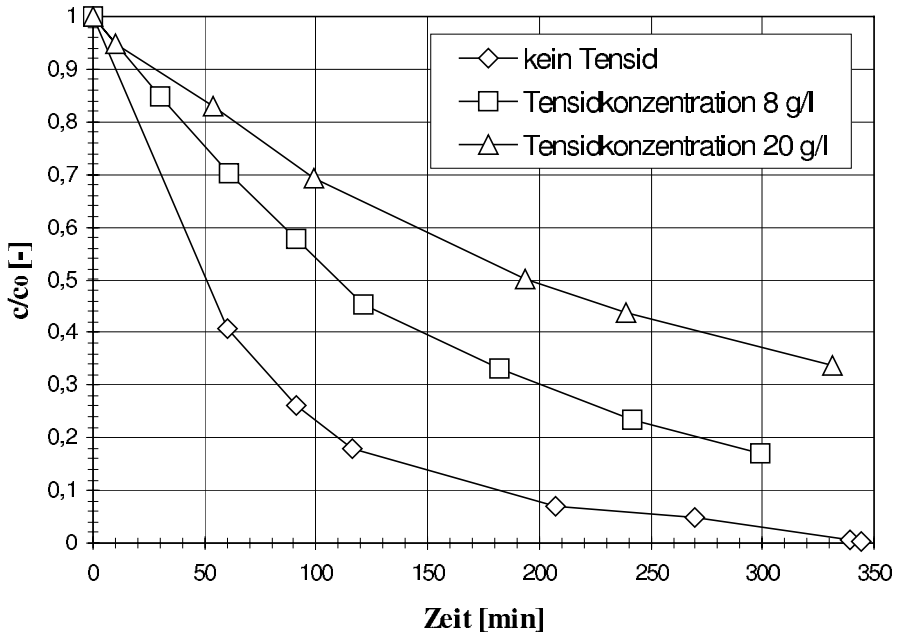

Abb. 1.3: Abreicherung von p-Xylol

Ein solches Diagramm zeigt Abb. 1.3. Hier wurde für unterschiedliche Tensidkonzentrationen (kein Tensid, 8 g/l und 20 g/l) bei sonst gleichen Bedingungen (Feedtemperatur 40°C, Vakuum 30 mbar, Feedstrom 225 l/h) das Abreicherungsverhaltens von p-Xylol in Lutensol FSA 10® Tensid-Lösungen aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass je geringer die Tensidkonzentration ist, p-Xylol schneller aus dem Feed abgereichert werden kann.

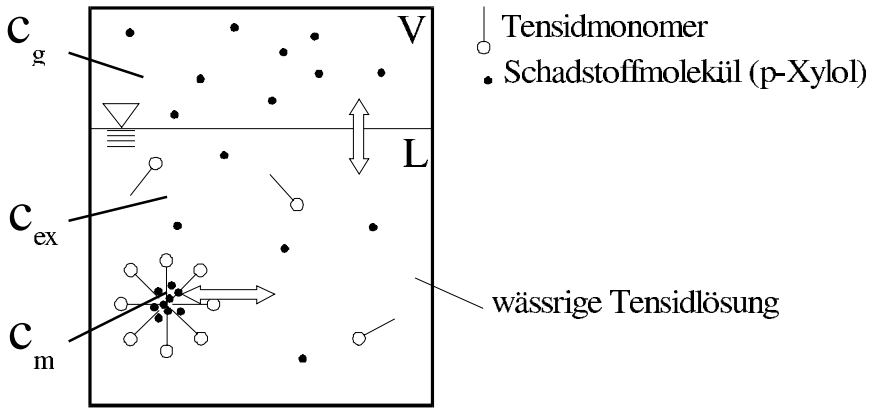

Abb. 1.4: Verteilungsgleichgewichte von p-Xylol

In Abb. 1.4 ist schematisch die Verteilung von p-Xylol in einer wässrigen mizellaren Lösung dargestellt. Das p-Xylol kann sich in Mizellen lösen. Es stellt sich eine Gleichgewichtsverteilung des p-Xylol zwischen Gas- und Flüssigphase sowie zwischen mizellarer Pseudophase und Flüssigphase ein. Bei steigender Tensidkonzentration nimmt der extramizellare Anteil an p-Xylol ab (s. Abb. 4.2). Wie an Abb. 1.3 zu erkennen ist, ergibt sich somit aus dem Verteilungsgleichgewicht des p-Xylol ein Einfluss auf den Stofftransport bei der organophilen Pervaporation.

Hieraus leitet sich die Aufgabenstellung der Studienarbeit ab, in der das Verteilungsgleichgewicht von p-Xylol in mizellaren Lösungen des Tensids Lutensol FSA 10® bei verschiedenen Temperaturen und Tensidkonzentrationen bestimmt wird. Hierzu wird die in der Literatur (s.**[2]**,**[3]**) beschriebene sogenannten EPICS-Methode (**e**quilibrium **p**artitioning **i**n **c**losed **s**ystems) zur Bestimmung von derartigen Verteilungsgleichgewichten mittels Gaschromatographie und Headspaceprobennahme angewendet.

2 Grundlagen

2.1 EPICS-Methode

Die EPICS-Methode (Equilibrium partitioning in closed systems) ist eine einfache Methode zur Bestimmung von Henry-Konstanten leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC). Sie wurde erstmals von Gossett und Lincoff vorgestellt (s.**[2]**).

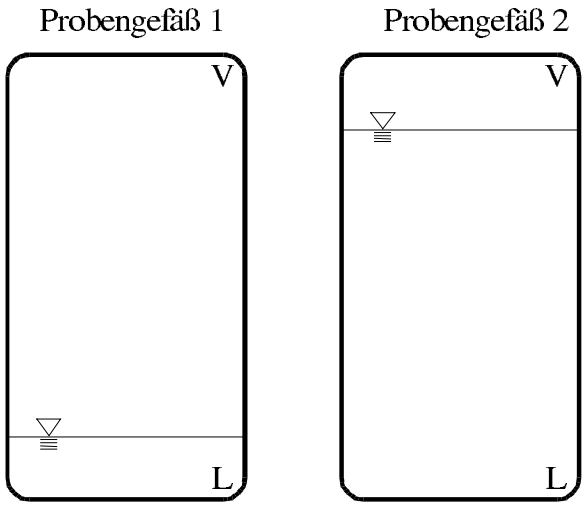

Abb. 2.1: Probengefäße

Zwei Probengefäße werden mit unterschiedlichen Volumina des Lösungsmittels (z.B. Wasser) befüllt. Anschließend wird die exakt gleiche Menge an VOC (z.B. p-Xylol) zugegeben. Wie im folgendem gezeigt wird kann anschließend aus dem Gasphasenkonzentrationsverhältnis des VOCs die Henry-Konstante des Stoffsystems ermittelt werden. Ist das Detektorsignal des Gaschromatographen proportional mit der Stoffmenge, kann auch direkt das Peakflächenverhältnis der Detektorsignale verwenden werden. Ferner muss gelten, dass die Flüssigphase mit der Gasphase im Gleichgewicht steht und dass das Gesetz von Henry gültig ist. Die Überprüfung dieser Annahmen wird in Kapitel 3.3 illustriert.

Das Gesetz von Henry kann prinzipiell in beliebigen Konzentrationsmaßen dargestellt werden. Hier werden molare Konzentrationen verwendet. Das Gesetz von Henry lautet somit:

$$c_g = H_{cc}\, c_l \qquad \textbf{Gl. 2.1}$$

Mit der Gasphasenkonzentration c_g [mol/l], Flüssigphasenkonzentration c_l [mol/l] und der Henry-Konstante H_{cc} [-].

Die Bilanz für den VOC im Probengefäß lautet

$$n = c_l V_l + c_g V_g \qquad \textbf{Gl. 2.2}$$

mit der Stoffmenge n [mol], Flüssigphasenvolumen V_l [l] und dem Gasphasenvolumen V_g [l]. Wird in Gl. 2.2 die Flüssigphasenkonzentration mit Gl. 2.1 ersetzt so ergibt sich

$$n = \frac{c_g V_l}{H_{cc}} + c_g V_g \qquad \textbf{Gl. 2.3}$$

Werden zwei Probengefäße verwendet (Index 1 bzw. Index 2) und die exakt gleiche Menge an VOC zugegeben, so ergibt sich aus Gl. 2.3

$$\frac{c_{g2} V_{l2}}{H_{cc}} + c_{g2} V_{g2} = \frac{c_{g1} V_{l1}}{H_{cc}} + c_{g1} V_{g1} \qquad \textbf{Gl. 2.4}$$

Hieraus ergibt sich nach Umformen die Bestimmungsgleichung der Henry-Konstanten mit folgenden Annahmen:

$$\boxed{H_{cc} = \frac{\frac{c_{g1}}{c_{g2}} V_{l1} - V_{l2}}{V_{g2} - \frac{c_{g1}}{c_{g2}} V_{g1}}} \qquad \textbf{Gl. 2.5}$$

- *Gültigkeit des Gesetz von Henry*
- *jeweils Zugabe der gleichen Menge an VOC*

2.2 Extramizellarer Anteil und Verteilungsgleichgewicht

Zur Bestimmung des extramizellaren Anteils und des Verteilungsgleichgewichts des VOC in der mizellaren Tensidlösung kann vorgegangen werden, wie von Vane und Giroux vorgeschlagen wurde (s.**[3]**). Hierbei wird wie in Kapitel 2.1 beschrieben vorgegangen, mit dem Unterschied, dass an Stelle des reinen Lösungsmittels (Wasser) eine Tensid-Wasser Lösung verwendet wird. Es wird eine sogenannte scheinbare Henry-Konstante H^*_{cc} [-] gemessen.

$$H^*_{cc} = \frac{c_g}{c_{ex} + c_m} \qquad \textbf{Gl. 2.6}$$

mit der Gasphasenkonzentration c_g [mol/l], der Konzentration c_{ex} [mol/l] des VOC in der wässrigen extramizellaren Phase und der Konzentration c_m [mol/l] des VOC in der mizellaren Pseudophase.

Wie leicht zu erkennen ist, ergibt sich der extramizellare Anteil des VOC f_{ex} [-] aus dem Verhältnis der scheinbaren Henry-Konstante zur Henry-Konstante.

$$\boxed{f_{ex} = \frac{H_{cc}^{*}}{H_{cc}} = \frac{c_{ex}}{c_{ex} + c_m}} \qquad \textbf{Gl. 2.7}$$

Neben des extramizellaren Anteils des VOC, ist der Verteilungskoeffizient des VOC zwischen der mizellaren Pseudophase und der wässrigen extramizellaren Phase eine weitere Größe, zur Charakterisierung des Tensids. Ähnlich dem Gesetz von Henry wird die Annahme gemacht, dass das Verteilungsgleichgewicht bei geringen Mengen an VOC ($c_m << S_m$) unabhängig von dessen Menge ist. Auf die Überprüfung, ob diese Annahme in Rahmen der Studienarbeit gerechtfertig ist, wird in Kapitel 3.3 eingegangen. Weiter kann angenommen werden, dass sich die mizellare Struktur mit der Tensidkonzentration nicht ändert und somit auch der Verteilungskoeffizient K [l/mol] unabhängig davon ist (s. **[3]**).

$$K = \frac{x_m}{c_{ex}} \qquad \textbf{Gl. 2.8}$$

Der Molanteil x_m [-] des VOC in der mizellaren Pseudophase ergibt sich aus

$$x_m = \frac{c_m}{c_m + S_m} \qquad \textbf{Gl. 2.9}$$

Es wird nur die Konzentration des Tensids in mizellarer Form S_m [mol/l] berücksichtigt, da der VOC sich nur in Mizellen lösen kann. Sie ergibt sich aus der totalen Tensidkonzentration S [mol/l] und der kritischen mizellaren Tensidkonzentration S_{cmc} [mol/l]

$$S_m = S - S_{cmc} \qquad \textbf{Gl. 2.10}$$

Da im Rahmen der in der Studienarbeit durchgeführten Experimente in Näherung gilt, dass $c_m << S_m$ ist (s. Kapitel 3.3), vereinfacht sich Gl. 2.9 zu

$$x_m = \frac{c_m}{S_m} \qquad \textbf{Gl. 2.11}$$

Aus Gl. 2.8 ergibt sich nach Umformen mit Gl. 2.7 und Gl. 2.11 die Bestimmungsgleichung des Verteilungskoeffizienten

$$K = \frac{1 - f_{ex}}{f_{ex}} \frac{1}{S_m} \qquad \textbf{Gl. 2.12}$$

2.3 Gaschromatographie

In der Gaschromatographie (GC) wird ein gasförmiger Analyt durch eine mobile Phase transportiert. Eine Auftrennung erfolgt aufgrund der Wechselwirkung des Analyten mit der stationären Phase in der Säule. Nach der Auftrennung erfolgt eine Detektion des Analyten.

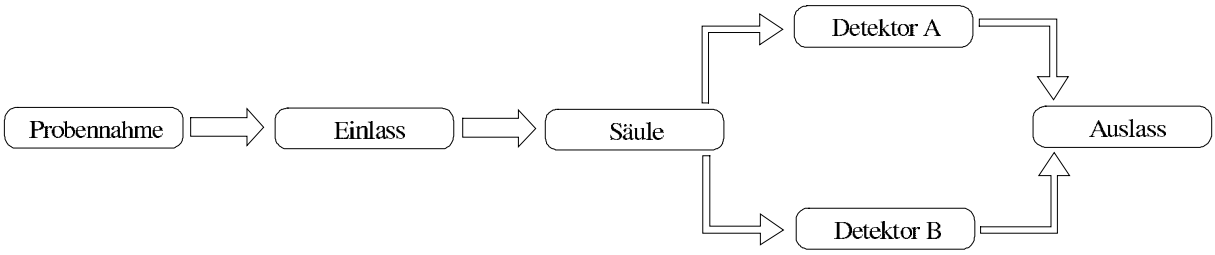

Abb. 2.2: prinzipieller Aufbau eines Gaschromatographen

Nach der Probennahme wird eine leicht verdampfende Flüssigkeit (alternativ auch Gasprobe) durch ein Septum in einen geheizten Einlass injiziert und verdampft. Die nun gasförmige Probe wird mit einem Trägergas (z.B. He, N_2) in die Säule gespült. Aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkungen der verschiedenen Komponenten des Analyten mit der stationären Phase der Säule, erfolgt eine Auftrennung der Komponenten in der Säule.

Je nach zu trennendem Analyt werden unterschiedliche Säulen mit unterschiedlichen stationären Phasen verwendet. Es wird zwischen gepackten Säulen und Dünnfilm- bzw. Dünnschichtkapillaren unterschieden, je nachdem, wie die stationäre Phase eingebracht ist. Gepackte Säulen sind 2 bis 5 mm dick und haben eine Länge von 1 bis 5m. Dünnfilm- bzw Dünnschichtkapillaren weisen dagegen eine Dicke von 0,1 bis 0,75 mm und eine Länge von 10 bis 100 m auf. Bei der stationären Phase kann zwischen polaren (z.B. Polyglycole) und unpolaren Medien (z.B. Kohlenwasserstoffe) unterschieden werden. Als weitere Parameter zur Optimierung der Trennleistung stehen neben der Wahl der Säule, noch das Temperaturprogramm der Säule und der Fluss des Trägergases zu Verfügung.

Der Detektor am Ende der Säule gibt ein Signal an einem nachgeschalteten Computer oder Schreiber aus. Oft sind in einem GC mehrere Detektoren parallel eingebaut, um die Breite der zu detektierenden Substanzen zu erweitern. Einige Detektoren sind z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Elektronenanlagerungsdetektor, Massenspektrometrischer Detektor, usw.

Der in der Studienarbeit verwendete Detektor war ein Flammenionisationsdetektor (FID). Das Prinzip beruht darauf, dass sich die Leitfähigkeit einer Wasserstoffflame ändert, wenn organische Substanzen zugeführt werden. Die Organika werden durch die Wasserstoffflamme zuerst pyrolisiert und anschließend durch von außen zugeführten Sauerstoff oxidiert bzw. ionisiert. Anorganische Komponenten des Analyten (z.B. H_2O) können nicht detektiert werden.

2.4 Headspace Autosampler

Ein Headspace Autosampler ist ein Gerät, um vollautomatisch eine Gasphaseprobe über einer Flüssigkeit zu entnehmen und in einen nachgeschalteten Gaschromatographen zu injizieren.

In einem Headspace Autosampler werden Probengefäße verwendet, welche mit einem Gummiseptum gasdicht verschlossen werden. Nach ausreichender Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes zwischen Gas- und Flüssigphase sticht eine Nadel durch das Septum und baut mit einem Gas (z.B. He) einen Überdruck im Probengefäß auf. Nach Stabilisieren des Überdruckes, kann nun die Probenschleife durch Öffnen eines Ventils zur Umgebung mit einer Probe der Gasphase gefüllt werden. Nach Schließen des Ventils und stabilisieren des Druckes wird die Probe mit einem Trägergasstrom (z.B. He) über die Transportleitung in den Injektor des Gaschromatographen gespült.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Entwicklung der Messmethode

3.1.1 Inbetriebnahme des Gaschromatographen und Headspace Autosampler

Vor Beginn der eigentlichen Arbeit wurde der Gaschromatograph in Betrieb genommen. Es wurde die vorab eingestellte Methode des Gaschromatographen HP 6890 GC Series mit einem Flammenionisationsdetektor und einer INNOWAX Säule der Firma Hewlett Packard auf seine Trennwirkung überprüft. Da später das p-Xylol, der leichteren Handhabung wegen, in Methanol gelöst zugeben werden sollte, wurde zunächst manuell mit einer Spritze die Reinstoffe sowie eine Lösung beider direkt in den Einlass injiziert. Somit könnte die Auftrennung sowie die Zuordnung der auftretenden Peaks festgestellt werden. Das stationäre Temperaturprogramm, mit einer Injektortemperatur von 140°C, einer konstanten Säulenofentemperatur von 120°C sowie einer Detektortemperatur von 240°C zeigte eine gute Auftrennung der Stoffe und einen symmetrischen Verlauf der Detektorpeaks, was für die spätere Integration günstig war. Das Splitverhältnis von gasförmigen Analyt zu Trägergas (He) war 2:1 und der Druck in der Säule betrug 15.5 PSI bei einem Trägergasfluss von 3,5 ml/min. Eine vollständige Darstellung der Methode des Gaschromatographen ist im Anhang aufgeführt (s. Kapitel 6.4).

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Gaschromatographen wurde der Headspace Autosampler HP 7694 der Firma Hewlett Packard installiert. Zur Optimierung der einstellbaren Parameter, wie z.B. Befüllzeit der Probenschleife oder Injektionszeit in den Injektor des Gaschromatographen, wurde ein Probengefäß, gefüllt bis zur Hälfte mit einer p-Xylol-Methanol-Wasser-Lösung und mit einer Aluminiumkappe verschlossen, verwendet. Als Septum wurde teflonbeschichtetes Butylgummi gewählt. Die Teflonbeschichtung verhindert das Adsorbieren und Entweichen der organischen Komponeneten. Da später bei der eigentlichen Messung die Gasphasenkonzentration entsprechend gering ausfallen würde, wurde eine kurze Befüllzeit der Probenschleife (0,05 min) gewählt. Laut Handbuch des Headspace Autosamplers ist bei kurzen Zeit (bis 0,07 min), die Konzentration in der Probenschleife am höchsten.

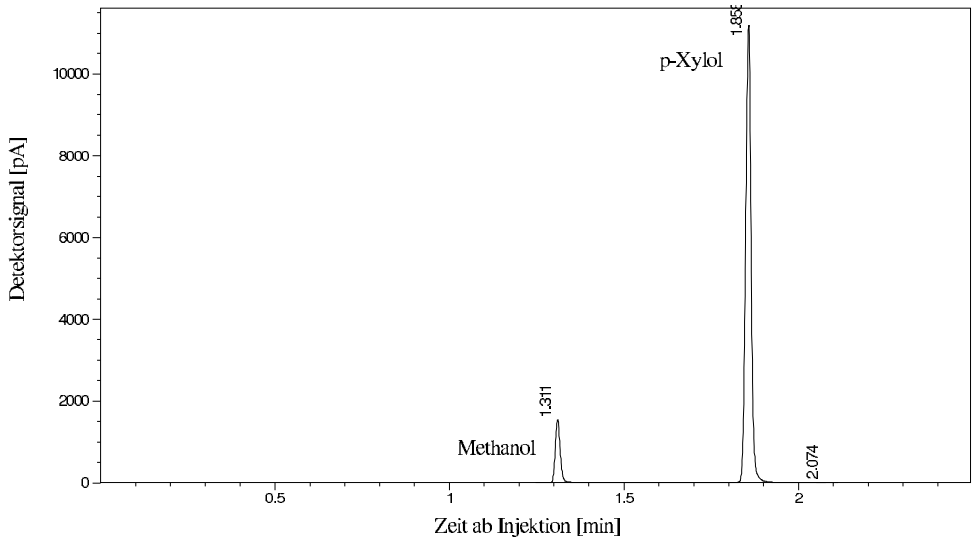

Abb. 3.1: Chromatogramm der Gasphase einer p-Xylol-Methanol-Wasser-Lösung

Wie in Abb. 3.1 zu sehen ist erreicht das letzte Signal nach ca. zwei Minuten den Detektor. Es wurde abgeschätzt, dass eine Injektionszeit des Probenschleifeninhaltes von 1 min ausreicht, um sicherzustellen, dass der gesamte Inhalt der Probenschleife den Detektor erreicht.

Weitere wichtige Parameter waren der Druck des Transportgases, welches den Inhalt der Probenschleife in den Injektor des Gaschromatographen spült, sowie der Druck im Probengefäß, um ein Befüllen der Probenschleife zu erreichen. Zuerst war der Transportgasdruck nur geringfügig über dem Druck in der Säule des Gaschromatographen. Das erhaltene Chromatogramm war unbrauchbar, da die Peaks sich bis zur Unkenntlichkeit aufweiteten. Nach Erhöhung des Drucks auf ca. 22 PSI waren die Peaks, wie in Abb. 3.1 zu sehen ist. Der Druck im Probengefäß wurde deutlich über die maximal zu erwartenden Partialdrücke von p-Xylol, Methanol und Wasser gestellt, um eine ausreichende Befüllung der Probenschleife zu gewährleisten. Er betrug ca. 14 PSI.

Die Einstellung der restlichen Parameter am Headspace Autosampler orientieren sich an Beispielen, wie sie im Handbuch aufgeführt sind. Eine vollständige Auflistung der verwendeten Parameter am Headspace Autosampler sind im Anhang aufgelistet (s. Kapitel 6.4).

3.1.2 Einstellung des Phasengleichgewichtes und Probenvorbereitung

Nachdem der Gaschromatograph und der Headspace Autosampler konfiguriert waren, musste untersucht werden, wie lange es dauert, bis die Gas- und Flüssigphase im Gleichgewicht sind. Bei der Probenvorbereitung wurde die Vorgehensweise, wie sie Vane und Giroux (s. **[3]**) vorschlagen, befolgt. Für die erste Messreihe wurden die Probengefäße mit 10 ml 1% Lutensol FSA 10-Lösung (c=10,08 g/l) mittels einer Glasvollpipette befüllt. Die Zugabe von etwa 3 mg

p-Xylol erfolgte in Form einer Methanol-Lösung, in dem sie mit einer gasdichten Mikroliterspritze unter den Flüssigkeitsspiegel gespritzt wurde. Die Probengefäße wurden sofort nach Zugabe des p-Xylol verschlossen. Als Septum wurde teflonbeschichtetes Butyl-Gummi verwendet. Sie verweilten bei 40°C unter Schütteln 10 min bis 120 min im Headspace Autosampler Ofen. Die zweite Messreihe wurde identisch durchgeführt. Es wurde die Probengefäße mit etwa 1 mg p-Xylol in 2 ml Reinstwasser bei 70°C im Headspace Autosampler Ofen temperiert. Es wurden somit durch Wahl der Versuchsparameter die Extrema der Studienarbeit wiedergegeben.

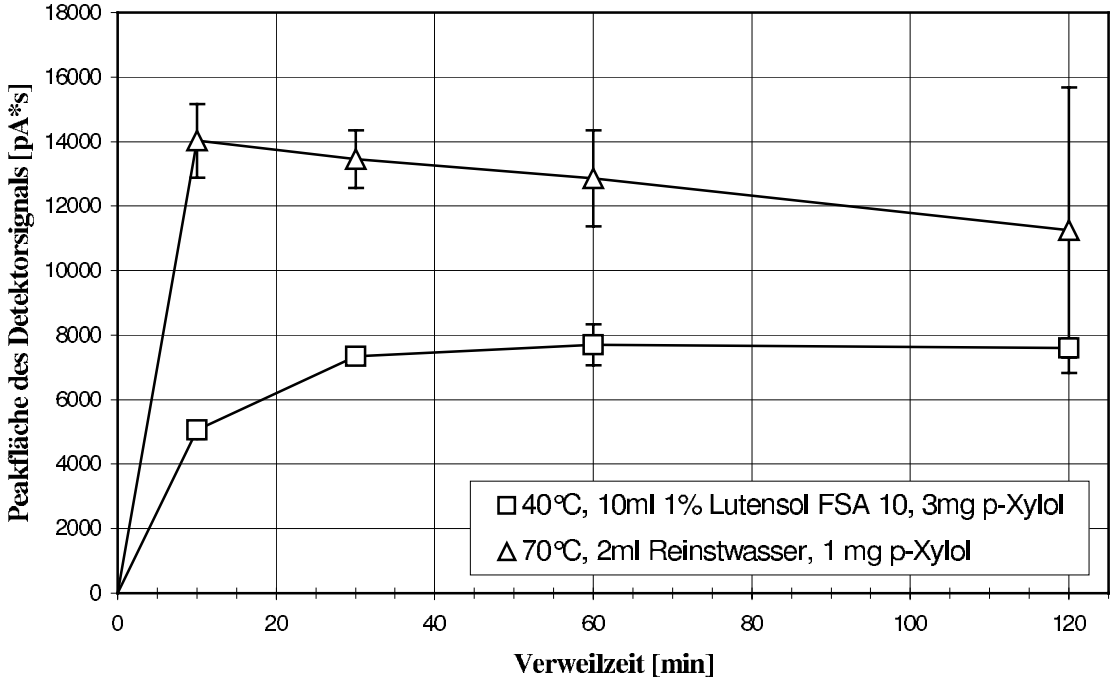

Abb. 3.2: Verlauf der Peakfläche des Detektorsignals

In Abb. 3.2 ist das Ergebnis der beiden Messreihen aufgezeichnet. Dargestellt sind die der Gasphasenkonzentration proportionalen Peakflächen des Detektorsignals von p-Xylol. Ein Messpunkt ergibt sich aus dem Mittelwert zweier Einzelmessungen. Die Fehlerbalken als Abschätzung des Größtfehlers entsprechen der doppelten Standardabweichung des Mittelwertes. Ist kein Fehlerbalken zu erkennen, so liegt er innerhalb der Markierung.

Das Diagramm zeigt, dass bei geringem Flüssigkeitsvolumen bzw. hoher Temperatur sich das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase erwartungsgemäß schnell einstellt. Das Problem ist, dass die Einzelmessungen vorwiegend bei höherer Temperatur und geringerem Flüssigkeitsvolumen stark differieren und p-Xylol sich eventuell aus dem Probengefäß verflüchtigt. Um nun aber im weiteren Verlauf der Studienarbeit repräsentative und

reproduzierbare Ergebnisse auch bei höheren Temperaturen zu gewährleisten, musste die Probenvorbereitung optimiert werden.

3.1.3 Optimierung der Probenvorbereitung

Um Schwankungen des vorgelegten Flüssigkeitsvolumens (Reinstwasser oder Lutensol FSA 10 – Lösung) im Probengefäß zu reduzieren, wurde von der ersten Verwendung von Glasvollpipetten Abstand genommen. Besonders bei Verwendung von Tensid-Lösungen bildete sich Schaum in der Pipette, was ein genaues Pipettieren erschwerte. Somit wurde eine digitale Finnpipette mit der sogenannten Überhubwiederholungstechnik benutzt. Bei dieser speziellen Technik verbleibt nach jedem Pipettieren ein konstanter Rest des Mediums in der Pipettenspitze. Dadurch wird die Schaumbildung in der Pipette verhindert (Beschreibung der Überhubwiederholungstechnik s. Kapitel 3.2).

Die alternative Zugabe der p-Xylol-Methanol-Lösung mittels einer Mikropipette, wurde schnell wieder aufgegeben. Die Verwendung einer gasdichten Mikroliterspritze schien sinnvoller, da das leicht flüchtige p-Xylol bei einer Mikropipette aufgrund des großen Restgasvolumens in der Pipettenspitze in die Gasphase übergeht. Somit ist eine definierte und reproduzierbare Zugabe der p-Xylol-Menge nicht gewährleistet, was aber für die EPICS-Methode unabdingbar ist.

Eine weitere Variante war das Durchstechen des Septums des zuvor verschlossenen Probengefäßes mit der gasdichten Mikroliterspritze. Es wurde erwartet, dass ein eventuelles Verflüchtigen des p-Xylol während der Zugabe verhindert werden kann, was bei dem Unterspritzen in die Flüssigkeit und anschließendem Verschließen des Probengefäßes nicht gewährleistet ist. Ein auftretendes Problem war, dass durch das Durchstechen des Septum seine Teflonschicht verletzt wird, wodurch nun das Butyl-Gummi direkt mit Gasphase in Verbindung steht. Dadurch konnte nun das p-Xylol an das Butyl-Gummi adsorbieren, was zu Fehler in den Ergebnissen führen konnte.

Die Zugabe der p-Xylol-Methanol-Lösung mit einer gasdichten Mikroliterspritze unter die Flüssigkeit und sofortiges Verschließen des Probengefäßes wurde bei den weiteren Versuchen beibehalten.

Es ist zu erkennen, dass der Hauptgrund für die Streuung der Ergebnisse und Verflüchtigung des p-Xylols (s. Kapitel 3.1.2) die Schwankung der Dichtigkeit der Probengefäße ist. Auf ein vergleichbares Ergebnis kamen auch Vane und Giroux in ihrer Arbeit (s. **[3]**). Um diesen diffusiven Einfluss zu minimieren wurde versucht, wie Dewulf und Drjivers in ihrer Arbeit veröffentlichten (s.**[4]**), die Probengefäße kopfüber bis zur Einstellung des Phasengleichge-

wichtes zu temperieren. Da nun die Gasphase, nicht mehr im Kontakt mit dem Septum stand, zeigten sich Erfolge. Leider musste auf die Temperierung im Headspace Autosampler Ofen verzichtet werden, da er nicht mit kopfüber stehenden Probengefäßen arbeiten konnte. Es wurde alternativ ein Wasserbad benutzt, worin die Probengefäße kopfüber in einem selbst hergestellten Halter standen. Aufgrund des Arbeitsablaufes ergab es sich, dass es von Vorteil ist, wenn die Proben nachmittags vorbereitet wurden und bis zur Messung am nächsten Morgen im Wasserbad standen. Das Phasengleichgewicht konnte sich somit über einen übermäßig ausreichenden Zeitraum von ca. 18 Stunden einstellen (vergleiche Abb. 3.2). Da nun aufgrund des Kopfüberstehens der Probengefäße die Gasphase vollständig vom Septum getrennt ist, kann kein p-Xylols entweichen, auch über einen langen Zeitraum von 18 h nicht.
Die Probennahme erfolgte trotzdem mit dem Headspace Autosampler, indem jedes Probengefäß einzeln eingesetzt wurde. Um diffusive Einflüsse und ein Verschieben des Phasengleichgewichtes durch Abkühlen zu verhindern, blieben die restlichen Probengefäße bis zu ihrer Messung im Wasserbad. Ebenso wurde jedes gründlich abgetrocknet, bevor es in den Headspace Autosampler eingesetzt wurde.

3.1.4 Einfluss von Methanol

Um in einen vergleichbaren Konzentrationsbereich des p-Xylols wie bei den Abreicherungsversuchen an der Laboranlage zu kommen, war die Zugabe von etwa 1 mg p-Xylol notwendig. Aufgrund der geringen Menge war eine Zugabe in reiner Form nicht möglich. Wegen der geringen Löslichkeit (etwa 200 mg pro Liter) von p-Xylol in Wasser, war die Verwendung einer gesättigten p-Xylol-Wasser-Lösung nicht ratsam, da für 1 mg p-Xylol ca. 5 ml Lösung verwenden werden müsste. Daher war es am praktikabelsten, ebenso wie Vane und Giroux in ihrer Arbeit (s. **[3]**), eine p-Xylol-Methanol-Lösung zu verwenden. Sie gaben je nach VOC 20 bis 50 µl einer Methanol-Lösung zu minimal drei ml Flüssigkeitsvolumen. In der Studienarbeit wurde entschieden 40 µl einer p-Xylol-Methanol-Lösung zu verwenden, was der gewünschten Menge an p-Xylol von etwa 1 mg entsprach.
Da sich p-Xylol in Methanol im Vergleich zu Wasser sehr gut löst, führt eine entsprechend große Menge an Methanol zu einer Verfälschung der Messergebnisse. Daher musste der Einfluss von 40 µl einer p-Xylol-Methanol-Lösung überprüft werden.

Tab. 3.1:Einfluss von Methanol auf den Henry-Koeffizienten

	T [°C]	H_{cc} [-]
Zugabe mit Methanol-Lösung	40,0	0,409 ± 0,006
Zugabe mit Wasser-Lösung	40,0	0,408 ± 0,008

Für die Probenvorbereitungen wurde verfahren wie in Kapitel 3.2 erläutert. Es wurde einerseits zu 2 bzw. 10 ml Reinstwasser 40 µl einer p-Xylol-Methanol-Lösung gegeben. Andererseits wurde 1 ml einer gesättigten p-Xylol-Wasser-Lösung zu 2 bzw. 10 ml Reinstwasser gegeben. Die gesättigte p-Xylol-Wasser-Lösung wurde hergestellt, indem in einer Glasflasche mit Septum Wasser mit reichlich p-Xylol überschichtet wurde. Zu Beginn wurde das p-Xylol mit Hilfe eines Ultraschallbades dispergiert und unter Rühren im Verlauf einer Woche trennten sich die Phasen wieder auf. Die so gesättigte Lösung wurde durch das im unteren Teil der Flasche sich befindliche Septum entnommen.

In Tab. 3.1 ist der Henry-Koeffizient für beide Messreihen dargestellt. Es ist jeweils der Mittelwert aus 36 Einzelversuchen angegeben. Der Größtfehler wurde mit der doppelten Standardabweichung des Mittelwertes abgeschätzt.

Wie deutlich zu erkennen ist, hat die Verwendung von 40 µl einer p-Xylol-Methanol-Lösung keinen Einfluss auf die Messung des Henry-Koeffizienten. Des weiteren musste noch überprüft werden, ob Methanol einen Einfluss auf die Messung des scheinbaren Henry-Koeffizienten, also bei Anwesenheit von Tensid, hat. Es wurde die Messung identisch durchgeführt indem anstelle von Reinstwasser eine Lutensol FSA 10-Lösung verwendet wurde.

Tab. 3.2: Einfluss von Methanol auf den scheinbaren Henry-Koeffizienten

	Tensidkonzentration [g/l]	T [°C]	H^*_{cc} [-]
Zugabe mit Methanol-Lösung	10,08	50,6	0,139 ± 0,003
Zugabe mit Methanol-Lösung Wert auf 49,2°C linear interpoliert	10,08	49,2	0,130
Zugabe mit Wasser-Lösung	10,40 bzw. 10,27	49,2	0,106 ± 0,007

Die Konzentrationsänderung der Tensid-Lösung durch Zugabe von 40 µl Methanol-Lösung zu 2 bzw. 10 ml Tensid-Lösung, kann vernachlässigt werden. Muss aber 1 ml einer gesättigten p-Xylol-Wasser-Lösung zugeben werden, kann die Konzentrationsänderung nicht mehr toleriert werden. Dies führte dazu, dass je nach Flüssigkeitsvolumen, Tensid-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration vorlegt wurden, um bei Zugabe der gesättigten p-Xylol-Wasser-Lösung auf die gleiche Tensidkonzentration zu kommen, wie die Vergleichsmessung.

Da aber das Einstellen der Tensidkonzentrationen, aufgrund der hohen Viskosität des reinen Tensids, problematisch war, wichen die Tensidkonzentration bei der Zugabe der gesättigten p-Xylol-Wasser-Lösung voneinander und vom Vergleichswert ab (s. Tab. 3.2).
In Tab. 3.2 ist das Ergebniss der Überprüfung mit einer Tensidkonzentration von 10,40 g/l, bei der Zugabe von 1 ml gesättigte p-Xylol-Wasser-Lösung zu 10 ml vorgelegter Tensid-Lösung bzw. 10,27 g/l bei der Vorlage von 2 ml der anderen Tensid-Lösung dargestellt. Der Vergleichswert, wobei hier eine p-Xylol-Methanol-Lösung verwendet wurde, weicht bei der eingestellten Temperatur ab, da aufgrund des Wasserbades ein genaues Reproduzieren der Wassertemperatur schwierig war. Um den Temperatureinfluss zu minimieren, wurde der Messwert im Temperaturbereich von 40,5°C und 50,6°C linear auf den Vergleichswert interpoliert. Es ist jeweils der Mittelwert von 36 Einzelmessungen dargestellt. Als Größtfehler ist die doppelte Standardabweichung des Mittelwertes angegeben.
Unter Berücksichtigung der höheren Tensidkonzentration im Falle der gesättigten Wasser-Lösung ist ein geringerer scheinbarer Henry-Koeffizient zu erwarten, wie aus anderen Messungen zu erkennen ist (s. Abb. 4.2). Ebenso ist mit einem Fehler der Messung im Falle der gesättigten Wasser-Lösung zu rechnen, da die Tensidkonzentrationen differierten. Trotz der Probleme der Probenvorbereitung ist auch hier zu erkennen, dass der Einfluss von Methanol vernachlässigt werden kann.

3.1.5 Einfluss der koazervaten Phase

Im Verlauf der Studienarbeit wurde eine Phasentrennung bei allen Tensidlösungen beobachtet. Sie trat erst bei Temperaturen um 40°C auf. Es bildeten sich nach ein paar Stunden (abhängig von der Temperatur und Tensidkonzentration) zuerst kleine Tröpfchen die dann später eine deutlich dunkelgelbe separate Phase bildeten. Wurde das Probengefäß geschüttelt, so vermischten sich beide Flüssigphasen sofort. Es liegt nahe anzunehmen, dass es sich hierbei um eine sogenannte koazervate Phase handelt. Nach Literatur (s.[7]) tritt diese koazervate Phase bevorzugt bei nichtionischen Tensiden auf, da bei steigender Temperatur die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Mizellen zunehmen. Laut Literatur ist nicht damit zu rechnen, dass sich in der koazervaten Phase die mizellare Struktur ändert. Somit ist kein Einfluss auf die Messergebnisse zu erwarten.

Tab. 3.3: Einfluss der koazervaten Phase auf den scheinbaren Henry - Koeffizienten

	Tensidkonzentration [g/l]	T [°C]	H^*_{cc} [-]
ohne schütteln	10,08	40,5	0,075 ± 0,002
ohne schütteln Wert auf 39,0°C linear interpoliert	10,08	39,0	0,065
Regelmäßig geschüttelt	10,08	39,0	0,066 ± 0,002

Es wurde zu 2 ml bzw. 10 ml Lutensol FSA 10-Lösung 40 µl p-Xylol-Methanol-Lösung gegeben. Im Gegensatz zur sonstigen Vorbereitung, wurden die Proben nicht in Ruhe stehen gelassen, sondern geschüttelt von Hand jede Stunde über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden. So wurde versucht die Bildung einer koazervaten Phase zu verhindern.

In Tab. 3.3 ist der Mittelwert aus 36 Einzelmessungen dargestellt. Als Größtfehler wurde mit der doppelten Standardabweichung vom Mittelwert abgeschätzt. Da sich die Temperaturen unterscheiden, wurde durch lineare Interpolation der Vergleichswertes im Temperaturintervall von 50,6°C bis 40,5°C auf 39,0°C abgeschätzt.

Die koazervate Phase hat somit keinen erkennbaren Einfluss auf die Messung.

3.2 Messmethode

Als Ergebnis der in Kapitel 3.1 getroffenen Überlegungen und Versuche ergab sich die im folgenden beschriebene Messmethode zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten mittels der EPICS-Methode an einem Gaschromatographen mit Headspaceeinrichtung.

Die verwendeten Tensid-Lösungen wurden durch Einwaage der entsprechenden Menge des nichtionischen Tensids Lutensol FSA 10 der Firma BASF AG in einen 1000 ml Messkolben und anschließendes Auffüllen mit Reinstwasser aus der Membranfilteranlage Purelab Plus der Firma USF Elga hergestellt. Für die p-Xylol-Methanol-Lösung wurde ein 10 ml Messkolben benutzt. Die Chemikalien waren p-Xylol und Methanol (Reinheit mind. 99,8 %) der Firma Merck.

Das Volumen der Probengefäße für den Headspace Autosampler mit Nennvolumen 20 ml der Firma Hewlett Packard musste für die spätere Auswertung zur Bestimmung des Gasphasenvolumen bekannt sein. Es wurde entschieden wie Vane und Giroux (s. **[3]**) das mittlere Gesamtvolumen zu ermitteln. Hierfür wurden die Probengefäße ganz mit Reinstwasser gefüllt. Durch wiegen und anschließendes umrechnen über die Dichte von Wasser (ρ=0,998 g/ml bei 20°C) wurde das Volumen ermittelt. Es ergab sich ein mittleres Volumen von 21,60±0,06 ml. Der Größtfehler ist mit der doppelten Standardabweichung des

21,60±0,06 ml. Der Größtfehler ist mit der doppelten Standardabweichung des Mittelwertes abgeschätzt.
Es wurde mit der Finnpipette digital (2 – 10 ml) der Firma Thermolabsystem in je 6 Probengefäße 2 ml bzw. 10 ml an Reinstwasser oder Tensid-Lösung mittels der Überhubwiederholungstechnik vorgelegt:

Vor Beginn der Pipetierarbeit wird die Pipettenspitze 2-3 mal mit der entsprechenden Flüssigkeit gespült.

1. Bedienungsknopf bis zum zweiten Haltepunkt hinunterdrücken
2. Spitze ca. 1cm unter den Flüssigkeitsspiegel eintauchen, Bedienungsknopf langsam loslassen, Spitze aus der Flüssigkeit ziehen und anhaftende Flüssigkeit am Gefäßrand abstreifen
3. zum Dispensieren Bedienungsknopf leicht und gleichmäßig zum ersten Haltepunkt durchdrücken
4. für weitere Füllungen Schritte 2 und 3 wiederholen

Anschließend wurde mit einer gasdichten Mikroliterspritze (Maximalvolumen 100 µl) etwa 1mg p-Xylol zugegeben, indem 40 µl der Methanol-Lösung (c≈0,025 g/ml) direkt in die Flüssigkeit gespritzt wurden. Es wurde sofort mit einer Aluminiumkappe das Probengefäß verschlossen. Als Septum wurde teflonbeschichtetes Butylgummi verwendet. Nach kurzem Schütteln wurden die Probengefäße kopfüber im selbsthergestellten Halter ins Wasserbad für ca. 18 Stunden gestellt. Die Proben wurden einzeln vermessen. Die übrigen Probengefäße blieben während dessen im Wasserbad. Vor dem Einsetzen eines Probengefäßes wurden sie mit einem Papiertuch getrocknet um eine Abkühlung zu vermindern.
Es wurde der Headspace Autosampler HP 7694 der Firma Hewlett Packard genutzt. Als Trägergas diente Helium. Auch wenn die Einstellung des Phasengleichgewichtes nicht im Headspace Autosampler stattfand, wurde die Temperatur des Probenofens auf die gleiche, wie die des Wasserbades gestellt. Die Temperatur der Probenschleife wurde 5°C höher gewählt, wie die des Probenofens, bzw. die Temperatur der Transportleitung zum Gaschromatographen 10°C höher. Es sollte dadurch ein kondensieren der Gasphase vermieden werden.

Tab. 3.4: Einstellungen des Headspace Autosampler

Bedeutung	Bezeichnung am Gerät	Wert
Temperatur Probenofen	OVEN	$T_{Wasserbad}$
Temperatur Probenschleife	LOOP	$T_{Wasserbad}$+5°C
Temperatur Transportleitung	TR. LINE	$T_{Wasserbad}$+10°C
Dauer der Messung am GC	GC CYCLE TIME	3min
Verweilzeit im Probenofen	VIAL EQ. TIME	0min
Zeit um Überdruck im Probengefäß aufzubauen	PRESSURIZ. TIME	0,5min
Zeit zum Füllen der Probenschleife	LOOP FILL TIME	0,05min
Zeit zum stabilisieren des Druckes in Probenschleife	LOOP EQ. TIME	0,5min
Zeit in der Probe in den GC gespült wird	INJECT TIME	1min
Position der ersten Probe	FIRST VIAL	1
Position der letzten Probe	LAST VIAL	1
Stärke des Schütteln im Probenofen	SHAKE	2
Transportgasdruck	CARR. PRESS.	~22 PSI
Druck im Probengefäß	VIAL PRESS.	~14 PSI

In Tab. 3.4 sind die übrigen verwendeten Einstellungen des Headspace Autosampler zusammengefasst.

Zum Messen der Gasphasenkonzentration wurde der Gaschromatographen HP 6890 GC Series mit einem Flammenionisationsdetektor und einer INNOWAX Säule der Firma Hewlett Packard (Methode s. Kapitel 6.4) verwendet. Die Peakfläche wurde aus dem Detektorsignal mittels Integration durch die Auswertungssoftware HP Chemstation der Firma Hewlett Packard berechnet. Die Integrationsparameter wurden hierbei für alle Messungen konstant gehalten (Methode s. Kapitel 6.4).

3.3 Überprüfung der Annahmen

Ziel ist es anhand von Messwerte zu überprüfen, ob die vorher getroffenen Annahmen, wie das Gesetz von Henry, linearer Ansatz für das Verteilungsgleichgewicht zwischen mizellarer Pseudophase und extramizellarer Phase, $c_m << S_m$ und Proportionalität des Detektorsignals, Gültigkeit haben.

Hierfür wird zuerst eine Funktion hergeleitet, die einen Zusammenhang zwischen der Gasphasenkonzentration an VOC und gesamt zugegebener Menge an VOC liefert, unter Berücksichtigung der gemachten Annahmen. Diese wird dann mit Messwerten verglichen (s. Abb. 3.4).

Die Bilanz für den VOC im Probengefäß mit Tensid-Lösung lautet

$$n = \frac{m}{M} = (c_{ex} + c_m)V_l + c_g V_g \qquad \textbf{Gl. 3.1}$$

mit Masse an VOC m [g] und Molmasse des VOC M [g/mol]

Es wird in Gl. 3.1 c_m mit Gl. 2.8 und Gl. 2.9 ersetzt. Es ergibt sich

$$\frac{m}{M} = \left(c_{ex} + \frac{K\, S_m\, c_{ex}}{1 - K\, c_{ex}} \right) V_l + c_g V_g \qquad \textbf{Gl. 3.2}$$

Wird in Gl. 3.2 c_{ex} mit dem Gesetz von Henry ersetzt

$$c_g = H_{cc}\, c_{ex} \qquad \textbf{Gl. 3.3}$$

ergibt sich nach umformen

$$m = \left(\frac{c_g}{H_{cc}} + \frac{S_m}{\frac{H_{cc}}{K\, c_g} - 1} \right) M\, V_l + M\, c_g V_g \qquad \textbf{Gl. 3.4}$$

Auflösen von Gl. 3.4 nach c_g ergibt den gesuchten Zusammenhang $c_g = f(m)$

$$\boxed{\begin{gathered} c_g = \frac{1}{2A}\left(B + \sqrt{B^2 - 4AC}\right) \\ mit \\ A = \frac{V_l}{H_{cc}} + V_g;\quad B = \frac{V_l + V_g H_{cc}}{K} + S_m V_l + \frac{m}{M};\quad C = \frac{m H_{cc}}{M K} \end{gathered}} \qquad \textbf{Gl. 3.5}$$

Um Messwerte mit der Gl. 3.5 vergleichen zu können, wurde der Gaschromatograph mit Headspace Autosampler zuerst kalibriert, d.h. die Peakfläche des Detektorsignals bei einer entsprechend Gasphasenkonzentration gemessen. Es wurden zwei Probengefäße mit ausreichend p-Xylol befüllt und im Ofen des Headspace Autosampler 1 Stunde bei 40°C bzw. 80°C temperiert. Der sich im Gleichgewicht einstellende Partialdruck des p-Xylols wurde mit der

Antoine-Gleichung berechnet und mit dem idealen Gasgesetz auf die molare Gasphasenkonzentration umgerechnet. Es wurden in Gl. 3.6 die Antoine-Koeffizienten nach Osborn und Douslin (s.**[6]**) eingesetzt.

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{T+C} \qquad \textbf{Gl. 3.6}$$

$$mit$$

$$A = 4{,}14553 \quad B = 1474{,}403 \quad C = -55{,}377$$

mit Partialdruck p [bar], Temperatur T [K] und den Antoine-Koeffizienten A, B, C [-]

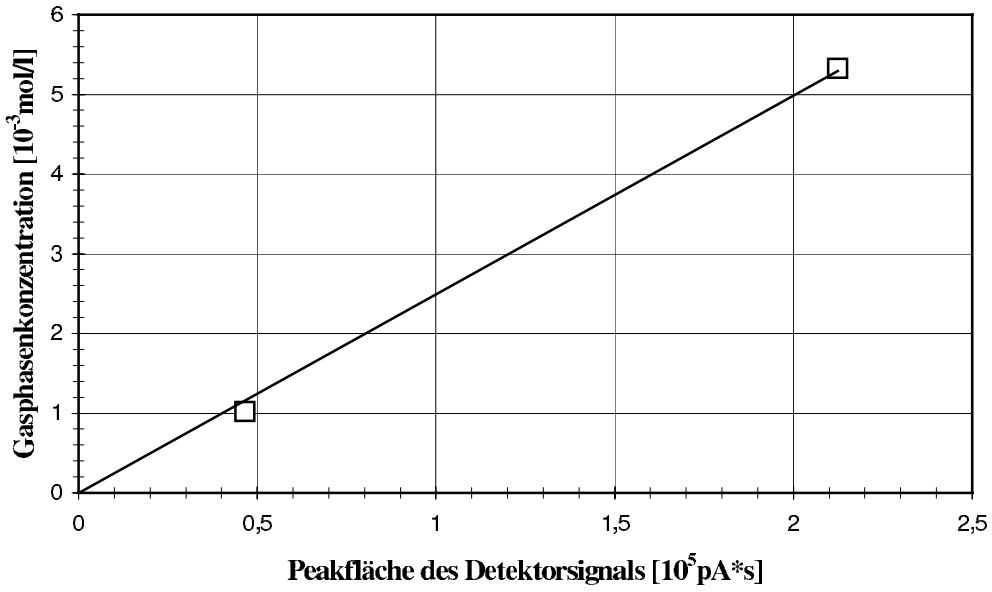

Abb. 3.3: Kalibrierfunktion

Wie die Kalibrierung in Abb. 3.3 zeigt, ist das Detektorsignal bzw. dessen Peakfläche A_{Peak} [pA*s] weit über den in der Studienarbeit verwendeten Bereich an zugegebenen p-Xylol linear. Somit ist die Annahme, dass das Detektorsignal proportional der Menge an VOC ist gerechtfertigt. Die Kalibrierfunktion ergibt sich mittels linearer Regression der Messpunkte zu

$$c_g = 2{,}49 \cdot 10^{-8} A_{Peak} \qquad \textbf{Gl. 3.7}$$

$$R^2 = 0{,}998$$

Es wurden zum Vergleich Messungen der Gasphasenkonzentration bei unterschiedlicher zugegebener Menge an p-Xylol durchgeführt. Sie wurden wie in Kapitel 3.2 beschrieben mit der entwickelten Messmethode bei 40°C durchgeführt.

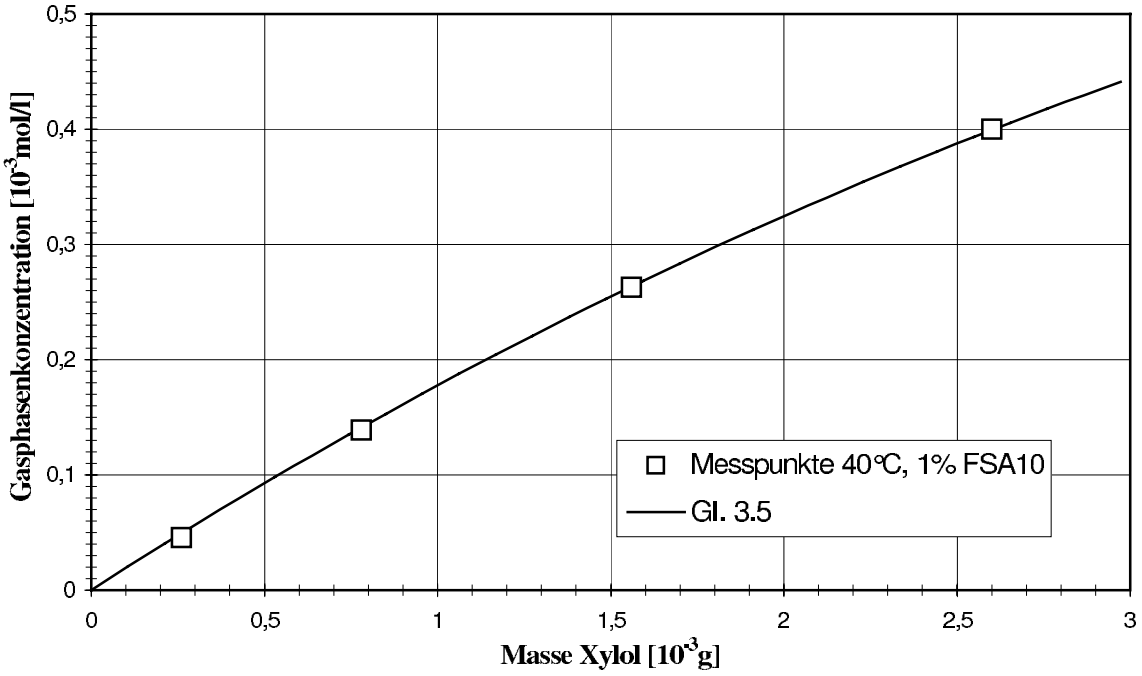

Abb. 3.4: Vergleich der Messpunkte mit Gl. 3.5

Es wurden zu 2ml 1% FSA10-Lösung (c=10,08 g/l) unterschiedliche Mengen an p-Xylol von 0,26 mg bis 2,6 mg. Das in der Studienarbeit kleinste verwendete Flüssigkeitsvolumen wurde verwendet, da hier eine Abweichung von den Annahmen am ehesten eintritt, aufgrund der höchsten p-Xylol-Konzentration in der Lösung. Ferner deckt der gewählte Bereich der p-Xylol-Zugabe, die in der Studienarbeit verwendete Zugabe von ≈1 mg p-Xylol.

Ein Messpunkt in Abb. 3.4 stellt den Mittelwert aus drei Einzelmessungen mit der gleichen p-Xylol Menge dar. Die Gasphasenkonzentration wurde mit der Kalibrierfunktion Gl. 3.7 berechnet und die Messpunkte in Abb. 3.4 eingetragen.

In Gl. 3.5 werden Werte für H_{cc} und K benötigt. Sie wurden aus anderen Messung unter gleichen Bedingungen, d.h. 40°C und 1% Lutensol FSA10-Lösung, ermittelt (s. Kapitel 4.1 und Kapitel 4.2). Es ergibt sich für H_{cc}=0,41 und K=339 l/mol. Gl. 3.5 ist ebenfalls in Abb. 3.4 eingezeichnet.

Wie zu erkennen ist, stimmt der Verlauf der Messpunkte sehr gut mit dem der Gl. 3.5 überein. Hieraus ergibt sich, dass in dem in der Studienarbeit verwendeten Bereich der p-Xylol Zugabe, das Gesetz von Henry gültig ist, sowie dass das Verteilungsgleichgewicht zwischen mizellarer Pseudophase und extramizellarer Phase bei einer Tensidkonzentration von 10 g/l linear mit der p-Xylol Menge ist. Es wird diesem Falle somit auch $c_m << S_m$ erfüllt sein.

Um nun direkt zu überprüfen, ob die Annahme $c_m << S_m$ gerechtfertigt ist, wurde mit Gl. 3.5 c_g berechnet. Um hieraus c_m zu bestimmen, wurde aus dem Gesetz von Henry

$$c_g = H_{cc}\, c_{ex} \qquad \textbf{Gl. 3.8}$$

und dem Verteilungsgleichgewicht zwischen mizellarer Pseudophase und extramizellarer Phase

$$x_m = K\, c_{ex} = \frac{c_m}{c_m + S_m} \qquad \textbf{Gl. 3.9}$$

folgender Zusammenhang zwischen der Gasphasenkonzentration an p-Xylol c_g und der Konzentration an p-Xylol in der mizellaren Pseudophase c_m hergeleitet

$$\boxed{c_m = \frac{K\, S_m\, c_g}{H_{cc} - K\, c_g}} \qquad \textbf{Gl. 3.10}$$

Für die Zugabe von 1 mg p-Xylol ergibt sich nach Gl. 3.5 bei T=30°C mit V_l=2 ml, H_{cc}=0,306, K=433 l/mol und $S_m=14\cdot10^{-3}$ mol/l (entspricht einer gesamten Tensidkonzentration von 10 g/l) für die Gasphasenkonzentration an p-Xylol $c_g=0{,}13\cdot10^{-3}$ mol/l. Die verwendeten Werte sollen das Extrem wiederspiegeln, wenn sich am meisten p-Xylol in der mizellaren Pseudophase befindet. Hieraus ergibt sich nach Gl. 3.10 ein Wert für $c_m=3\cdot10^{-3}$ mol/l. Da nun $c_m=3\cdot10^{-3}$ mol/l $<< S_m=14\cdot10^{-3}$ mol/l gilt, ist die angenommene Näherung $c_m << S_m$ für Tensidkonzentrationen ≥ 10 g/l gerechtfertigt.

Im weiteren Verlauf der Studienarbeit wurden auch Tensidkonzentrationen < 10 g/l vermessen. Wird die Rechnung analog bei sonst gleichen Werten für Tensidkonzentrationen von 2 g/l bzw. 5 g/l durchgeführt, so ergibt sich, dass die Näherung nicht erfüllt ist. Für $S_m=2{,}8\cdot10^{-3}$ mol/l (entspricht einer gesamten Tensidkonzentration von 2 g/l) ergibt sich $c_m=1{,}5\cdot10^{-3}$ mol/l $< S_m=2{,}8\cdot10^{-3}$ mol/l. Entsprechend für $S_m=6{,}9\cdot10^{-3}$ mol/l (entspricht einer gesamten Tensidkonzentration von 5 g/l) ergibt sich $c_m=2{,}4\cdot10^{-3}$ mol/l $< S_m=6{,}9\cdot10^{-3}$ mol/l.

Es ist somit in Frage gestellt, ob der einfache lineare Ansatz für das Verteilungsgleichgewicht zwischen mizellarer Pseudophase und wässriger Phase (s. Gl. 2.8) für Tensidkonzentrationen < 10 g/l gerechtfertigt ist.

Um hiervon den Einfluss auf die Messungen abzuschätzen, werden die Messergebnisse der Gasphasenkonzentration mit den entsprechend berechneten Gasphasenkonzentrationen nach Gl. 3.5 verglichen.

Tab. 3.5: Vergleich von experimentell gemessen mit nach Gl. 3.5 berechneten Gasphasenkonzentrationen

Tensidkonzentration [g/l]	**c_g [10^{-3}mol/l]** *aus Experimenten*	**c_g [10^{-3}mol/l]** *nach Gl. 3.5*
2,08	0,247	0,253
5,12	0,185	0,184
10,08	0,136	0,131
20,04	0,087	0,085

Die in Tab. 3.5 dargestellten Gasphasenkonzentrationen aus Experimenten sind Mittelwerte für 6 Einzelmessungen bei verschiedenen Tensidkonzentrationen bei T=30°C, einer p-Xylol Menge von ≈ 1 mg und einem vorgelegten Tensidvolumen V_l=2 ml. Mit der Kalibrierfunktion Gl. 3.7 wurde aus den Peakflächen des Detektorsignals die Gasphasenkonzentration berechnet. Daneben sind die entsprechenden Gasphasenkonzentrationen nach Gl. 3.5 angegeben mit H_{cc}=0,306 und K=433 l/mol.

Es ergibt sich eine Abweichung beider Gasphasenkonzentrationen von < 4%. Somit gibt der gemessene über die Tensidkonzentrationen gemittelte Verteilungskoeffizient K die experimentellen Werte hinreichend genau wieder. Es werden die Meßergebnisse, auch wenn $c_m \ll S_m$ nicht ausreichend erfüllt ist und somit der einfache lineare Ansatz für das Verteilungsgleichgewicht fraglich ist, nicht signifikant beeinflusst.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Henry-Koeffizient von p-Xylol

Es war zur Berechnung des Verteilungsgleichgewichtes notwendig, die Henry-Konstante für p-Xylol in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur zu ermitteln.

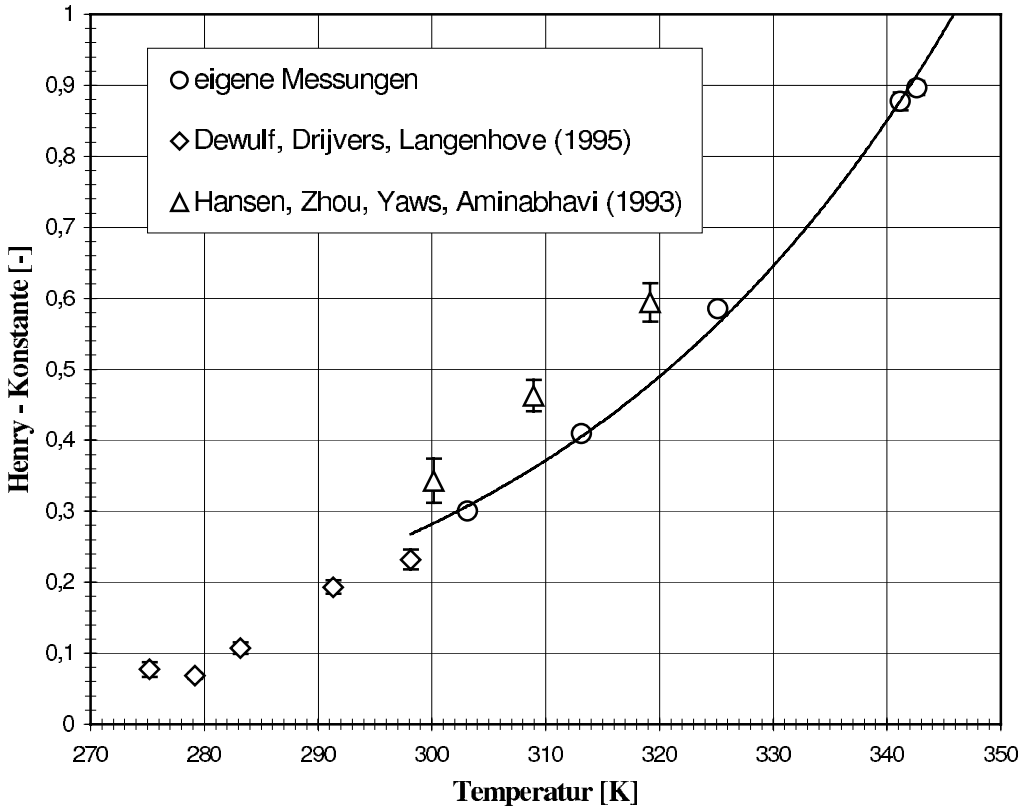

Abb. 4.1: Henry-Koeffizient von p-Xylol in Wasser und Literaturdaten

Die Henry-Konstanten errechneten sich aus den gemessen Peakflächenverhältnis nach Gl. 2.5. Sie sind in Abb. 4.1 als Funktion der Temperatur für p-Xylol in Wasser dargestellt. Ein Datenpunkt ergibt sich aus dem Mittelwert von 36 Einzelwerten. Als Fehlerbalken und Abschätzung für den Größtfehler sind die doppelten Standardabweichungen des Mittelwertes angegeben. Sollte kein Fehlerbalken zu sehen sein, so liegt er innerhalb des Symbols. Der Größtfehler liegt zwischen 1,1% und 1,7% bezogen auf den entsprechenden Messpunkt. Da der Temperaturverlauf der Henry-Konstanten der van´t Hoff Beziehung folgt, ergibt sich ein exponentieller Verlauf. Aus der Regression wurde folgende Korrelationsfunktion für den Henry-Koeffizienten erhalten

$$H_{cc} = 7{,}13 \cdot 10^{-5} \exp(0{,}0276\, T)$$
$$R^2 = 0{,}997 \qquad \textbf{Gl. 4.1}$$

Ebenfalls sind Literaturdaten in Abb. 4.1 von Dewulf, Drjiver, van Langenhove (s.[**4**]) und Hansen, Zhou, Yaws, Aminabhavi (s.[**5**]) eingezeichnet. Beide Gruppen verwendeten ebenfalls die EPICS-Methode zur Bestimmung der Henry-Konstanten. Allerdings erfolgte die Zugabe der Gasprobe in den Gaschromatographen manuell von Hand. Ihre Messwerte sind Mittelwerte aus 9 Einzelexperimenten. Als Fehlerbalken ist bei ihnen die einfache Standardabweichung des Mittelwertes angegeben.

Werden die Literaturwerte mit den eigenen Ergebnissen verglichen, so geht der Verlauf der eigenen Daten mit denen von Dewulf, Drjiver, van Langenhove konform. Die Werte von Hansen, Zhou, Yaws, Aminabhavi liegen jedoch immer über den eigenen Ergebnissen. Weiter fällt auf, dass in den Literaturquellen weitaus größere Fehler (bis zu 14%) angegeben sind. Dies kann durch die geringer Anzahl der Einzelmessungen sowie der manuellen Injektion von Hand begründet werden. Es ist jedoch im Vergleich mit den Literaturdaten eine Bestätigung der eigenen Ergebnisse und der Messmethode zu erkennen.

4.2 Extramizellarer Anteil und Verteilungskoeffizient von p-Xylol

Aus der Messung der Henry-Konstanten für p-Xylol in Wasser und Messung der scheinbaren Henry-Konstanten für p-Xylol in Tensidlösungen, konnte der extramizellare Anteil nach Gl. 2.7 bestimmt werden.

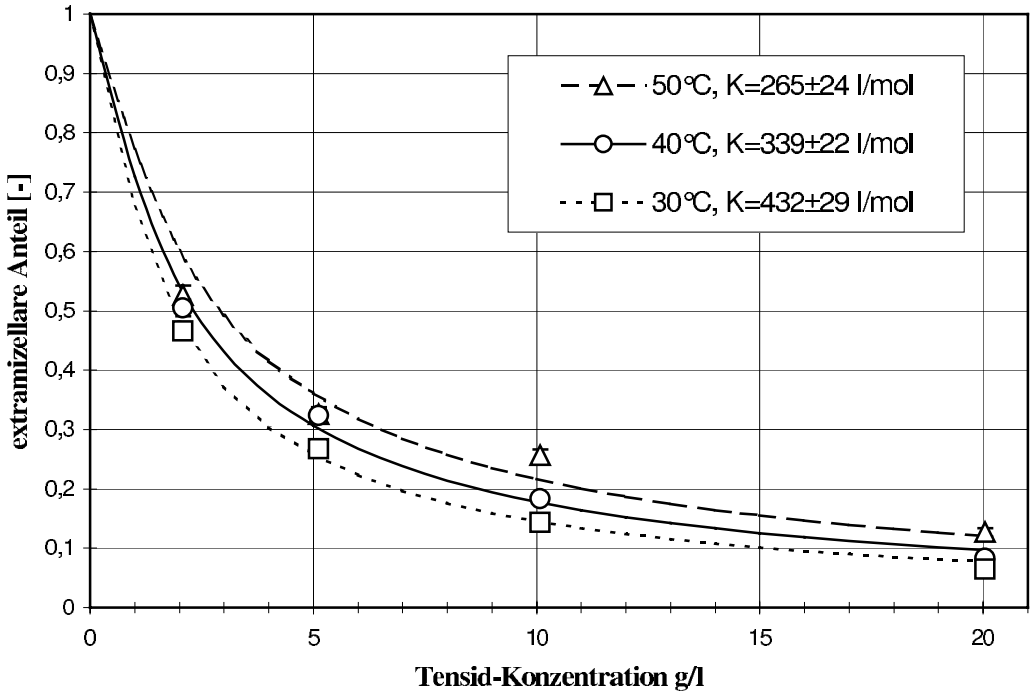

Abb. 4.2: Extramizellarer Anteil von p-Xylol in Tensid Lutensol FSA 10

In Abb. 4.2 sind die Ergebnisse des extramizellaren Anteils von p-Xylol dargestellt bei verschiedenen Tensidkonzentrationen. Da das Wasserbad nicht genau reproduzierbare Wassertemperaturen lieferte, weichen die Temperaturen der verschieden Messreihen bis zu etwa ±1°C vom gewünschten Wert ab (z.B. eingestellter Wert am Wasserbad 40°C, gemessene Wasserbadtemperatur 39,2°C). Es errechnete sich daher mit der Korrelationsfunktion Gl. 4.1 die entsprechende Henry-Konstante. Ein Messpunkt stellt den Mittelwert aus 36 Einzelwerten dar. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Größtfehlerabschätzung. Es wurde jeweils die doppelte Standardabweichung des Mittelwertes des scheinbaren Henry-Koeffizienten mit dem aufgerundeten maximalen Fehler (2%) der Henry-Konstanten aufsummiert. Sind keine Fehlerbalken zu erkennen, so liegen sie innerhalb der Markierung.

Neben dem extramizellaren Anteil stellt der Verteilungskoeffizient eine weitere Größe zur Charakterisierung des Tensids dar. Er berechnet sich direkt aus dem extramizellaren Anteil nach Gl. 2.12.

In der Legende von Abb. 4.2 sind die Verteilungsgleichgewichte von p-Xylol in Tensid Lutensol FSA 10 in Abhängigkeit der Temperatur angegeben. Mit der Annahme, dass sich die mizellare Struktur mit der Tensidkonzentration nicht ändert, sollte auch das Verteilungsgleichgewicht unabhängig davon sein (s. **[3]**). Daher sind die Verteilungskoeffizienten Mittelwerte aus den Einzelwerten bei unterschiedlicher Tensidkonzentration. der Größtfehler ist mit der einfachen Standardabweichung vom Mittelwert abgeschätzt.

Wie schon erwähnt wurde, weichen die Temperaturen der verschieden Messreihen um etwa ±1°C von der erwünschten Temperatur ab. Da das Verteilungsgleichgewicht eine Funktion der Temperatur ist, ergibt sich daher bei der Mittelung ein Fehler. Es wird geschätzt, dass der Einfluss des Temperaturunterschiedes nicht allzu ausschlaggebend ist. Zur Abschätzung diente Abb. 3.4. Wie damit zu erkennen ist, stimmt die Kurve aus Gl. 3.5 berechnet mit dem mittleren Verteilungskoeffizienten bei 40°C sehr gut mit Messwerten überein.

Es wurde mit dem gemittelten Verteilungskoeffizienten nach Umformen von Gl. 2.12 der Verlauf des extramizellaren Anteils in Abhängigkeit der Tensidkonzentration berechnet und neben den Messergebnissen in Abb. 4.2 eingezeichnet. Der Verlauf ist gegen eine Tensidkonzentration von 0 g/l extrapoliert. Da bei Tensidkonzentrationen im Bereich der kritischen mizellaren Konzentration von 0,02 g/l mit Schwankungen der mizellaren Struktur und somit mit Schwankungen des Verteilungskoeffizienten zu rechnen ist, gibt der extrapolierte Verlauf den realen Verlauf in diesem Bereich nicht wieder.

Es ist kein Vergleich mit Literaturdaten möglich, da keine Quelle gefunden wurde, welche ebenfalls das Tensid Lutensol FSA 10 und den Schadstoff p-Xylol verwendeten. Ein Ver-

gleich mit den von Vane und Giroux untersuchten Tensid-Schadstoff-Systemen (s. **[3]**) liefert jedoch die Erkenntnis, dass der prinzipielle Verlauf des extramizellaren Anteils über der Tensidkonzentration vergleichbar ist. Er flacht ebenso mit steigender Tensidkonzentration immer mehr ab. Des weiteren steigt auch der extramizellare Anteil mit zunehmender Temperatur leicht an. Abschließend ist mit Abb. 4.2 zu erkennen, dass die Tensidkonzentration einen starken, die Temperatur jedoch einen geringen Einfluss auf den extramizellaren Anteil von p-Xylol in mizellaren Lösungen hat.

5 Zusammenfassung und Beurteilung der Messmethode

Es wurde das Verteilungsgleichgewicht von p-Xylol in wässrigen Lösungen des Tensids Lutensol FSA 10 bei verschiedenen Tensidkonzentrationen und Temperaturen untersucht.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Gaschromatographen und des Headspace Autosamplers wurde die Probenvorbereitung optimiert und an die Bedürfnisse des Tensid-Schadstoff-Systems angepasst.

Anschließend musste die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante für p-Xylol in Wasser ermittelt werden. Es ergab sich folgender Zusammenhang

$$H_{cc} = 7{,}13 \cdot 10^{-5} \exp(0{,}0276 \cdot T)$$

Danach wurde der scheinbare Henry-Koeffizient für verschiedene Temperaturen und Tensidkonzentrationen bestimmt. Aus der Henry-Konstante für p-Xylol in Wasser und dem scheinbaren Henry-Koeffizienten ergab sich dann der extramizellare Anteil und als weitere Größe für das Tensid der Verteilungskoeffizient. Es wurde ein extramizellarer Anteil von p-Xylol in den Tensidlösungen von minimal 0,063 und maximal von 0,527 erreicht. Der Verteilungskoeffizient lag je nach Temperatur zwischen 265 l/mol und 433 l/mol.

Der Vorteil der verwendeten EPICS-Methode, liegt auf der Hand. Aufgrund der Proportionalität des Detektorsignal mit der Stoffmenge können anstelle der Konzentrationsverhältnisse direkt die Peakflächenverhältnisse eingesetzt werden. Es wird dadurch eine Kalibrierung des Detektors eingespart, welche weitere Fehlerquellen zur Folge hätte. Die Messung gewinnt dadurch an Aussagekraft.

Die Zugabe des p-Xylols in Form einer Methanol-Lösung erleichtert die Handhabung. Dadurch wird eine wichtige Vorraussetzung der EPICS-Methode erreicht, dass jeweils die exakt gleiche Menge an p-Xylol zugegeben wird. Ebenso ist für die Genauigkeit der Messung eine genaue Volumenzugabe ausschlaggebend. Hierfür war die Anwendung der Überhubwiederholungstechnik beim Pipetieren entscheidend. Die Probennahme durch einen Headspace Autosampler ermöglichte ebenso eine weitere Reduzierung der Fehler. Immer auftretende statistische Schwankungen bei der Probenvorbereitung sowie Probennahme und Detektion, konnten durch eine entsprechende statistische Auswertung berücksichtigt werden. Es wurden 36 Einzelwerte durch die Kombination von je 6 Proben mit 2 ml Flüssigkeitsvolumen und je 6 Proben mit 10 ml Flüssigkeit erreicht.

Somit wurde ein Größtfehler für die Henry-Konstante von <2% aus der Abschätzung mit der doppelten Standardabweichung des Mittelwerts erreicht. Der Größtfehler des extramizellaren Anteils wurde abgeschätzt aus der Summe der doppelten Standardabweichung des Mittelwer-

tes des scheinbaren Henry-Koeffizienten und dem aufgerundeten maximalen Fehler (2%) der Henry-Konstanten. Es wurde somit ein Größtfehler des extramizellaren Anteils von <6% erreicht. Der Größtfehler des Verteilungskoeffizienten von <10% wurde aus der Abschätzung mit der einfachen Standardabweichung des Mittelwertes bestimmt.

Der Vergleich mit Literaturwerten für die Henry-Konstante (s. Abb. 4.1) sowie der Vergleich des Verlaufes von Gl. 3.5 mit Messwerten (s. Abb. 3.4) bestätigen die Messergebnisse und damit die Messmethode.

Als Fazit kann gesagt werden, dass mit der entwickelten Messmethode, zusammen mit der EPICS-Methode zur Bestimmung der Henry-Konstanten, das Verteilungsgleichgewicht von p-Xylol in mizellaren Lösungen des Tensids Lutensol FSA 10 sehr gut bestimmt werden kann, wenn gilt: $c_m << S_m$.

6 Anhang

6.1 Symbolverzeichnis

H_{cc}	[-]	Henry-Konstante
H^*_{cc}	[-]	scheinbare Henry-Konstante
n	[mol]	Stoffmenge VOC
m	[g]	Masse VOC
M	[g/mol]	Molmasse VOC
V_l	[l]	Flüssigphasenvolumen
V_g	[l]	Gasphasenvolumen
c_g	[mol/l]	Gasphasenkonzentration
c_l	[mol/l]	Flüssigphasenkonzentration
c_{ex}	[mol/l]	Konzentration VOC in extramizellarer Phase
c_m	[mol/l]	Konzentration VOC in mizellarer Pseudophase
f_{ex}	[-]	extramizellare Anteil VOC
x_m	[-]	Molanteil VOC mizellare Pseudophase
S_m	[mol/l]	Konzentration Mizellen
S	[mol/l]	gesamte Tensidkonzentration
S_{cmc}	[-]	kritische mizellare Tensidkonzentration
p[bar]		Partialdruck
T	[K]	Temperatur
A,B,C	[-]	Antoine-Koeffizienten
A_{Peak}	[pA*s]	Peakfläche des Detektorsignals

6.2 Literaturverzeichnis

[1]	**Schaber, K.; Gittel, Th.**: *Aufbereitung von Extrakten aus hydraulischen In – situ – Bodensanierungsverfahren durch Pervaporation.* Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Abschlussbericht BWSD 99002
[2]	**Lincoff, A. H.; Gossett, G. M.**: *The determination of Henry's constant for volatile organics by equilibrium partitioning in closed systems.* Gas Transfer at Water Surfaces, Brutsaert, W.; Jirka (eds), G. H., p. 17-25, ISBN 90-277-1697-8
[3]	**Vane, L. M.; Giroux, E. L.**: *Henry's law constants and micellar partitioning of volatile organic compound in surfactant solutions.* J. Chem. Eng. Data 45 (2000), p. 38-47
[4]	**Dewulf, J.; Drijvers, D.; van Langenhove, H.**: *Measurment of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range.* Atmospheric Environment, Vol. 29, No. 3 (1995), p. 323-331
[5]	**Hansen, K. C.; Zhou Z.; Yaws, C. L.; Aminabhavi, T. M.**: *Determination of Henry' law constants of organic dilute aqueous solutions.* J. Chem. Eng. Data 38 (1993), p. 546-550
[6]	**Osborn; Douslin**: *Vapor – pressure relations for 15 hydrocarbons.* J. Chem. Eng. Data 19 (1974), p. 114-117
[7]	**Kosswig, K.; Stache H.**: *Die Tenside.* Karl Hanser Verlag München Wien (1993), S. 65ff

6.3 Messtabellen

Tab. 6.1: Kalibrierfunktion

Gasphasenkonzentration [10^{-3} mol/l]	Peakfläche des Detektorsignals [10^{5} pA*s]
1,024	0,47
5,325	2,12

Tab. 6.2: Vergleich der Messpunkte mit Gl. 3.5

Gasphasenkonzentration [10^{-3} mol/l]	Masse p-Xylol [10^{-3} g]
0,045	0,26
0,139	0,78
0,263	1,56
0,400	2,60

Tab. 6.3: Verlauf der Peakfläche des Detektorsignals

	Peakfläche des Detektorsignals [pA*s]	Verweilzeit [min]
70°C 2ml Reinstwasser 1 mg p-Xylol	14023±8,1%	10
	13455±6,6%	30
	12860±11,5%	60
	11251±39,4%	120
40°C 10 ml 1% Lutensol FSA 10 3 mg p-Xylol	5053±5,2%	10
	7339±0,1%	30
	7703±8,2%	60
	7598±3,9%	120

Tab. 6.4: Henry-Koeffizient von p-Xylol in Wasser und Literaturdaten

	Henry-Koeffizient [-]	Temperatur [K]
Dewulf, Drijvers, Langenhove (1995)	0,077±14%	275,15
	0,068±6,1%	279,15
	0,107±7,5%	283,15
	0,193±4,9%	291,35
	0,232±6,1%	298,15
Hansen, Zhou, Yaws, Aminabhavi (1993)	0,343±9,06%	300,15
	0,463±4,86%	308,95
	0,594±4,57%	319,15
eigene Messungen	0,301±1,5%	303,15
	0,409±1,4%	313,15
	0,585±1,3%	325,15
	0,877±1,4%	341,15
	0,896±1,1%	342,65

Tab. 6.5: Extramizellarer Anteil von p-Xylol in Tensid Lutensol FSA 10

Temperatur [°C]	Extramizellarer Anteil [-]	Tensid-Konzentration [g/l]
49,2	0,527±3,1%	2,08
50,0	0,326±3,6%	5,12
50,6	0,256±4%	10,08
49,0	0,127±5,7%	20,04
39,1	0,505±2,7%	2,08
39,1	0,324±4%	5,12
40,5	0,183±4,1%	10,08
39,1	0,083±5%	20,04
30	0,466±2,9%	2,08
30	0,268±3%	5,12
30	0,143±4%	10,08
30	0,065±4,7%	20,04

6.4 Methoden

Methode Headspace Autosampler HP 7694

Bezeichnung am Gerät	Wert
OVEN	$T_{Wasserbad}$
LOOP	$T_{Wasserbad}$+5°C
TR. LINE	$T_{Wasserbad}$+10°C
GC CYCLE TIME	3min
VIAL EQ. TIME	0min
PRESSURIZ. TIME	0,5min
LOOP FILL TIME	0,05min
LOOP EQ. TIME	0,5min
INJECT TIME	1min
FIRST VIAL	1
LAST VIAL	1
SHAKE	2
CARR. PRESS.	~22 PSI
VIAL PRESS	~14 PSI

Methode Gaschromatograph HP 6890 GC Series

OVEN

Initial temp: 120°C

Ramps: off

Run time: 2,5min

FRONT INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Split

Initial temp: 140°C

Pressure: 15,05 PSI

Split ratio: 2:1

Split flow: 5,2 ml/min

Total flow: 10,3 ml/min

Gas saver: off

Gas type: Helium

COLUMN 1

Capillary Column

Model number:	HP 19091N-113
	HP-INNOWAX Polyethylene Glycol
Max temperature:	260°C
Nominal length:	30 m
Nominal diameter:	320 µm
Nominal film thickness:	0,25 µm
Mode:	constant flow
Initial flow:	2,6 ml/min
Nominal init pressure:	15,06 PSI
Average velocity:	45 cm/s

FRONT DETEKTOR (FID)

Temperature:	240°C
Hydrogen flow:	40 ml/min
Air flow:	400 ml/min
Mode:	constant makeup flow
Makeup flow:	40 ml/min
Makeup gas type:	Nitrogen

DETECTOR DEFAULT INTEGRATION EVENT TABLE

EVENT	VALUE	TIME
Initial Slope Sensitivity	1,381	Initial
Initial Peak Width	0,018	Initial
Initial Area Reject	1,000	Initial
Initial Height Reject	0,023	Initial
Initial Shoulders	off	Initial