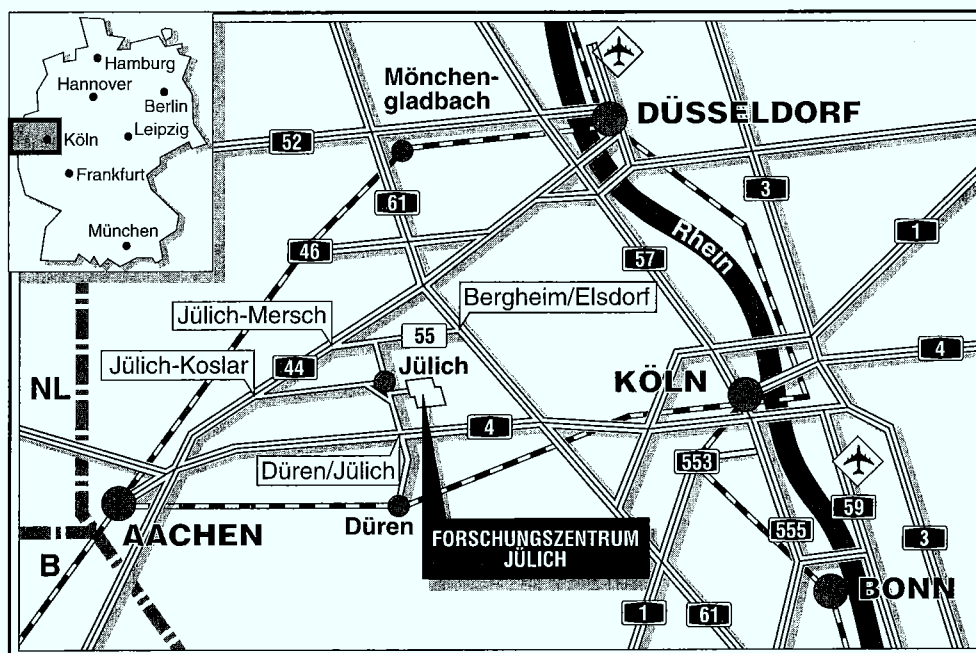


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Modelluntersuchungen zum Transport
polyzyklischer aromatischer Kohlen-
wasserstoffe in Böden unter dem Einfluß
grenzflächenaktiver Medien**

Lutz Peschke



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3189

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-3189

D 16 (Universität Heidelberg)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

**Modelluntersuchungen zum Transport
polyzyklischer aromatischer Kohlen-
wasserstoffe in Böden unter dem Einfluß
grenzflächenaktiver Medien**

Lutz Peschke

Gliederung

1. Einleitung.....	1
2. Die Verwendung von Mikroemulsionen als grenzflächenaktives Medium	4
2.1. Theoretische Aspekte.....	4
2.2. Auswahl eines geeigneten Mikroemulsionsystem.....	10
2.3. Experimentelles.....	11
2.4 Ergebnisse und Diskussion.....	12
3. Eigenschaften polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihre Analytik aus Mikroemulsionsextrakten mit Hilfe der Gaschromatographie.....	16
3.1. Einführung.....	16
3.1.1. Problem der PAH-Analytik aus Umweltproben.....	18
3.1.1.1. Extraktion.....	18
3.1.1.2. Clean-up.....	19
3.1.1.3. Prinzip der chromatographischen Trennung.....	19
3.1.2. Das Clean-up nach Reisinger.....	23
3.1.3. Probleme beim Clean-up aus wasserhaltigen Proben.....	23
3.2. Experimentelles.....	24
3.2.1. Extraktion von Bodenproben mit Toluol	28
3.2.2. Extraktion von Bodenproben mit verschiedenen Mikroemulsionssystemen.....	28
3.2.3. Optimierung des Clean-up.....	30
3.3. Ergebnisse und Diskussion.....	33
4. Kinetische Untersuchungen zur Extraktion von PAHs aus Böden mit Hilfe von Mikroemulsionen im Batch-Modus.....	35
4.1. Theoretische Aspekte	35
4.2. Experimentelles.....	39
4.3. Ergebnisse und Diskussion.....	40

5. Modelluntersuchungen zur Diffusivität von PAHs in Mikroemulsionen.....	43
5.1. Das grundlegende Prinzip der Diffusion.....	43
5.2. Taylor'sche Dispersionsmethode.....	47
5.3. Experimenteller Versuchsaufbau zur Bestimmung von Diffusionskonstanten mittels der Taylor'schen Dispersionsmethode.....	50
5.4. Korrekturabschätzung	52
5.5. Experimentelles.....	54
5.6. Ergebnisse und Diskussion.....	57
6. Modelluntersuchungen zum Transport von PAHs durch Bodensäulen.....	61
6.1. Transportverhalten von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch Bodensäulen.....	61
6.1.1. Theoretische Aspekte.....	61
6.1.1.1. Denkansätze.....	61
6.1.1.2. Betrachtung des LDF-Massentransferkoeffizienten k und Gleichgewichts- konstanten K	66
6.1.1.3. BET-Messung.....	68
6.1.1.4. Bestimmung des Volumens der mobilen Phase in einer gepackten Säule.....	74
6.1.1.5. Pyknometische Bestimmung der Dichte eines Festkörpers.....	75
6.1.2. Experimentelles.....	77
6.1.2.1. BET-Messungen.....	77
6.1.2.2. Bestimmung des Volumens der mobilen Phase in einer gepackten Säule.....	77
6.1.2.3. Bestimmung der Dichte der eingesetzten Modellböden.....	79
6.1.2.4. Experimenteller Aufbau.....	79
6.1.2.5. Experimentelle Durchführung.....	80
6.2. Extraktion von PAH-haltigen Bodensäulen mit Mikroemulsionen.....	82
6.2.1. Einführung.....	82
6.2.2. Experimentelles.....	84
6.3. Ergebnisse und Diskussion.....	85
7. Zusammenfassung.....	90
8. Literatur.....	92
9. Symbole.....	95
10. Anhang.....	98

Zu guter Letzt...

*Auf das Leben kommt es an - auf den Vorgang
des Entdeckens, diesen ewigen und
unablässigen Vorgang, nicht auf die
Entdeckung selbst.*

Virginia Woolf (Nacht und Tag)

1. Einleitung

Seit dem letzten Jahrzehnt ist das Bewußtsein für die Reinhaltung der Lebensräume stark gewachsen. Mit der Empfehlung: "Die Beachtung der Grenzen des Wissens und der daraus ableitbaren Vorsorgekriterien erfordert die Fortentwicklung und Überprüfung bestehenden Wissens. Die notwendige Ergänzung zu den Vorsorgekriterien ist deshalb die Verpflichtung zur Verbesserung des Erkenntnisstandes..." ging 1994 die Enquete-Kommission "Schutz des Menschen und der Umwelt" des Deutschen Bundestages in ihrem Abschlußbericht [1] an die Öffentlichkeit und dokumentiert damit den Forschungsbedarf auf dem Gebiet der Umweltwissenschaft. Dazu zählen sowohl Aspekte zur Vermeidung weiterer Umweltverschmutzungen als auch das Bestreben, bereits kontaminierte Systeme zu reinigen.

Wegen der krebserregenden Eigenschaft einiger Vertreter stellen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) eine wichtige Schadstoffklasse dar. PAHs entstehen vor allem durch unvollständig ablaufende Verbrennungsprozesse und bei der Verarbeitung fossiler Brennstoffe. Sie finden sich daher in Böden in der Nähe von Kokereien, Raffineriegeländen, aber auch von stark frequentierten Straßen wieder. 1985 wurden durch PKW mit Otto-Motoren ca. 5 bis 7 t PAHs emittiert, was 20 % der gesamten PAH-Emission des Jahres ausmachte [2]. Böden, die über Luftemissionen kontaminiert wurden, werden aus Kostengründen jedoch nur in seltenen Fällen saniert.

Dagegen sind Sanierungsmaßnahmen im Falle von Böden, die durch industrielle Einwirkungen kontaminiert wurden, aufgrund zum Teil beträchtlicher PAH-Gehalte unumgänglich. Bevorzugt werden *in situ*-Verfahren eingesetzt, da in diesem Falle ein kostenaufwendiges Abtragen der Böden vermieden werden kann. Als besonders problematisch erweisen sich dabei feinkörnige und humusreiche Böden, da wegen der größeren Oberfläche PAHs verstärkt adsorbiert werden. PAHs sind jedoch aufgrund ihrer Hydrophobie sehr schwer löslich. Im Rahmen einer Sanierungsmaßnahme muß somit entweder die Löslichkeit der PAHs erhöht oder ihre selektive Zerstörung vorgenommen werden, so daß ein Zugriff auf physikalisch-chemische und biologische Methoden möglich wird.

Der mikrobiologische Abbau erfolgt mit Hilfe von Enzymen, meistens vom Typ Monooxygenase oder Dioxygenase. Häufig sind jedoch einige Jahre nötig, um die Konzentration der Schadstoffe unter die gesetzten Grenzwerte zu senken [3].

Ein Verfahren, welches bei DEGUSSA praktische Anwendung findet, ist die *in situ*-Sanierung mit Wasserstoffperoxid. Grundlage des Verfahrens ist der Zerfall von Wasserstoffperoxid in Wasser zu feinstverteiltem Sauerstoff, welcher die PAHs oxidativ zersetzt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Zerstörung der natürlichen organischen Bestandteile des Bodens, die eine aufwendige Renaturierungsmaßnahme erfordert. Sowohl der biologische als auch chemische Abbau der PAHs verläuft jedoch nur in sandigen Böden vollständig. PAH-belastete Böden mit

beträchtlichem Feinkornanteil (Partikel $< 63 \mu\text{m}$) können nach dem gegenwärtigen Stand nicht *in situ* gereinigt werden. Sie müssen ausgekoffert und am Ort (*on site*) oder in einem Bodensanierungszentrum (*off site*) behandelt werden. Für Böden mit weniger als 30% Feinkornanteil können Bodenwaschverfahren eingesetzt werden, bei dem jedoch eine noch kontaminierte Feinkornfraktion anfällt, die deponiert oder thermisch behandelt werden muß. Verbrennung oder Pyrolyse kommen auch für komplette Böden infrage und sind für Böden mit mehr als 30% Feinkornanteil gegenwärtig die einzige Alternative zur Verbrennung. Auch bei diesen Verfahren werden die lebensnotwendigen organischen und teilweise auch mineralischen Bestandteile zerstört.

Ein schonenderes Verfahren stellt das von der Züblin AG verwendete dar. Bei diesem wird der Feinkornanteil mittels biologisch abbaubarer Tenside gereinigt. Die Reinigungsleistung ist jedoch unvollständig, was unter anderem auf die begrenzte Löslichkeit der PAHs in Tensidlösungen zurückzuführen ist. Es gilt daher, die Solubilisationskapazität dieser Lösung zu steigern.

Das Institut für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrum Jülich hat in seinem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben die Dekontamination von PAH-belasteten Böden mit Tensiden aufgegriffen. Prinzip ist, daß Tenside durch ihre Fähigkeit zur Mizellbildung mit Verbindungen, die in Abwesenheit der Tenside in Wasser schwerlöslich sind, eine thermodynamisch stabile, isotrope Lösung bilden. In Gegenwart solcher Lösungen ändert sich infolge dessen das Adsorptionsverhalten der PAHs an Böden.

Die Solubilisationskapazität hängt im wesentlichen von der Größe des Solubilisats, sowie von Größe und Struktur der Mizellen ab. Es ließ sich zeigen, daß sich die Solubilisationskapazität in Gegenwart einer Ölkomponekte erheblich steigern läßt [4]. Aus diesem Grund wird seit einigen Jahren die Anwendung von Mikroemulsionen als Sanierungsmittel untersucht.

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene Mischungen aus Öl, Tensid und Wasser. Sie trennen sich im Gegensatz zu Emulsionen bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur niemals in eine Öl- und eine Wasserphase auf. Hingegen kann in Mikroemulsionen bei Verwendung nichtionischer Tenside bereits durch geringe Temperaturerniedrigung die Abscheidung einer Ölphase aus der Mischung induziert werden. Diese Eigenschaft einerseits und die hohe Solubilisationskapazität andererseits legen die Möglichkeit nahe, Mikroemulsionen als Elutionsmittel zur Sanierung PAH-kontaminierter Böden zu verwenden. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaften der PAHs reichern diese sich nach Temperaturerniedrigung in der Ölphase an, während das Tensid in der wäßrigen Phase verbleibt. Auf diese Weise läßt sich die schadstoffhaltige Phase von der tensidhaltigen teilweise abtrennen. Das teure Tensid läßt sich zumindest zum größten Teil dem folgenden Extraktionsprozeß wieder zuführen, während die Ölphase auf geeignete Weise entsorgt werden kann. [5]

Voraussetzung für die Verwendung von Mikroemulsionen als Extraktionsmittel ist es, zu vermeiden, daß durch die Sanierung neue Kontaminanten in den Boden eingetragen werden. Aus diesem Grund laufen verstärkte Anstrengungen, Mikroemulsionen mit biologisch abbaubaren Tensiden und pflanzlichen Ölen zu erschließen, die eine mikrobielle Nachbehandlung des Bodens zulassen. Kürzlich konnte in einem System aus Wasser, Rapsölmethylester und Tensid ein Dreiphasengebiet identifiziert und das Phasenverhalten erfaßt werden [6]. Da eine Mikroemulsion dieser Art jedoch zu Beginn dieser Arbeit nicht existierte, mußte zunächst für grundlegende physikalisch-chemische Untersuchungen zur Abschätzung der Extraktionseigenschaft auf bekannte, gut charakterisierte Mikroemulsionen mit mineralischen Ölen zurückgegriffen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Transportvorgänge von PAHs in Böden untersucht. Mit diesen Untersuchungen sollte die Frage geklärt werden, ob grenzflächenaktive Medien, insbesondere Mikroemulsionen, für *in situ*-Verfahren eingesetzt werden können.

Zunächst mußte ein Dreikomponentensystem aus mineralischem Öl, Wasser und Tensid erschlossen werden, welches im Bereich der Raumtemperatur einphasig stabil ist. Der Temperaturbereich des Einphasengebiet sollte bei nicht zu hohem Tensidgehalt groß genug sein.

Voraussetzung für die Untersuchung des Transports ist, daß die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe analytisch aus grenzflächenaktiven Medien erfaßt werden können. Während die Analytik von Pyren in Mikroemulsionen und Tensidlösungen keine Probleme bereitet, da der Gehalt UV-derivativspektroskopisch bestimmt werden kann, ist eine komplexe PAH-Analyse ausgewählter Lösungen für mehrere Leitsubstanzen schwierig. Deshalb wurde zunächst ein Verfahren zur Analytik der PAHs aus wasserhaltigen Extrakten mit Hilfe der Gaschromatographie ausgearbeitet.

Grundlage zur Beschreibung des Transports einer Substanz durch eine Säule ist die Advektions-Dispersions-Gleichung. Diese ist für Gase umfassend untersucht worden. Für Flüssigkeiten jedoch sind die Kenntnisse noch unzureichend, da die Diffusionskonstanten gelöster Stoffe und Sorptionsgeschwindigkeiten über Größenordnungen variieren können. Aus dieser Gleichung läßt sich die van Deemter-Gleichung ableiten, in der das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens aus sorptionskinetischen Größen und aus der Diffusion berechnet wird. Adsorptions- und Desorptiongeschwindigkeitskonstanten sollten aus Batch-Versuchen ermittelt werden. Die Diffusion von PAHs in grenzflächenaktiven Medien sollte untersucht werden. Das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens aus der van Deemter-Gleichung wird aus der Retentionszeit und Varianz eines chromatographischen Peaks ermittelt. Zur Ermittlung dieser Größen wurden Untersuchungen zum Transport von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch Bodensäulen unterschiedlicher Porositäten durchgeführt.

des Prismas aufgeblättert darstellen lassen. Abb. 2.1 zeigt ein mögliches Diagramm, bei dem A Wasser, B die Ölkomponekte und C die nichtionische Tensidkomponente darstellen soll. Das Diagramm A-B dokumentiert das bekannte Phänomen, daß Öl und Wasser praktisch bei keiner Temperatur nennenswert miteinander mischbar sind. Das B-C-Diagramm zeigt eine untere Mischungslücke, d.h. oberhalb des kritischen Punktes cp_{α} und der dazugehörigen Temperatur

T_α sind Öl und nichtionische Tenside praktisch vollständig mischbar. Das A-C-Diagramm zeigt eine obere Mischungslücke, d.h. unterhalb des kritischen Punktes cp_β sind Wasser und Tensid vollständig mischbar. Betrachtet man nun das Phasenprisma, so zeigt sich, daß neben einer Öl- und einer Wasserphase eine dritte Phase, die Mikroemulsionsphase, immer dann existieren kann, wenn T_α größer ist als T_β . Mikroemulsionsphasen können jedoch auch existieren, wenn T_β größer ist als T_α , die beiden Temperaturen müssen jedoch nahe beieinander liegen. Jede dieser Mischungslücken setzen sich in das Phasenprisma hinein fort. Aus diesem Phasenverhalten resultiert ein Dreiphasenbereich innerhalb eines Temperaturbereiches ΔT , welcher in Abb. 2.2 dargestellt ist. 1ϕ , 2ϕ und 3ϕ symbolisieren hierbei den Einphasen-, Zweiphasen- bzw. Dreiphasenbereich.

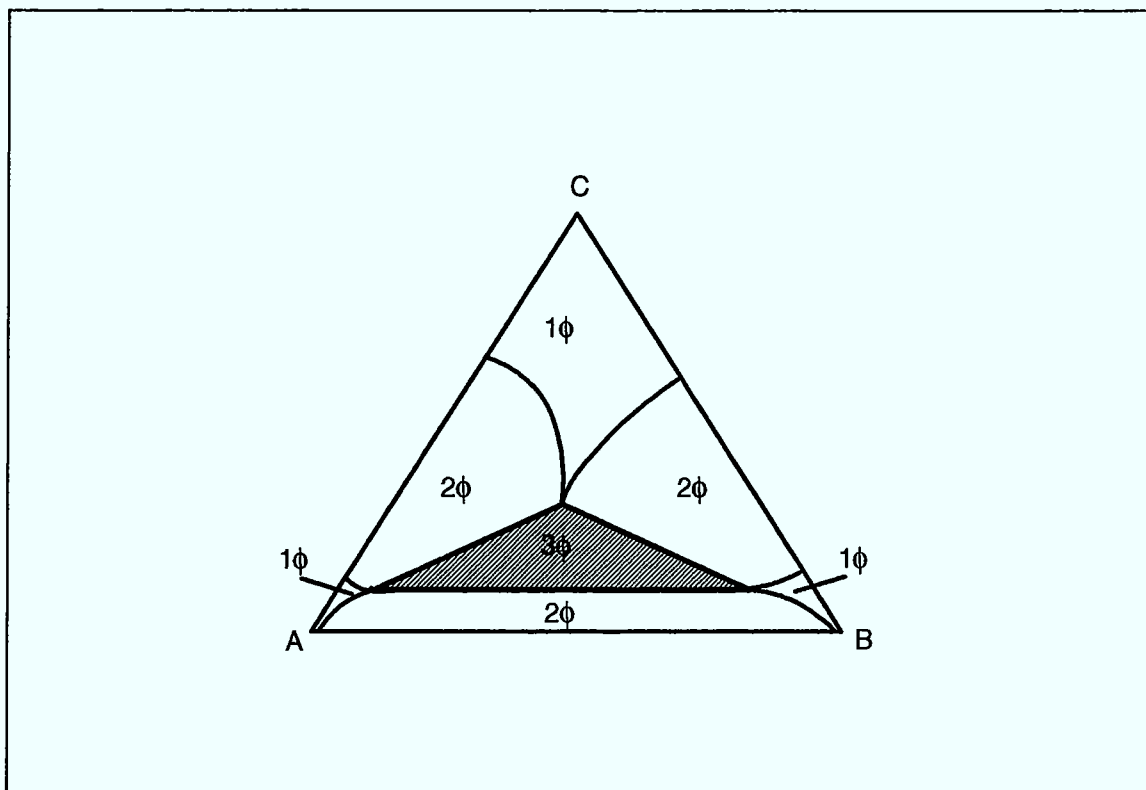


Abb. 2.2: Entstehen eines Dreiphasenbereichs aus dem Phasenverhalten der drei binären Mischungen [7]

Im folgenden soll nun auf die Entstehung des Dreiphasengebietes näher eingegangen werden. Um dieses besser zu verstehen, wird nun das Phasenprisma zu Hilfe herangezogen. Zunächst werden nur Fälle betrachtet, bei denen es in der ternären Mischung A+B+C zu 2-Phasengebieten kommt. Dieses ist in Abb. 2.3 dargestellt. Bei T_2 haben weder A+C noch B+C eine binäre Mischungslücke. Die Konoden sind weitgehend parallel zur Basislinie A-B, und der

kritische Punkt fällt bei Projektion auf diese Basislinie ungefähr in die Mitte von A und B. Erhöht man T_2 in Richtung T_β , wandert der kritische Punkt in Richtung der Basislinie A-C und geht in den kritischen Punkt der Mischungslücke von A+C bei T_β über. Bei Temperaturemniedrigung in Richtung T_α geschieht dies umgekehrt. Eine Projektion des Temperaturverlaufs des kritischen Punktes auf die A-B-T-Fläche ist in Abb. 2.4 gezeigt.

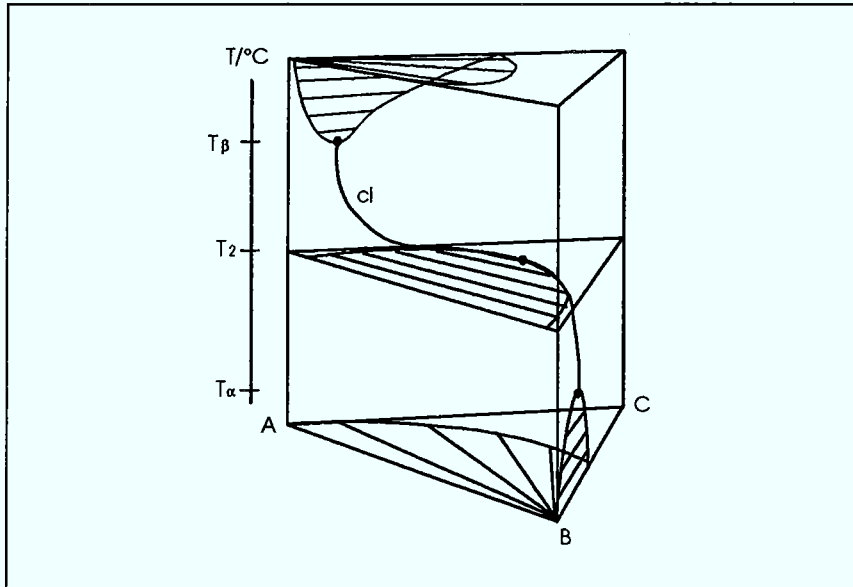


Abb. 2.3: Verlauf der kritischen Linie cl innerhalb des Phasenprismas [7]

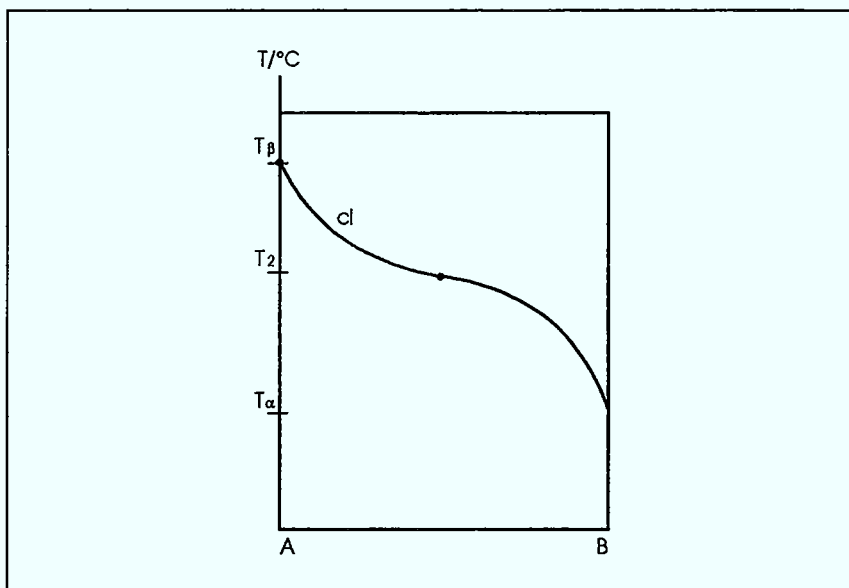


Abb.2.4: Verlauf der kritischen Linie, dargestellt als Projektion in der A-B-T-Ebene [7]

Zu einem 3-Phasengebiet kann es kommen, wenn $T_\alpha > T_\beta$ wird. In diesem Fall wird der kontinuierliche Verlauf der kritischen Linie unterbrochen, und man erhält zwei Linien mit den Endpunkten cep_α und cep_β bei T_α und T_β . Betrachtet man in diesem Fall einige isotherme Schnittflächen bei einer Temperatur zwischen T_u und T_l , so erkennt man Dreiphasengebiete, welche umgeben sind von Zweiphasengebieten. Die Lage dieses Dreiecks ist temperaturabhängig, wie in Abb. 2.5 zu sehen.

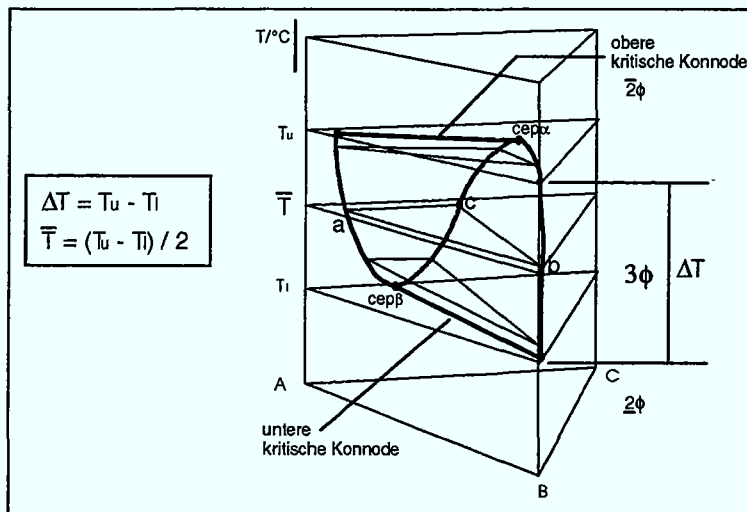


Abb. 2.5: Existenzbereich des Dreiphasenkörpers im Phasenprisma [7]

So wandert die tensidreiche Ecke des Dreiecks, in dem drei Phasen nebeneinander mit maximalem Tensidgehalt existieren können, mit zunehmender Temperatur in das öltreiche Gebiet, was durch die Linie c angedeutet ist. Die Konsequenz davon ist, daß solch ein Gemisch bei Temperaturerhöhung und -erniedrigung in zwei Phasen aufspaltet. Es zeigt sich, daß beim Abkühlen unterhalb T_l die wäßrige Phase tensidreicher ist, während sich beim Erhitzen oberhalb T_u das Tensid in der Ölphase anreichert. Die kritischen Endpunkte cep der kritischen Linien cl_α und cl_β mit den dazugehörigen oberen und unteren Temperaturen T_u und T_l dokumentieren die Grenzen, in denen drei Phasen nebeneinander existieren. Oberhalb von T_l spaltet sich die wasserreiche Phase mit der kritischen Zusammensetzung cp_β unter Ausbildung einer dritten tensidreichen Phase auf. Unterhalb von T_u wiederum zerfällt die öltreiche Phase in eine obere Ölphase und eine tensidreiche Mittelphase. In der Regel ist die Information, die ein Phasenprisma bezüglich des Phasenverhaltens liefert, zu detailliert. Teilinformationen reichen in den meisten Fällen aus. So ist z.B. das Phasenverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Tensidgehalt bei konstantem Wasser-Öl-Verhältnis oftmals von großem Interesse. Hierzu denke man sich einen Schnitt durch das Phasenprisma von der C-T-Kante bis hin zur A-B-T-

Ebene. Die Schnittfläche liefert uns in diesem Fall das gewünschte Diagramm. Das Verhältnis Öl-Wasser wird üblicherweise durch den Massenanteil des Öls in der binären Öl-Wasser-Mischung α ausgedrückt. Es gilt somit

$$\alpha = \frac{B}{A+B} \quad (2.1)$$

Der Tensidgehalt wird häufig mit dem Massenbruch γ angegeben und ist definiert als

$$\gamma = \frac{C}{A+B+C} \quad (2.2)$$

Hier symbolisieren die Buchstaben A,B,C die Massen der Komponenten. Ein Schnitt durch den Dreiphasenkörper ergibt im $T(\gamma)$ -Diagramm Phasengrenzen zum Dreiphasengebiet in Form eines Fisches und wird in der Literatur auch häufig als solcher bezeichnet [9] (Abb. 2.6).

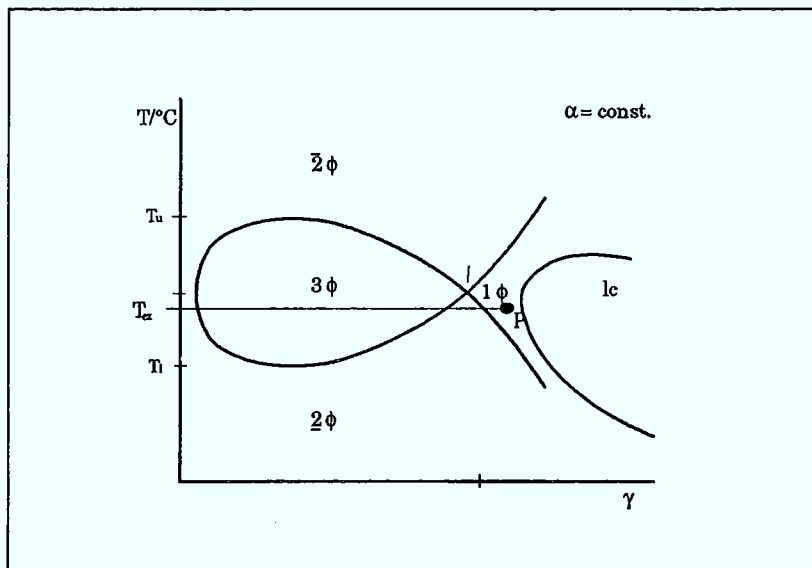


Abb. 2.6: $T(\gamma)$ -Diagramm, erhalten durch einen Schnitt von der C-T-Kante zur A-B-T-Ebene eines Phasenprismas [7]

Der Rumpf des Fisches beschreibt den Existenzbereich des Dreiphasengebietes und der Schwanz das Einphasengebiet. Der Punkt P liegt im Einphasengebiet. Häufig treten je nach Wahl der Tensidkomponente eine flüssigkristalline Phase (lc) im Bereich hoher Tensidkonzentrationen auf. In diesem Diagramm lassen sich T_u und T_i ablesen. Wie schon

erwähnt, reichern sich nichtionische Tenside oberhalb von T_u in der Ölphase an und unterhalb von T_l in der Wasserphase, was mit den Symbolen $\bar{2}\phi$ und $\underline{2}\phi$ gekennzeichnet wird. Der Punkt $\tilde{X}$ liefert die minimale Masse an Tensid ($\tilde{\gamma}$), die benötigt wird, um eine homogene Mischung mit Wasser und Öl herstellen zu können. Anders gesagt findet an Punkt $\tilde{X}$ mit der dazugehörigen Temperatur $\tilde{T}$ mit zunehmendem Tensidgehalts der Übergang vom Dreiphasen- ins Einphasengebiet statt. Die Lage dieses sog. Knotenpunktes im $T(\gamma)$ -Diagramm hängt von der Struktur des Öl und des Tensids ab. Betrachtet man das System aus den Komponenten Wasser-n-Alkan (B_k)-Alkylpolyethoxylat (C_mE_n), wobei k und m die Anzahl der Kohlenstoffatome und n die Anzahl der Ethylenoxid-Gruppen sein soll, so zeigt sich, daß $\tilde{T}$ mit zunehmendem k und n steigt und mit zunehmendem m sinkt. Abb. 2.7 zeigt die allgemeine Summenformel eines Alkylpolyethoxylats.

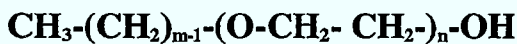


Abb. 2.7: Allgemeine Summenformel des Tensides Alkylpolyethoxylat

Diese Fische mit waagerechter Lage erhält man immer dann, wenn die eingesetzten Komponenten rein sind. Dieses ist im Falle von Wasser und der Ölkomponenten leicht verifizierbar. Tenside jedoch lassen sich kostengünstig nur in technischer Qualität einsetzen. Außerdem gehen die Bestrebungen, wie schon erwähnt, dahin, pflanzliche Produkte einzusetzen, so daß in diesen Fällen immer ein Fisch in Schräglage erhalten wird. Diese enthalten meist alkoholische Verunreinigungen, die die Lage des Fisches schon in geringen Mengen beeinflussen. Kurzkettige Alkohole sind in Wasser gut löslich und erhöht damit die Tensidlöslichkeit in der wäßrigen Phase. Dieses hat den gleichen Effekt wie die Erniedrigung von m , so daß $\tilde{T}$ steigt. Mittel- und langkettige Alkohole sind dagegen besser in der Ölphase löslich und erhöhen dadurch die Tensidlöslichkeit in der Ölphase, was im Phasenverhalten die gleiche Wirkung hat wie die Erniedrigung von k : $\tilde{T}$ sinkt. Außerdem besitzt der Fisch bei Zugabe von mittel- und langkettigen Alkoholen im Diagramm eine Schräglage mit Kopf nach oben. Von Interesse ist auch der Einfluß von lyotropen Salzen auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen. Da lyotrope Salze praktisch vollkommen unlöslich sind in der Ölphase, braucht man lediglich den Einfluß auf die A-C-Mischungslücke zu betrachten. Lyotrope Salze erniedrigen die Löslichkeit von Tensiden in wäßriger Lösung. Als Folge davon sinkt T_p und mit

ihm $\tilde{T}$. Zusätzlich ist bei höheren Tensidgehalten das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen häufig zu beobachten.

2.2. Auswahl eines geeigneten Modell-Mikroemulsionssystems

Um Mikroemulsionen als Extraktionsmittel *in situ* einsetzen zu können, sind, abgesehen von den toxikologischen Anforderungen, die bereits in Kapitel 1 beschrieben wurden, hohe Anforderungen in physikalisch-chemischer Hinsicht zu erfüllen. Zum einen muß der Temperaturbereich, in dem eine Mikroemulsion stabil ist, ausreichend groß sein. Auf den ersten Blick wäre das, wie in Abb. 2.6 zu sehen ist, bei hohen Tensidgehalten leicht zu bewerkstelligen. Häufig treten jedoch bei höheren Tensidgehalten flüssigkristalline Phasen (lc) auf, die einen Übergang vom Einphasen- in das Zweiphasengebiet durch Temperaturerniedrigung verhindern. Nicht zuletzt ist aufgrund des hohen Kostenfaktors des Tensids ein Minimum des Tensidgehaltes wünschenswert. Man muß jedoch berücksichtigen, daß bei der Extraktion von Bodenproben mit Mikroemulsionen ein nicht vernachlässigbarer Anteil an Tensiden am Boden adsorbiert, so daß der Tensidgehalt so hoch gewählt werden muß, daß die Mikroemulsion nach durchgeführter Extraktion nicht in zwei bzw. drei Phasen zerfällt. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen wäre eine Extraktion mit einer Mikroemulsion der Zusammensetzung P bei einer Temperatur T_{ex} (Abb. 2.6) sinnvoll.

Die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen tritt in den meisten Fällen bei Einsatz von technischen Tensiden auf. Sie würde jedoch bei Verwendung von Alkylphenolpolyethoxylaten (s. Abb. 2.8) weitgehend verhindert werden. Deren toxische Abbauprodukte lassen jedoch eine Anwendung zur Bodensanierung nicht zu.

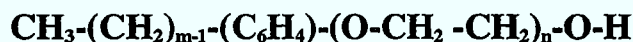


Abb. 2.8 Allgemeine Summenformel eines Alkylphenolpolyethoxylat

Obwohl Mikroemulsionen mit Alkylpolyethoxylaten zur Flüssigkristallbildung neigen, wurde im System Wasser/Alkan/Marlipal 24/40 eine geeignete Mikroemulsion gesucht. Marlipal 24/40 (Hüls, Marl) ist ein Alkylpolyethoxylat mit einer $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ Alkylkettenverteilung und vier Ethoxygruppen.

C_mE_n als Tensidkomponente haben folgende Vorteile:

1. Da C_mE_n lediglich aus einer Alkylgruppe und Ethoxygruppen aufgebaut sind, besitzen C_mE_n im Gegensatz zu Igepal CA520 (Octylphenolpentaethoxylat) keine UV-Absorptionsfähigkeit, so daß C_mE_n bei der spektroskopischen Analyse der PAHs nicht störend wirken.
2. Mit C_mE_n lassen sich Mikroemulsionssysteme erzeugen, die bei einem Tensidgehalt von 16% ihr Einphasengebiet unterhalb 30°C haben. Diese Bedingungen sind zwar im Vergleich zu natürlichen Gegebenheiten in Böden immer noch zu hoch; von den bekannten Mikroemulsionssystemen mit bekannten Komponenten zeigen sie jedoch die niedrigsten Temperaturbereiche, in denen sie noch stabil sind.

2.3. Experimentelles

Es wurden Phasendiagramme von Systemen mit den Ölkomponenten iso-Octan (Fluka, Neu-Ulm), n-Heptan (Fluka, Neu-Ulm) und n-Pentan (Merck, Darmstadt) untersucht. Ölkomponenten mit höheren Kohlenstoffzahlen sind insofern wünschenswert, als sie aufgrund des geringeren Dampfdrucks aus Mikroemulsionen nicht so schnell entweichen und so die Zusammensetzung leichter konstant zu halten ist.

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens wurden Experimente wie folgt durchgeführt:

Wasser und die jeweilige Ölkomponente wurden im Verhältnis 1:1 zusammen mit Tensidmengen zwischen 5% und 16% in verschraubbaren Reagenzgläsern, deren Verschlußkappe mit einer Teflondichtung ausgestattet war, zusammengegeben und in einem Kryostaten in Temperaturbereichen zwischen 10°C und 50°C gelagert. Nach drei bis vier Stunden wurden bei den einzelnen Temperaturniveaus das Phasenverhalten betrachtet. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Dichten der isotropen Öl-, Mikroemulsions- und Wasserphase ließen sich die drei Phasen leicht voneinander unterscheiden. Flüssigkristalline Phasen lassen sich von isotropen Phasen mit bloßem Auge schlecht unterscheiden. Zur sicheren Unterscheidung wurden die Phasen zwischen zwei Polarisationsfiltern, deren optische Achse senkrecht zu einander angeordnet waren, betrachtet. Aufgrund ihrer Anisotropie drehen Flüssigkristalle die Polarisationssebene von Licht um einen bestimmten Winkel, so daß sie

zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern hell erscheinen. Isotrope Phasen bleiben hingegen dunkel. Auf diese Weise konnten die einzelnen Phasen und deren Anzahl in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Die genauen Einwaagen und Temperaturbedingungen sind in Tab. A2.1 bis A2.4 im Anhang zusammengefaßt.

2.4. Ergebnisse und Diskussion

In den Abb. 2.9-2.11 sind graphisch die $T(\gamma)$ -Diagramme der Systeme Wasser/iso-Octan(1:1)/Marlipal 24/40, Wasser/n-Heptan(1:1)/Marlipal 24/40 und Wasser/n-Pentan(1:1)/Marlipal 24/40 dargestellt. Bei allen untersuchten Systemen ist das Öl-Wasser-Verhältnis 1:1, α ist somit 0,5.

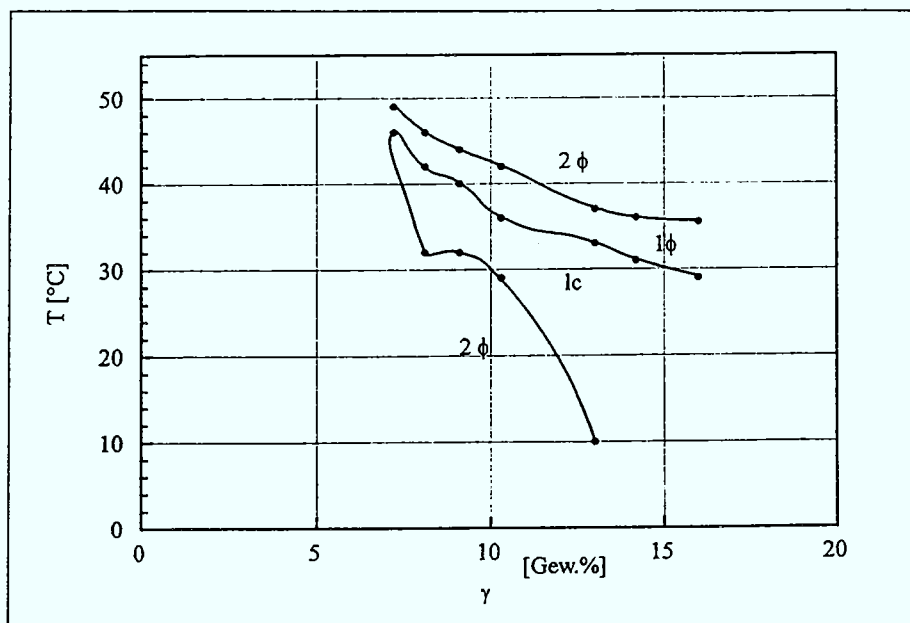


Abb. 2.9: Temperaturabhängiges Phasenverhalten des Systems Wasser/iso-Octan/Marlipal 24/40 ($\alpha = 50\%$)

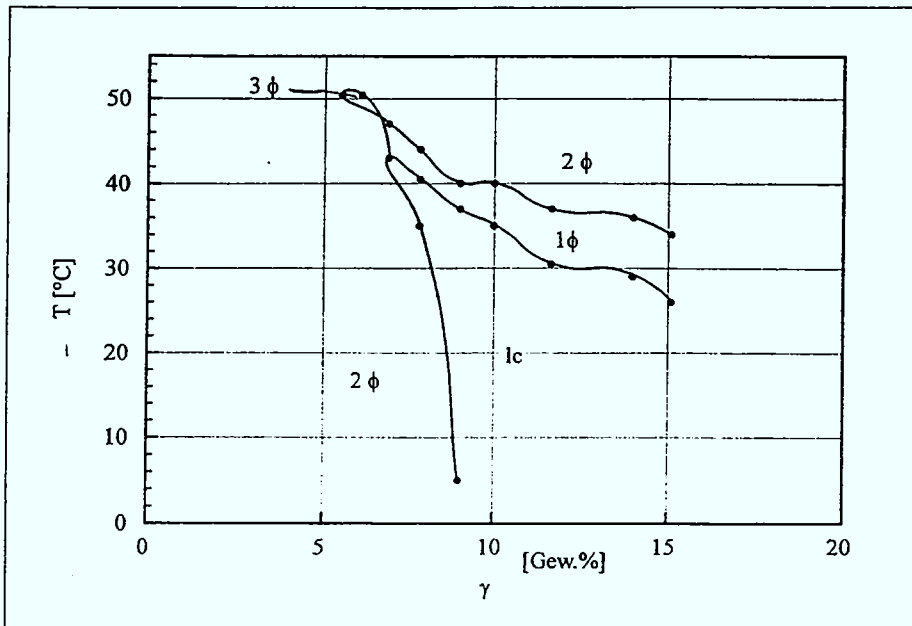


Abb. 2.10: Temperaturabhängiges Phasenverhalten des Systems Wasser/n-Heptan/Marlipal 24/40 ($\alpha=50\%$)

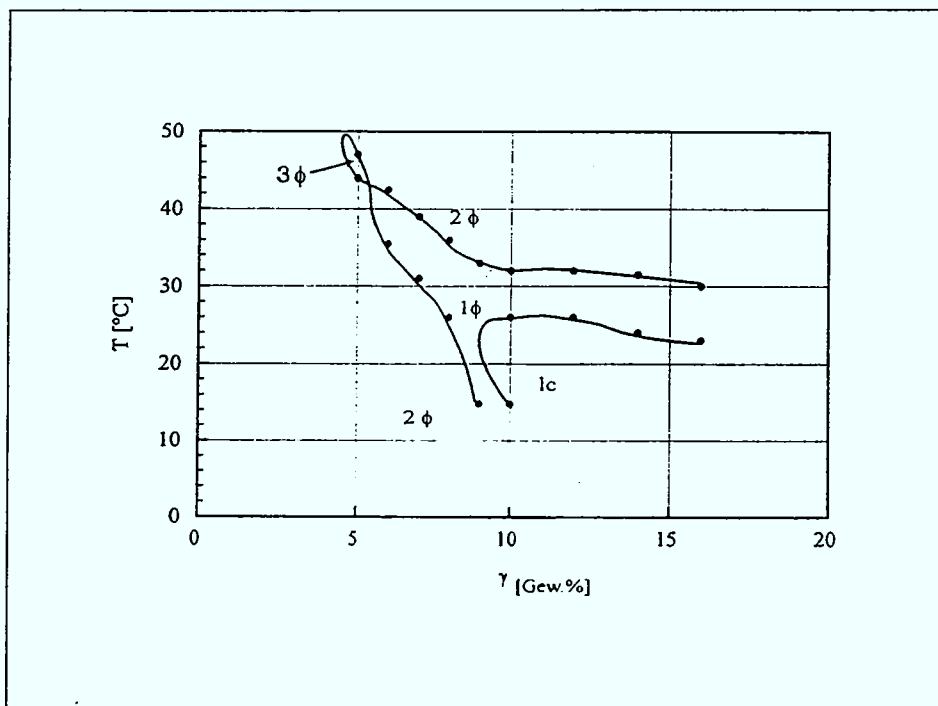


Abb. 2.11: Temperaturabhängiges Phasenverhalten des Systems Wasser/n-Pentan/Marlipal 24/40 ($\alpha=50\%$)

Hierbei zeigt sich, daß die Fische aufgrund des Einsatzes eines technischen Tensids eine erhebliche Schräglage besitzen. Der eigentliche 3-Phasenbereich des Fisches ist teilweise sehr klein. Bei den Systemen mit iso-Octan als Öl-Komponente lagen bei 16% Tensidgehalt die

Temperaturbereiche, bei denen die Mikroemulsion stabil ist, so hoch, daß auf das vollständige Erfassen des Phasenverhaltens verzichtet wurde und die Messungen bei 47°C bzw. 50°C abgebrochen wurde. Anhand des Systems mit n-Pentan als Ölkomponekte wurden zusätzlich untersucht, inwiefern Calciumchlorid einen nennenswerten Einfluß auf die Lage des Fisches hat. Hierzu wurden 30 g/l Calciumchlorid-Lösung als wäßrige Komponente eingesetzt und wiederum das Phasenverhalten beim CaCl_2 -Lösung/n-Pentan-Verhältnis von 1:1 betrachtet. Die genauen Einwaagen sind tabellarisch im Anhang (Tab. A2.4) dargestellt. Erwartungsgemäß sinkt $\bar{T}$ und damit die Lage des Fisches. Die Schräglage des Fisches jedoch ändert sich nicht nennenswert (s.Abb. 2.12).

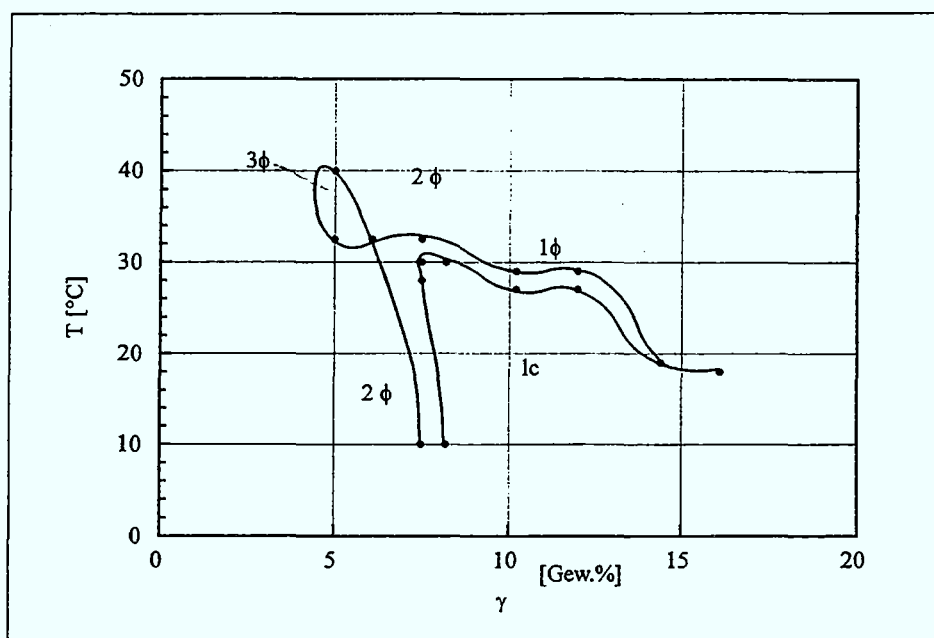


Abb. 2.12: Temperaturabhängiges Phasenverhalten des Systems CaCl_2 -Lsg./n-Pentan/Marlipal 24/40 ($\alpha = 50\%$)

Für die physikalisch-chemischen Untersuchungen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, wurde die Mikroemulsion mit dem System Wasser(42%)/n-Pentan(42%)/Marlipal 24/40 (16%) gewählt. Aus diesem Grunde wurde das Phasendiagramm in diesem System näher untersucht. Bei diesen Untersuchungen trat eine Besonderheit auf. Als zur Herstellung der Mikroemulsion eine frische Charge der Fa. Hüls eingesetzt wurde, zeigte sich ein abweichendes Phasenverhalten. Die Lage des Fisches verschob sich um ca. 5°C nach unten. Während die Mikroemulsion mit o.g. Zusammensetzung bei der Verwendung der gealterten

Charge zwischen 24°C und 28°C stabil war (s. Abb. 2.11), hatte die bikontinuierliche Mikroemulsion bei Verwendung der neuen Charge einen Stabilitätsbereich von 19°C bis 23°C, wie aus dem Phasendiagramm in Abb. 2.13 hervorgeht. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in einer altersbedingten Zusammensetzung des technischen Tensids, eventuell ist ein unterschiedlicher Alkoholgehalt dafür verantwortlich. Diese Vermutung ließ sich jedoch analytisch nicht nachweisen, da der Alkoholgehalt insgesamt zu gering war.

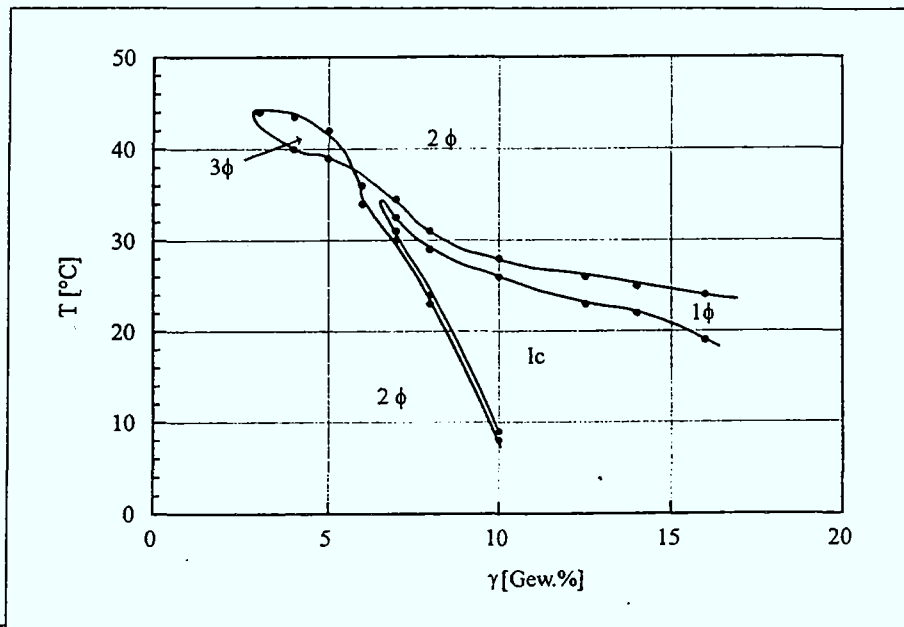


Abb. 2.13: Temperaturabhängiges Phasenverhalten des Systems Wasser/n-Pentan/Marlipal 24/40 ($\alpha = 50\%$) mit frischer Tensid-Charge

3. Eigenschaften polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihre Analytik aus Mikroemulsionsextrakten mit Hilfe der Gaschromatographie

3.1. Einführung

Für die Entstehung von PAHs bei einer thermischen Zersetzung von organischem Material gibt es mindestens zwei verschiedene Mechanismen. Auf der einen Seite entstehen PAHs bei der unvollständigen Verbrennung bzw. Pyrolyse; sie ist somit überwiegend auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Bei der unvollständigen Verbrennung treten in Mikrobereichen Sauerstoffmangel und damit Pyrolysebedingungen auf. Auf der anderen Seite entstehen PAHs beim sog. Inkohlungsprozeß, wie er bei der Erdölbildung oder Kohleentstehung abläuft. Hierbei bilden sich die PAHs aus vorgebildeten Strukturen.

Betrachtet man die Pyrolyse als abgetrennten Vorgang, so läßt sich ein Zusammenhang zwischen Temperatur, Materialart, PAH-Menge und PAH-Profil, als die relative Menge der verschiedenen PAHs untereinander, erkennen. PAH-Gemische, die bei niedrigen Temperaturen (200°C) in Millionen von Jahren in Erdölen entstanden sind, unterscheiden sich von denen, die auf pyrolytischem Wege gebildet wurden. Man kann in beiden Fällen anhand des PAH-Profiles die unterschiedliche Herkunft erkennen. Grundlegende Untersuchungen hierzu wurden von Grimmer [9,10] durchgeführt.

Bei der unvollständigen Verbrennung oder Pyrolyse von organischem Material entstehen einige hundert verschiedene PAHs. Schon Ende der 60-iger Jahre waren 106 PAHs im Steinkohleteer beschrieben [11]. In anderen Matrices, wie Zigarettenrauch sind etwa 280 [12], in Kraftfahrzeugabgasen 146 [13] und in Erdölproben ca. 150 PAHs [10] aufgrund ihrer charakteristischen Massenspektren, teilweise auch UV-spektroskopisch nachgewiesen. Da eine Quantifizierung sämtlicher PAHs eher geringe Aussagekraft besitzt, abgesehen davon, daß die qualitative und quantitative Bestimmung aller individuellen PAHs praktisch nicht durchführbar ist, hat die Environmental Protection Agency (EPA) eine Auswahl von 16 Einzel-PAHs getroffen, welche einen tragfähigen Kompromiß zwischen Aussagekraft und Aufwand der Analyse darstellt. Häufig reichen auch einzelne Vertreter der PAHs zur Charakterisierung von kontaminierten Systemen aus. Die 16 EPA-PAHs sowie die verwendeten Standards und Modellsubstanzen sind im Anhang aufgelistet (Abb. A3.1).

PAH-Kontaminationen erfahren in Umweltmedien Veränderungen durch unterschiedliche

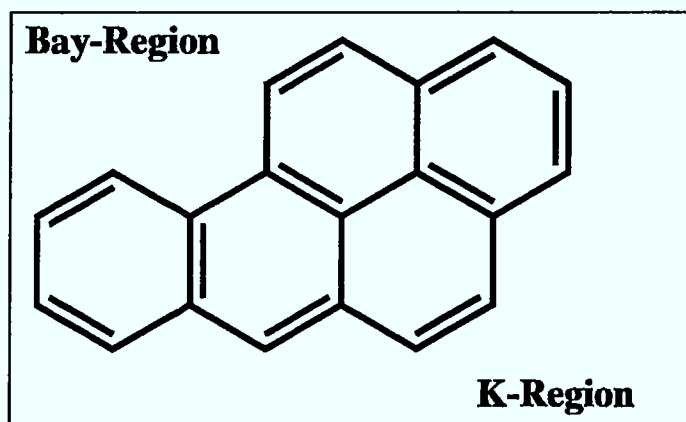


Abb. 3.1: K-Region und Bay-Region eines PAHs am Beispiel von Benzo(a)pyren

Prozesse. Die Verbleibdauer von Schadstoffen in Umweltmedien wie Luft, Wasser und Boden wird üblicherweise als Halbwertszeit angegeben und hängt von den Abbaumechanismen und anderen physikalischen Vorgängen, wie z.B. Verflüchtigen und Auswaschen aus Böden, ab. Die Halbwertszeiten verschiedener PAHs in Böden weichen voneinander zum Teil beträchtlich ab [14]. Für Naphthalen wurden z.B. 140 Tage und für Indeno(1,2,3-cd)pyren 7000 Tage gefunden. PAHs sind generell durch geringe Dampfdrücke, geringe Wasserlöslichkeiten sowie hohe Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten charakterisiert. Aus diesen physikochemischen Daten läßt sich die Mobilität von PAHs in Böden abschätzen. Ein Transport in molekularer, nicht partikelgebundener Form ist nur bei niedermolekularen PAH, wie Naphthalen und Dreiring-PAHs relevant. Die Kanzerogenität von PAHs wurde intensiv am Beispiel von Benzo(a)pyren in Säugetierversuchen untersucht. Früher nahm man an, daß ein Ring der sog. K-Region des Moleküls angegriffen wird [15] (s. Abb. 3.1). Dem heutigen Kenntnisstand nach wird jedoch ein Ring der Bay-Region zu einem Arinepoxid oxidiert [14]. Die Oxidation geschieht durch das Enzym Cytochrom P 450, das im endoplasmatischen Retikulum der Zellen enthalten ist. Durch das Enzym Epoxid-Hydratase wird das Arinepoxid in ein trans-Dihydrodiol und anschließend wieder vom Cytochrom P 450 zum trans-Diolepoxid überführt. Dieses trans-Diolepoxid kann in vier verschiedenen Stereoisomeren vorliegen, wobei vor allem das (+)-5 Isomer eine hohe kanzerogene Aktivität zeigt. Aufgrund des elektrophilen Charakters kann es daher die nukleophilen Basen der DNA, insbesondere Guanin, angreifen.

3.1.1. Problem der PAH-Analytik aus Umweltproben

Ziel in der Umwelt-Analytik ist es, sämtliche umweltrelevanten Schadstoffe quantitativ zu erfassen. Dies ist jedoch nur möglich, wenn sich auf der einen Seite der Schadstoff im Extraktionsmittel quantitativ löst und sich auf der anderen Seite aus einer Matrix vollständig herausselektieren läßt. Dieses stellt in erster Linie Anforderungen an das Extraktionsmittel. Da kein Extraktionsmittel ein PAH-spezifisches Extraktionsverhalten aufweist und die Schadstoffe in den meisten Fällen in geringen Spuren auftreten, ist es notwendig, vor dem Analyseschritt einen Anreicherungs- und Vorreinigungsschritt, ein sog. Clean-up vorzuschalten. Würde man auf ein Clean-up verzichten, besteht die Gefahr, daß Substanzen anderer Schadstoffklassen die Analytik erschweren, wenn nicht gar unmöglich machen. Mit einem Clean-up erreicht man, daß die zu analysierende Schadstoffklasse geringstenfalls die Hauptkomponente im Extrakt, im optimalen Fall die einzige ist. Ein Clean-up-Verfahren, welches sich bei der Analytik von PAHs aus Umweltproben als geeignet erwies, wurde von Reisinger et al. [16] entwickelt und wird in Kapitel 3.1.2 näher beschrieben. Um in einem so komplexen Gemisch einzelne PAHs bestimmen zu können, sind hochauflösende Trennverfahren notwendig. In den meisten Fällen benutzt man chromatographische Methoden.

3.1.1.1. Extraktion

Das Ergebnis einer Analyse aus Bodenproben hängt maßgeblich von den Extraktionsbedingungen und speziell vom Lösungsmittel ab. Bevor PAHs und andere Komponenten analysiert werden können, müssen die Proben vorbehandelt werden, um die zu analysierende Schadstoffgruppe zu isolieren und aufzukonzentrieren. Anforderung an die Vorbehandlung ist einerseits, daß sie selektiv für alle interessierenden Komponenten ist und andererseits eine hohe Effizienz in möglichst geringer Zeit, ohne Zersetzung der Komponenten und ohne Verluste während der Aufkonzentration, hat. Viele zuverlässige Isolierungsschritte wie Soxhlet- und Ultraschallextraktion sowie Vakuumsublimationstechnik sind in der Literatur für PAHs ausführlich beschrieben und verglichen worden. Hierbei wurden Extraktionsmethoden auf unterschiedliche Proben wie Rußpartikel [17], ein Filter/Adsorbenssystem zur Bestimmung des PAH-Gehaltes in der Luft [18], auf wäßrige Proben [19] und Bodenproben [20,21] angewandt. Für die Soxhlet-Extraktion wurden Toluol

[18] ebenso wie Dichlormethan [20] und einem Methanol/Benzol-Gemisch [19,21] als effektive Extraktionsmittel erachtet.

3.1.1.2. Clean-up

Wie eingangs beschrieben, ist es notwendig, ein Extrakt aus Umweltproben einem Clean-up zu unterwerfen, um die PAH-Fraktion von den häufig zahlreichen anderen Komponenten, die die PAH-Analytik stören und verfälschen oder gar unmöglich machen würden, abzutrennen. In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zu finden, die vornehmlich auf Festphasenextraktionen mit Silicagel basieren. Unterschiedlich sind hierbei lediglich die Extraktionsmethoden. Während Lankmayr und Müller [22] die Dünnschichtchromatographie aufgrund des geringeren Lösungsmittelvolumens, das aufgewendet werden muß, vorziehen, bevorzugen Grimmer et al. [23,24] sowie Östman et al. [25] die Säulenchromatographie. Einen interessanten Aspekt zur Trennung von Alkanen und Aromaten beschreiben de Haan und de Graauw [26]. Sie arbeiteten die Möglichkeit heraus, Alkane und Aromaten aufgrund ihrer unterschiedlichen Dampfdrücke mit Hilfe von überkritischem Ethan und Kohlendioxid zu trennen. Im Gegensatz zu den o.g. Methoden entwickelten Reisinger et al. [16,27] ein Clean-up, mit dem sie PAHs und polychlorierte Biphenyle (PCB) selektiv von übrigen Verunreinigungen trennen konnten. Auf dieses Verfahren soll in Kap. 3.1.2. näher eingegangen werden.

3.1.1.3. Prinzip chromatographischer Trennung

Alle chromatographischen Trennverfahren beruhen auf sich wiederholender Verteilung der zu trennenden Substanzen zwischen zwei Phasen in kontinuierlicher Form. Diese wiederholte Verteilung der Substanz findet zwischen einer stationären und einer mobilen Phase, die sich an der stationären Phase vorbeibewegt, statt. In dem Fall, in dem die mobile Phase ein Gas ist, spricht man von Gaschromatographie. In der Flüssigkeitschromatographie dagegen verwendet man als mobile Phase eine Flüssigkeit. Die einzelnen Komponenten der zu trennenden Substanz werden an der stationären Phase entweder adsorbiert oder von ihr gelöst. Je nach den chemischen Eigenschaften der Substanzen, der stationären Phase und des Lösungsmittels ist das Löse- und Adsorptionsverhalten unterschiedlich. Infolgedessen bewegen sich die Substanzen unterschiedlich schnell durch die Säule. Dadurch treten am Ende der Trennsäule im

gewünschten Falle die Substanzen nach unterschiedlicher Zeit aus, so daß sie nacheinander qualitativ und quantitativ analysiert werden können. Ist in der Trennsäule wie bei der Kapillargaschromatographie die mobile Phase ein Gas und die stationäre eine Flüssigkeit, werden die Konzentrationen einer bestimmten Komponente in den beiden Phasen im Falle kleiner Konzentrationen nach dem Henry'schen Gesetz beschrieben. Es besagt, daß der Dampfdruck eines gelösten Stoffes von dessen Konzentration in der Lösung bzw. Mischung abhängt. Im Falle idealer Mischbarkeit, d.h. wenn die gelöste Komponente und die stationäre Phase von gleicher Substanzklasse sind, gilt das Raoult'sche Gesetz: Bei diesen Bedingungen ist der Partialdruck p_i proportional zum Molenbruch x_i .

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (3.1)$$

p_i^0 ist hierbei der Dampfdruck der reinen Komponente. Bei realen Mischungen erhält man positive bzw. negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, d.h. der Dampfdruck ist abhängig von der Aktivität einer Substanz, so daß Gleichung (3.1) noch mit einem konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten γ_i ergänzt werden muß. Bei niedrigen Konzentrationen kann man jedoch den Koeffizienten als konstant betrachten, so daß das Henry'sche Gesetz gilt.

$$p_i = K \cdot x_i \quad (3.2)$$

Für die Henry'sche Konstante K gilt $K = p_i^0 \gamma_i$ mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i in hoher Verdünnung und dem Dampfdruck des reinen Stoffes p_i^0 . Wenn K für alle Konzentrationszonen in der Säule konstant ist, so erhält man eine lineare Isotherme, und am Ende der Säule erscheint ein symmetrisches Konzentrationsprofil, d.h. ein gaußförmiger Peak. Wie weit sich K einstellt, hängt von der Strömung ab. Weicht das Verteilungsgleichgewicht von der durch Gl. (3.2) gegebenen Linearität negativ ab, erhält man eine Konzentrationsverteilung mit einem sog. „tailing“. Im umgekehrten Fall erhält man eine Konzentrationsverteilung mit einem sog. „leading“. Diese Konzentrationsverteilungen hängen stark von den Eigenschaften der stationären Phase und der zu analysierenden Substanz ab. Daraus folgt, daß man für jede Substanzklasse eine Säule mit spezifischen Eigenschaften braucht, um eine gaußförmige Konzentrationsverteilung zu erhalten. Diese vereinfacht die

quantitative Auswertung eines Chromatogramms ganz erheblich, da ein gaußförmiger Peak mit höherer Genauigkeit integrierbar ist.

Von den gaschromatographischen Methoden ist die Kapillargaschromatographie die effizienteste. Die Anforderungen an das Lösungsmittel der Probe bestehen darin, daß es leicht flüchtig sein muß und möglichst wenig Wechselwirkung mit der Trennsäule eingehen sollte. Ziel einer gaschromatographischen Analyse muß nicht unbedingt die optimale Trennung aller Komponenten einer Mischung sein. In der Regel enthalten vor allem Umweltproben Komponenten, die bei einer Analyse unberücksichtigt bleiben sollen bzw. können. Für die selektive quantitative Analyse einer Umweltprobe, beispielsweise von PAHs aus Bodenextrakten, ist eine schnelle Trennung von größerem Interesse als das Erkennen sämtlicher Komponenten einer Lösung. Hierzu muß eine Trennsäule verwendet werden, die mit Polarität und Länge eine Auftrennung der interessierenden Substanzklasse gewährleistet. Kapillarsäulen, die in der Gaschromatographie breite Anwendung finden, bestehen in der Regel aus Glas und haben eine Länge von 10 bis 200 m und einen Innendurchmesser von 0,1 bis 0,5 mm. Ihre Innenfläche ist benetzt mit einer stationären flüssigen Phase gewünschter Polarität. Der Vorteil von Kapillarsäulen gegenüber gepackten Säulen ist eine hohe Permeabilität, die eine hohe Strömungsgeschwindigkeit bei geringem Druckabfall ermöglicht und damit eine schnelle Analyse mit ausgezeichneter Trennleistung liefert. Die Strömungsgeschwindigkeit muß so eingestellt werden, daß in Trennsäulen eine möglichst hohe Auflösung von Peaks, d.h. eine hohe Trennleistung erbracht wird. Den Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Trennleistung erkannten erstmals van Deemter et al. [28]. Sie läßt sich als folgende Gleichung formulieren.

$$HETP = \frac{A_1}{u_0} + A_2 + A_3 u_0 \quad (\text{van Deemter-Gleichung}) \quad (3.3)$$

HETP ist das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens. Es kann als Maß für die Trennleistung einer Säule verwendet werden. Man teilt hierbei gedanklich die Säule in theoretische Kammern (Böden) ein, in denen die anfangs beschriebene Verteilung einer Substanz zwischen mobiler und stationärer Phase stattfindet. D.h. je mehr theoretische Böden n eine Säule der Länge L hat, oder anders gesagt, je kleiner das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens ($HETP=L/n$) ist, desto größer ist die Trennleistung. Sie hängt maßgeblich vom Säulenmaterial ab und ist substanzspezifisch.

Der Faktor A_1 in der van Deemter-Gleichung beschreibt den Einfluß der axialen molekularen Diffusion auf die Peakverbreiterung, A_2 drückt den Einfluß der Streudiffusion (Eddy-Diffusion) auf die Peakverbreiterung aus. Wie aus der van Deemter-Gleichung ersichtlich, ist dieser Term strömungsunabhängig und abhängig von der Art des Korns und der Packung in gepackten Säulen. Bei Kapillarsäulen ist $A_2=0$. A_3 nennt man auch den „Term der nicht optimalen Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes bei dynamischer Betriebsweise (endliche Geschwindigkeit des Massenübergangs)“ [29]. Die van Deemter-Gleichung $HETP = f(u_0)$ besitzt aufgrund des gegenläufigen Verhaltens von A_1 - und A_3 -Term ein Minimum, dessen zugehöriger u_0 -Wert die Strömungsgeschwindigkeit ist, bei der man die Analysen durchführt (s. Abb. 3.2), da hier die theoretische Bodenzahl maximal ist.

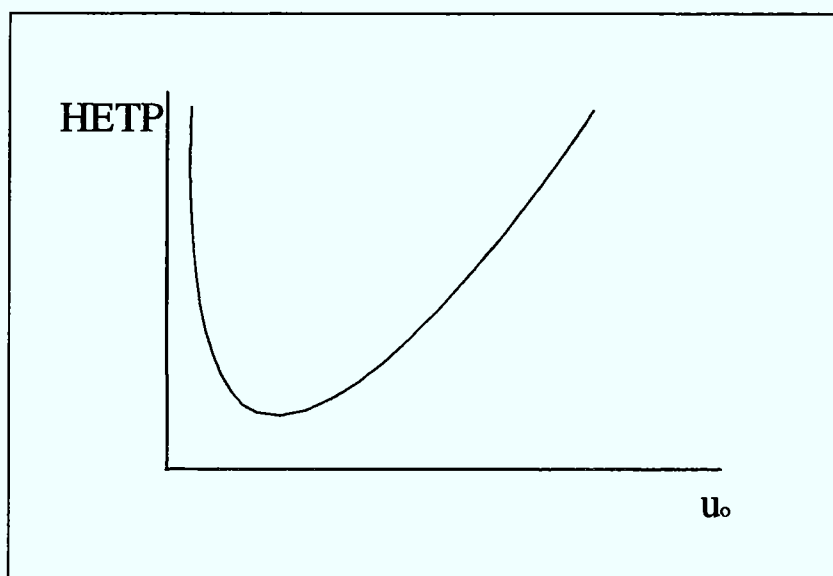


Abb. 3.2: Abhängigkeit des Höhenäquivalentes eines theoretischen Bodens von der Durchflußgeschwindigkeit u_0 gemäß der van Deemter-Gleichung

Beeinflusst wird die HETP- u_0 -Kurve durch die Menge an stationärer Flüssigkeit, Belegung und Filmdicke, Korngröße des Trägers, Durchmesser der Kapillare und Viskosität des Trägergases. Auf die van Deemter-Gleichung wird in Kapitel 5.1.1. unter dem Gesichtspunkt des Stofftransports noch einmal näher eingegangen.

Kapillarsäulen sind pro Peak nur mit sehr geringen Substanzmengen (< 1 ng) belastbar. Aus diesem Grund sind nur Detektoren geeignet, welche die Bestimmung oder den Nachweis geringer Substanzmengen bei kleinen Volumenströmen (ca. 1-3 ml/min) im Eluat gestatten. Als sehr geeignet für die PAH-Analytik hat sich der Flammenionisationsdetektor (FID) erwiesen. Beim FID wird das Eluat der Säule in eine Wasserstoffflamme geleitet, und die entstehenden

Ionisationsprodukte werden zwischen zwei Elektroden mit Hilfe einer Saugspannung gemessen. Zwischen den beiden Elektroden fließt nur dann ein nennenswerter Strom, wenn die Zahl der Ionen, die in der Flamme gebildet werden, größer ist als diejenige, die mit komponentenfreiem, reinem Trägergas gebildet wird. In der normalen Version eines FIDs werden ausschließlich kohlenstoffhaltige Verbindungen angezeigt.

Aufgrund der linearen Abhängigkeit des Gehaltes von der Peakfläche lassen sich die Verhältnisse der Menge G_i und Peakflächen F_i zweier Komponenten gleichsetzen. Es gilt:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{G_1}{G_2} \quad (3.4)$$

Wenn man den Gehalt einer Substanz kennt, beispielsweise durch Zugabe eines Standards zum Extrakt, so erhält man über die Peakintegrale des Chromatogramms den Gehalt der zu analysierenden Substanz. Hierbei ist zu beachten, daß Gleichung (3.4) nur dann uneingeschränkt gilt, wenn die Polaritäten der Standardsubstanz und der zu analysierenden Substanz nahe beieinander liegen. Ansonsten muß ein Korrekturfaktor ermittelt werden. Man beachte, daß dieser nur in erster Näherung konstruktionsunabhängig ist. Er hängt maßgeblich von Elektrodentyp und -anordnung, Einstellung und Regelung der Brennstoffströme (Wasserstoff, Luft), Belastung des Detektors, z.T. von der chemischen Struktur der Komponente und Verunreinigungen des Elektrodensystems ab.

3.1.2. Das Clean-up nach Reisinger

Wie schon erwähnt, entwickelten Reisinger et al. [16,27] ein Verfahren, mit dem aus einem Extrakt PCBs und PAHs selektiv von anderen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden konnten. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen. Eine gewisse Menge an Extrakt, je nach Gehalt an PAHs und PCBs, wurde vorsichtig unter schwachem Stickstoffstrom eingedampft und in ca. 100 µl n-Hexan aufgenommen. Diese Probe wurde auf eine Säule (Ø 10 mm) getropft, die mit 7,5 cm Silicagel 60 (mesh 70-230) und 0,5 cm Silicagel 60 (mesh >230) gepackt wurde. Nachdem die Probe vom feinkörnigen Silicagel aufgenommen wurde, wurde mit 5,5 ml n-Hexan eluiert. Die ersten 3 ml enthalten vornehmlich aliphatische Kohlenwasserstoffe. In den nachfolgenden 2,5 ml sind die PCBs enthalten, die gegebenenfalls gesammelt und analysiert

werden können. Daraufhin werden die PAHs mit 3,5 ml einer leicht polaren Mischung aus n-Hexan und Dichlormethan im Verhältnis 4:1 eluiert.

3.1.3. Probleme beim Clean-up aus wasserhaltigen Proben

Aufgrund des Einsatzes von hydrophoben Lösungsmitteln beim Reisinger-Clean-up ist dieses Verfahren auf wasserfreie Extrakte beschränkt. Im Falle eines wasserhaltigen Extraktes setzte sich während der Festphasenextraktion die Säule mit Wasser wie mit einem Pfropf zu, so daß keine Elution durch die Säule mehr möglich war. Im Falle geringerer Wassergehalte bildeten sich in den Poren der Säule kleine Wasserdomänen, die die Trennkraft der Säule drastisch beeinträchtigten.

3.2. Experimentelles

3.2.1. Extraktion von Bodenproben mit Toluol

Es sollten nun verschiedene Bodenproben mit dem Ziel untersucht werden, einen geeigneten Boden zu finden, anhand dessen die physikalisch-chemischen Untersuchungen zum Transport durchgeführt werden konnten. Drei verschiedene reale Bodenproben und zwei verschiedene Modellbodenproben sollten auf den PAH-Gehalt untersucht werden. Hierzu wurden die Bodenproben folgendem Extraktionsvorgang unterzogen. Die Extraktion wurde in einem Extraktor vom Typ Soxtec System HT 6 der Fa. Tecator durchgeführt. Bei diesem System, bestehend aus sechs Soxhletvorrichtungen mit externer Temperatursteuereinheit, lassen sich die mit Bodenproben gefüllten Extraktionshülsen durch einen Hebel in das vorgelegte siedende Extraktionsmittel tauchen (Extraktion in Phase). Auf diese Weise lassen sich die Hauptanteile an PAHs direkt aus dem Boden herauslösen, so daß lediglich die infolge des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes verbleibenden Spuren im Boden bleiben. Diese lassen sich durch das Umstellen auf die Soxhlet-Extraktion herauslösen. Hierzu wurde die Extraktionshülse mit dem Hebel aus der Extraktionslösung gezogen. Dabei werden adsorbierte Reste der PAHs durch das vom Kühler abfließende reine Lösungsmittel herausgelöst. Abb. 3.3 zeigt eine Skizze der Apparatur.

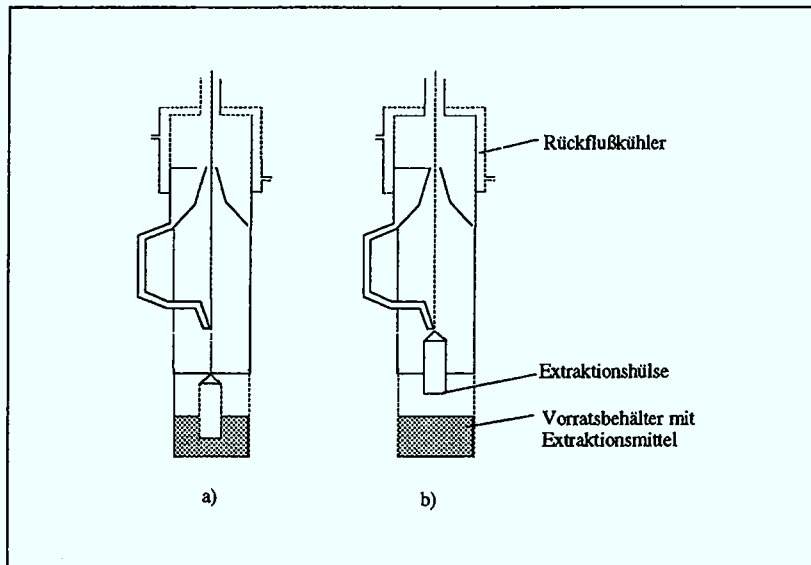


Abb.3.3: Skizze der verwendeten Extraktionsapparatur a) Extraktion in Phase b) Soxhlet-Extraktion

Insgesamt besitzt die Anlage jedoch eine Reihe von Nachteilen. Das Extraktionsmittel wird in einem Becher aus Quarzglas vorgelegt. Dieser wird auf eine Heizplatte gestellt und unter die Rückflußkühlvorrichtung gespannt. Die Heizplatte wird durch einen Silikonölkreislauf, der über die externe Temperatursteuer reguliert wird, erhitzt. Durch die Schlauchanschlüsse einerseits und die unisolierte Heizplatte andererseits kam es zu erheblichen Wärmeverlusten. Die Folge davon war, daß trotz der maximalen Ölbadtemperatur von 200°C Toluol (Sdp. 110°C) im Quarzbecher nur mit zusätzlichem Isolieraufwand gerade noch zum Sieden gebracht werden konnte.

Für die Extraktion wurden 0,5 bis 1,5 g Boden in einer Filterhülle eingewogen. Im Quarzbecher wurden 25 ml Toluol vorgelegt. Die Verwendung von Toluol als Extraktionsmittel erwies sich aus zwei Gründen als vorteilhaft. Zum einen besitzt Toluol aufgrund seiner Struktur gute Löslichkeitseigenschaften für Polyaromaten, und zum anderen lassen sich restliche Feuchtigkeitsspuren vom Boden aufgrund des Siedepunktes oberhalb von 100°C aus dem Extrakt austreiben.

Als Extraktionszeit erwiesen sich sechs Stunden als ausreichend. Dieser Zeitraum wurde unterteilt in zwei Stunden Extraktion in Phase und vier Stunden Extraktion im Soxhlet-Modus. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit der PAHs mußte Lichtausschluß gewährleistet sein. Hierzu wurden sowohl die Becher als auch die Anlage mit Aluminiumfolie sorgfältig abgedichtet. Letztere Abdichtung diente zusätzlich zur Wärmeisolierung. Nach beendeter Extraktion ließ man das Lösungsmittel abkühlen, versetzte den Extrakt mit einer adäquaten Menge an

Standard, füllte auf ein definiertes Volumen auf und unterzog einen Teil des Extraktes dem Clean-up nach Reisinger, wie in Kap. 3.1.2. beschrieben. Die PAH-Fraktion wurde dann im gelinden Stickstoffstrom eingedampft, in 50 bis 1000 µl Toluol aufgenommen und gaschromatographisch analysiert. Die Menge des Standard richtet sich nach der zu erwartenden Menge an PAHs im Extrakt. Er wurde nach der Extraktion zugesetzt, um systematische Fehler, die bei den anschließenden Vorreinigungsschritten auftreten, auszugleichen. Anders gesagt, setzt man den Standard erst unmittelbar vor der Analyse zu, erhält man generell Ergebnisse mit zu geringen Konzentrationen. Auf der anderen Seite wäre der Zusatz eines Standards unmittelbar zum zu extrahierenden Boden ebenso unsinnig, da ein Teil des Standards immer am Boden irreversibel adsorbiert, so daß man generell zu hohe Konzentrationen mißt. Der Standard wurde so gewählt, daß er in den strukturellen und physikalischen Eigenschaften den zu analysierenden PAHs glich. Als Standard dienten 1-Methylpyren, 2,2'-Binaphthyl und Indeno(1,2,3-cd)fluoranthren (Struktur s. Abb. A3.1).

Zur Analytik stand ein Gaschromatograph Carlo Erba Instruments HRGC 5300 Mega Series, ausgestattet mit einem Flammenionisationsdetektor und einem Cold-on-column-Injektor, zur Verfügung. Der GC war versehen mit einer 30 m x 0,312 mm (Innendurchmesser) fused silica Kapillarsäule (DB5, J&W Scientific, Folsam, CA, USA). Bei den Analysen hatte der Detektor eine Arbeitstemperatur von 325°C. Die Anfangstemperatur in der Säule betrug 110°C; nach 3 min wurde mit einer Temperaturrate von 5°C/min auf 210°C geheizt; nach isothermaler Laufzeit von 5 min wurde mit einer Temperaturrate von 5°C/min auf 245°C und weiter mit einer Temperaturrate von 20°C/min auf 310°C erhitzt; nach 17 min isothermaler Laufzeit war der Analysevorgang beendet. Als Trägergas diente Helium mit einem Durchfluß von 3 ml/min (105 kPa), als Brenngase für den FID wurden synthetische Luft (105 kPa) und Wasserstoff (40 kPa) eingesetzt. Das Chromatogramm wurde automatisch aufgezeichnet und mit einem Carlo Erba Mega Series Integrator integriert. Nachträgliche manuelle Integration der einzelnen Peaks war nicht möglich. Abb. 3.4 zeigt ein Beispiel für ein Gaschromatogramm mit den identifizierten PAHs und den entsprechenden Standards. Die Nomenklatur für die abgekürzten Substanznamen ist in Abb. A3.1 im Anhang wiedergegeben.

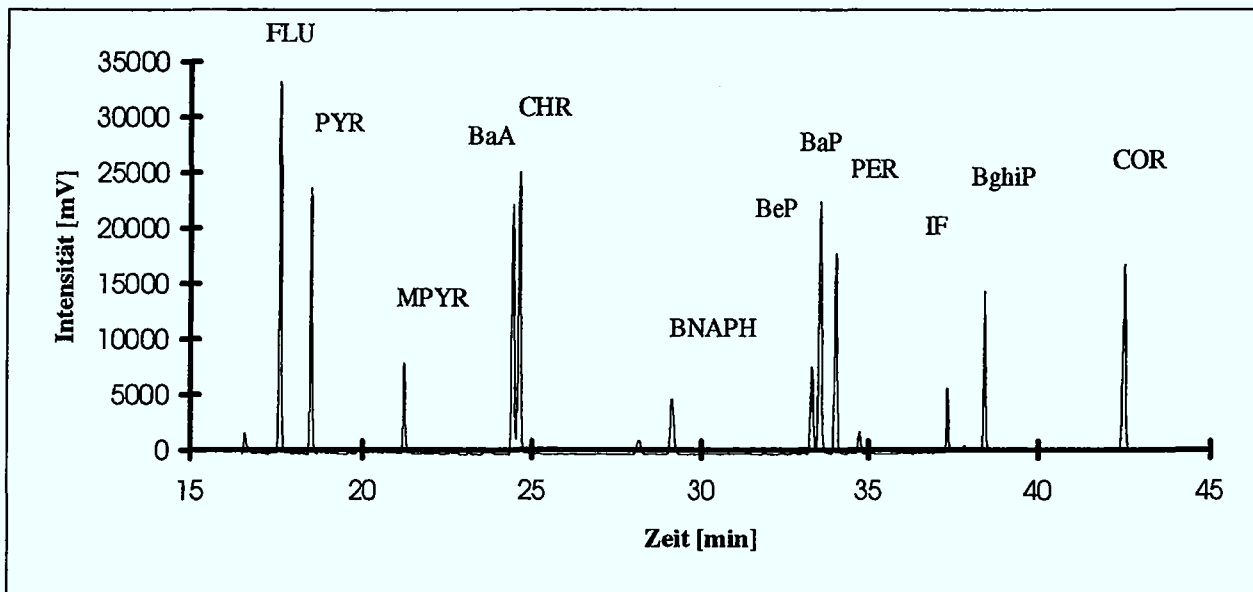


Abb.3.4: Beispiel für ein Gaschromatogramm mit den identifizierten PAHs und den zugesetzten Standards

Zunächst wurden zwei Modellböden erstellt, anhand derer zu einem späteren Zeitpunkt kinetische Untersuchungen durchgeführt werden sollten. Als Modellbodenmatrix diente Calcium-Bentonit, ein quellbares Schichtsilikat, und Kaolinit, ein nicht quellbares Schichtsilikat. Diese Matrices wurden mit Pyren auf ähnliche Weise, wie von Knopf et al. beschrieben, dotiert [30]:

5,0 mg bzw. 6,7 mg Pyren wurden in 60 ml Aceton aufgelöst. Anschließend wurden diese Lösungen zusammen mit 60 ml destilliertem Wasser auf 30,6 g Calcium-Bentonit bzw. 30,2 g Kaolinit aufgegeben. Nach 30 min Rühren wurde das Aceton/Wasser-Gemisch im schwachen Stickstoffstrom eingedampft. Das Aceton/Wasser-Gemisch wurde gewählt, um zum einen mit Wasser die Zwischenschichten des Calcium-Bentonits aufzuquellen und dem Pyren zugänglich zu machen und zum anderen durch Aceton beim Trocknen das Wasser azeotrop dem System zu entziehen. Im Falle von Kaolinit wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit dieselbe Prozedur angewendet. Diese Proben wurden nach dem Trocknen zermörsert und analysiert. Zusätzliche Analysen wurden nach drei und elf Monaten durchgeführt, um eventuelle Alterungsverluste erkennen zu können.

Als Bodenproben standen drei verschiedene Materialien zur Verfügung. Zum einen handelte es sich um einen Feinkornanteil eines Zyklonüberlaufes aus einer Bodenwaschanlage der Fa. Lurgi. Laut Analyse der Firma Lurgi ließen sich von ca. 400 Kohlenwasserstoffen ca. 106 identifizieren. Von den Polyaromaten war der Gehalt an Fluoren, Phenanthren, Fluoranthen

und Pyren am größten. Die Analysen sind in Tab. A3.1. im Anhang aufgeführt. Diese Probe war schon von einem Kollegen getrocknet und zerkleinert worden.

Die zweite Probe war ebenfalls ein Feinkornanteil eines Zyklonüberlaufs aus einer Bodenwaschanlage. Der feuchte Filterkuchen mußte zunächst einmal getrocknet werden. Hierzu wurden an drei verschiedenen Stellen Proben aus dem Eimer entnommen und bei 50°C im Luftstrom solange getrocknet, bis die Probe sich zu Pulver zerkleinern ließ und keine Gewichtsverluste durch Wasserentzug mehr zu beobachten waren.

Als drittes stand eine Bodenprobe von einem ehemaligen Standort einer Steinkohlefabrik in Herzogenrath-Kohlscheid zur Verfügung. Die grauschwarze Probe enthielt unterschiedliche Korngrößen und war mit Ziegelsteinscherben und Teerkumpen durchsetzt. Nach dem Trocknen wurde die Probe durch Sieben in vier Korngrößen aufgeteilt:

1. Fraktion Korngrößen < 400 µm
2. Fraktion Korngrößen < 900 µm
3. Fraktion Korngrößen < 3,15 mm
4. Fraktion Korngrößen > 3.15 mm

Aufgrund der sehr stark variierenden Korngrößen der vierten Fraktion wurde auf die Analyse dieser Fraktion verzichtet.

3.2.2. Extraktion von Bodenproben mit verschiedenen Mikroemulsionssystemen

Die Analyseergebnisse aus den Extrakten der Toluol-Heißextraktion wurden als 100%-Werte für die PAHs angenommen. Zum Vergleich sollten nun Extraktionen mit verschiedenen Mikroemulsionssystemen durchgeführt werden. Dazu wurden erneut die beiden o.g. Pyren dotierten Schichtsilikate und die oben erstgenannten Feinkornanteile aus dem Zyklonüberlauf einer Bodenwaschanlage verwendet. Zur Durchführung der Extraktion wurden in einem Schraubdeckelglas 15 ml Mikroemulsion auf ca. 2,5 g Bodenmaterial gegeben und in einem temperierbaren Schüttler sechs Stunden geschüttelt. Danach wurde die Suspension 15 min zentrifugiert. Als Mikroemulsion wurden drei verschiedene Systeme erprobt:

1. Wasser (42%)/iso-Octan (42%)/Igepal CA-520 (16%) bei 25°C
2. Wasser (42%)/n-Pentan (42%)/Marlipal 24/40 (16%) bei 20°C
3. Wasser (89%)/Rapsöl (1%)/APG 12/14 (6%)/APG 10/12 (4%) bei 25°C

Igepal CA-520 ist eine Octylphenolpentaethoxylat (Aldrich, Steinheim, BRD). APG sind Alkylpolyglucoside mit den Alkylkettenverteilungen C₁₂/C₁₄ (12/14) und C₁₀/C₁₂ (10/12) (Hüls, Marl, BRD). Iso-Octan (2,2,4-Trimethylpentan) wurde von Fluka (Neu-Ulm, BRD) und n-Pentan von Merck, Darmstadt bezogen. Die Extraktion der Schichtsilikate wurde lediglich mit dem System Wasser (42%)/iso-Octan (42%)/Igepal CA-520 (16%) durchgeführt.

Zur weiteren Aufarbeitung des Extraktes mußte ein Verfahren zur Probenaufbereitung für wasserhaltige Proben optimiert werden.

3.2.3. Optimierung des Clean-up von Mikroemulsionsextrakten

Wie schon in Kap. 3.1.2. beschrieben, ist es möglich, mit dem Clean-up-Verfahren nach Reisinger aus Extrakten PAHs von PCBs und Aliphaten zu trennen, so daß PAHs und PCBs aus getrennten Fraktionen analysiert werden können, ohne daß andere Extraktionsbestandteile die Analytik stören. Die Festphasenextraktion ist in dieser Form jedoch auf wasserfreie Extrakte beschränkt, da als Elutionsmittel ausschließlich hydrophobe Lösungsmittel verwendet werden. Dieses Problem wurde schon in Kap. 3.1.3. erörtert. Die hydrophoben Lösungsmittel lassen sich nicht ohne weiteres ersetzen, da deren Polarität, die zur Trennung der einzelnen Substanzklassen voneinander notwendig sind, auf das System abgestimmt ist. Es ist somit vorteilhaft, das Wasser vorher dem Extrakt zu entziehen. Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten, die jedoch für die Analytik unbrauchbar sind. Eine Phasentrennung der Mikroemulsion durch Absenken der Temperatur scheidet aus, da sich auch in der Wasserphase PAHs aufgrund des Tensidgehaltes zu einem Teil, der nicht vernachlässigt werden kann, anreichern. Das Entziehen des Wassers durch ein Trockenmittel, wie etwa Calciumchlorid scheidet ebenfalls aus, da dabei ein erheblicher Anteil an PAHs am festen Calciumchlorid adsorbiert. Es sollte nun eine dritte Möglichkeit erprobt werden, bei der das Wasser durch Reaktion mit einer hydrolyseempfindlichen Substanz abreagiert. Als hydrolyseempfindliche Substanz kamen z. B. 20%-iges methanolisches Bortrifluorid und Ameisensäuretrimethylester (beides von Merck, Darmstadt, BRD) in Frage.

Hierzu wurden 100 µl des Mikroemulsionsextraktes mit einem geringen Überschuß an methanolischem Bortrifluorid oder Ameisensäuretrimethylester versetzt. Nach einigen Minuten wurde das Gemisch auf eine Säule, die mit Silicagel Si 60 (mesh 70-230) (Merck) unter n-Hexan gepackt wurde, aufgetragen. Zunächst wurde mit 4 ml n-Hexan, dann mit 5 ml eines Gemisches aus n-Hexan/Dichlormethan (4:1) eluiert. Auch bei diesem optimierten Verfahren enthielten die ersten 4 ml vornehmlich PCBs und Aliphaten. Die n-Hexan/Dichlormethan-Fraktion enthielt die PAHs und wurde vorsichtig im Stickstoffstrom eingedampft, mit einem definierten Volumen an Toluol aufgenommen und gaschromatographisch, wie in Kap. 3.2.1. beschrieben, analysiert.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Analysen aus den Toluolextrakten der pyrendotierten Modellböden ergaben nach zeitlichen Abständen folgende Werte:

Zeit nach der Dotierung [Monate]	Pyren-Gehalt in Calcium-Bentonit [mg/kg]	Pyren-Gehalt in Kaolinit [mg/kg]
0	135,4	221,8
3	135,7	183,4
11	137,0	173,0

Laut Einwaage sollte der Anfangsgehalt an Pyren in Calcium-Bentonit eigentlich 163,4 ppm betragen. Erfahrungsgemäß lassen sich PAHs aus diesen Modellböden nicht vollständig extrahieren. Möglicherweise hat sich jedoch zusätzlich beim Eindampfen im schwachen Stickstoffstrom ein Teil des Pyrens verflüchtigt. Auffallend sind beim Vergleich der einzelnen Böden, daß sich der Pyren-Gehalt im Calcium-Bentonit über den Zeitraum praktisch nicht verändert, während er sich im Kaolinit um etwa 20% verringert.

Die PAH-Analytik aus den Toluolextrakten verschiedener Realböden ergaben für den Feinkornanteil eines Bodens aus einer Bodenwaschanlage (Lurgi I), der bereits trocken vorlag, für den Schlamm aus einer Bodenwaschanlage (Lurgi II), der vorher noch getrocknet werden mußte und von dem drei verschiedene Proben entnommen und analysiert wurden, folgende Werte (Zur abkürzenden Bezeichnung der PAHs s. Abb. A.3.1 im Anhang)

PAH	Lurgi I	Lurgi II		
	[mg/kg]	Probe 1 [mg/kg]	Probe 2 [mg/kg]	Probe 3 [mg/kg]
FLU	971 ± 13	21	20	21
PYR	566 ± 4	16	15	14
BaA	339 ± 9	25	-	27
CHR	414 ± 6	11	11	11
BeP	325 ± 6	13	13	11
BaP	299 ± 14	10	11	11
PER	104 ± 29	22	20	20
BghiP	126 ± 12	7	8	6

Die Analysenergebnisse der Bodenprobe Lurgi II zeigen einen relativ geringen PAH-Gehalt. Die einzelnen Proben weichen in ihren PAH-Gehalten nur geringfügig ab, so daß von einer homogenen Probe ausgegangen werden kann. Aufgrund des niedrigen PAH-Gehaltes ließ sich der Boden für grundlegende und verfahrenstechnische Untersuchungen zur Bodensanierung nicht verwenden.

Die Bodenprobe aus einem ehemaligen Standort einer Steinkohlefabrik in Herzogenrath-Kohlscheid wurde nach Korngrößen fraktioniert. Von jeder Fraktion wurden jeweils zwei Proben mit Toluol extrahiert und analysiert. Sie brachten folgende Analyseergebnisse hervor:

PAH	Korngrößenfraktion					
	Ø < 400 µm		400 µm < Ø < 900 µm		900 µm < Ø < 3,15 mm	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
FLU	55,2	107,1	73,5	88,6	70,6	61,3
PYR	37,4	73,6	51,2	61,8	48,9	42,8
BaA	36,4	70,9	48,2	58,2	48,6	40,1
CHR	44,3	84,9	57,6	69,9	57,7	47,8
BeP	29,1	56,9	37,7	48,1	38,2	32,9
BaP	31,8	64,6	41,3	52,6	43,0	35,6
PER	10,0	21,0	12,6	16,5	12,9	10,6
BghiP	23,4	49,1	27,9	40,8	29,7	24,8

Die PAH-Verteilung in den einzelnen Proben und auch in den einzelnen Korngrößenfraktionen weichen zum Teil stark voneinander ab. Die Probe erwies sich als zu inhomogen.

Ziel der Untersuchung der verschiedenen Realbodenproben auf den PAH-Gehalt war, einen geeigneten Boden zu finden, an dem kinetische Untersuchungen und Säulenversuche durchgeführt werden konnten. Von den drei verschiedenen Bodenproben bot sich lediglich Lurgi I als Versuchsboden an. Der Feinkornanteil ist vorteilhafterweise homogen und besitzt

hohe Quarz- und Schluffanteile. Der Tonmineralanteil in diesem Boden ist relativ gering. Außerdem sind in dem Boden noch erhebliche Mengen natürlicher organischer Bestandteile vorhanden, aufgrund derer sich der Toluolextrakt tief orange färbte. Die o.g. Analyseergebnisse wurden als Grundlage für die Bewertung von Extraktionen mit Mikroemulsionen verwendet und als 100%-Wert eingesetzt, obwohl nach neuesten Erkenntnissen Mikroemulsionen die Verfügbarkeit von PAHs aufgrund der höheren Benetzungsfähigkeit und dadurch besseren Zugänglichkeit der Poren verbessern. [6].

Das Clean-up-Verfahren nach Reisinger konnte durch die Vorbehandlung von wasserhaltigen Extrakten mit methanolischer Bortrifluorid-Lösung optimiert werden. Der Einsatz von Ameisensäuretrimethylester war weniger erfolgreich. Aufgrund der ähnlichen Polaritäten von Ameisensäuretrimethylester und Dichlormethan ging die Trennkapazität von n-Hexan verloren, so daß die PAH-Fraktion in der Säule nicht retardierte und deshalb die PCB- und PAH-Fraktion nicht getrennt werden konnte. Der Vorteil von methanolischem Bortrifluorid ist, daß die Hydrolyseprodukte ein Gas (HF) und ein Feststoff (Borsäure) sind. Diese Produkte haben somit keinen wesentlichen Einfluß auf die Polarität des Elutionsmittels.

Für die Untersuchung der Wiederfindungsrate wurde eine Standardlösung mit Vier-, Fünf- und Sechsring-PAHs eingedampft, in Mikroemulsion gelöst und zuletzt dem beschriebenen Clean-up unterworfen. Alle Peaks im Chromatogramm wurden vollständig aufgelöst, mit Ausnahme von BeP und BaP, die eine geringfügige Überlappung aufwiesen. Die Wiederfindungsrate wurde durch Vergleich mit den Werten, die direkt aus den Standardlösungen erhalten wurden, errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A3.2 im Anhang dargestellt. Statistische Fehler der Wiederfindungsraten liegen zwischen 2 und 6%. Es wurden Wiederfindungsarten zwischen 93 und 112% gefunden. Werte über 100% haben ihre Ursache möglicherweise in der unruhigen Basislinie und in der fehlerhaften Integration, die, wie bereits erwähnt, nachträglich nicht mehr manipulierbar war.

Ob sich die Vorbehandlung eines Extraktes mit methanolischem Bortrifluorid auf die Trennung von PCB und PAH auswirkte, wurde anhand von Extrakten aus einem ölkontaminierten Oberboden mit einem hohen Anteil an organischem Material erfolgreich erprobt. Er enthielt ca. 3000 mg/kg PCBs und 200 mg/kg PAHs. Die selektive Trennung der beiden Substanzklassen wurde durch die Vorbehandlung nicht beeinflusst. [31]

Die Ergebnisse der Extraktion von den Schichtsilikaten und dem Lurgi I-Boden mit den verschiedenen Mikroemulsionen ist in den folgenden Tabellen aufgeführt. Die prozentualen

Gehalte beziehen sich auf die Werte der Toluolextraktionen. Zunächst sollen die Ergebnisse für die Schichtsilikate betrachtet werden:

Kaolinit		Calcium-Bentonit	
PYR-Gehalt [ppm]	PYR-Gehalt [%]	PYR-Gehalt [ppm]	PYR-Gehalt [%]
75,8	43,8	55,6	40,6

Die Extraktion des Lurgi I-Bodens führte für die verschiedenen Mikroemulsionen zu folgenden Ergebnissen:

PAH	Marlipal 24/40/ n-Pentan/Wasser		Igepal CA-520/ iso-Octan/Wasser		AGP/ Rapsöl/Wasser	
	Gehalt [ppm]	Extraktions- rate [%]	Gehalt [ppm]	Extraktions- rate [%]	Gehalt [ppm]	Extraktions- rate [%]
FLU	772 ± 2	81 ± 1	580 ± 3	60 ± 1	411 ± 1	42 ± 1
PYR	462 ± 1	81 ± 1	340 ± 1	60 ± 1	236 ± 2	42 ± 1
BaA	275 ± 3	79 ± 1	202 ± 1	60 ± 2	142 ± 1	42 ± 1
CHR	349 ± 1	83 ± 1	259 ± 1	62 ± 1	175 ± 1	42 ± 1
BeP	232 ± 12	83 ± 7	175 ± 33	54 ± 10	130 ± 15	40 ± 5
BaP	211 ± 6	74 ± 6	161 ± 16	54 ± 6	87 ± 3	29 ± 2
PER	41 ± 9	55 ± 2	49 ± 17	47 ± 21	20 ± 1	19 ± 6
BghiP	99 ± 6	72 ± 3	68 ± 1	55 ± 5	49 ± 2	39 ± 4

Die remobilisierte Menge an Pyren wurden zum Vergleich mit Hilfe der UV-Derivativspektroskopie bestimmt [32]. Es ergaben sich systematisch etwas kleinere Werte, was die Seriosität der Analytik unterstrich. Die Fehler für FLU, PYR, BaA, und CHR sind relativ klein, dem gegenüber wurden für höhere PAHs höhere Standardabweichungen gefunden. Diese sind offensichtlich auf die unruhige und nicht-lineare Basislinie zurückzuführen. Dennoch wurden wichtige Resultate für die Remobilisierung von PAHs aus Böden erzielt. Die Extraktionsrate für Vierring-PAHs ist besser als für höhere PAHs. Dieses Verhalten ist auf zwei Tatsachen zurückzuführen: Zum einen sinkt die Öllöslichkeit mit steigender Ringzahl, des weiteren sinkt die Adsorptionsstärke mit sinkendem Molekulargewicht. Die unterschiedlichen Extraktionsraten im Vergleich der Mikroemulsionen untereinander sind auf die unterschiedlichen Strukturen der Mikroemulsionen zurückzuführen. Im APG-System bieten kleine Öltröpfen in Wasser relativ begrenzten Raum für die PAH-Moleküle, während im

Marlipal 24/40- sowie im Igepal CA-520-System eine bikontinuierliche Phase mit großen Öldomänen vorliegt.

Das Molekulargewicht scheint jedoch nicht der einzige Parameter zu sein, der die Extraktionsausbeute beeinflusst. So ist die Extraktion vom unpolaren Perylen in allen drei Mikroemulsionssystemen weniger effizient als vom etwas polarerer Benzo(ghi)perylen. Dieses weist darauf hin, daß die Polarität eine nicht unwichtige Rolle spielt.

4. Kinetische Untersuchungen zur Extraktion von PAHs aus Böden mit Hilfe von Mikroemulsionen im Batch-Modus

4.1. Theoretische Aspekte

Um Aufschluß darüber zu bekommen, wie groß die Fähigkeit eines Extraktionsmittels ist, am Boden adsorbierte PAHs herauszulösen, ist zunächst eine kinetische Betrachtung des Desorptionsprozesses sinnvoll. Die zeitliche Änderung der PAH-Konzentration in Lösung c läßt sich beschreiben durch die Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = k_d q - k_a c \quad (4.1)$$

Hierbei ist k_a die Adsorptionskonstante, k_d die Desorptionskonstante und q die Konzentration der am Boden adsorbierten PAH-Moleküle bezogen auf das Bodenvolumen V_q . Die Gesamtkonzentration ist definiert als

$$c_{tot} = \frac{n_0}{V_c + V_q} = \varepsilon c + (1 - \varepsilon) q, \quad (4.2)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{V_c}{V_c + V_q},$$

wobei n_0 die Gesamtmenge des in Lösung und Boden enthaltenen PAH ist und V_c das Lösungsvolumen. Da nun

$$c V_c + q V_q = n_0, \quad (4.3)$$

kann Gl. (4.1) auch folgendermaßen geschrieben werden.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_d}{(1-\varepsilon)} c_{tot} - \left(k_a + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} k_d \right) c \quad (4.4a)$$

bzw.

$$\frac{dc}{dt} + \left(\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} k_d + k_a \right) c = \frac{k_d}{(1-\varepsilon)} c_{tot} \quad (4.4b)$$

Nach Bronstein und Semendjajew [33] erhält man bei linearen inhomogenen Differentialgleichungen 1. Ordnung vom Typ

$$y' + f(x)y = g(x) \quad (4.5)$$

als allgemeine Lösung

$$y(x) = \frac{1}{M(x)} \left(\int g(x) M(x) dx + C \right) \quad (4.6)$$

mit $M(x) = e^{\int f(x) dx}$

Betrachtet man in Gl. (4.4b)

$$y(x) = c(t)$$

und

$$M(x) = M(t)$$

so ergibt sich

$$M(t) = e^{\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d \right) t + C_1} \quad (4.7)$$

und

$$c(t) = \frac{1}{A} e^{-\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)t} \left(\int A \frac{k_d}{(1-\varepsilon)} c_{tot} e^{-\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)t} + C \right) \quad (4.8)$$

Da

$$\int A \frac{k_d}{1-\varepsilon} c_{tot} e^{\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d + k_a\right)t} = \left(\frac{A k_d c_{tot}}{(1-\varepsilon) \left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)} e^{\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)t} + C_f \right) \quad (4.9)$$

ist, gilt

$$c(t) = \frac{k_d c_{tot}}{(1-\varepsilon) \left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)} \left(1 + \left(\frac{(1-\varepsilon) \left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)}{k_d c_{tot}} \right) \left(\frac{C + C_f}{A} \right) e^{-\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)t} \right) = B \left(1 + B^{-1} \left(\frac{C + C_f}{A} \right) e^{-\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d\right)t} \right) \quad (4.10)$$

Führt man als Anfangsbedingung ein

$$t = 0$$

$$c(0) = 0$$

$$c_{tot} = (1-\varepsilon) q_0$$

wobei q_0 die Konzentration im Bodenvolumen bei $t = 0$, also vor Beginn der Extraktion ist, so ergibt sich für Gleichung (4.10)

$$c_0 = B \left(1 + \frac{1}{B} C \right) = 0 \quad (4.11)$$

mit $C' = \frac{C + C_f}{A}$

und nach C' aufgelöst

$$C = \frac{k_d(1-\varepsilon)q_0}{(1-\varepsilon)k_a - \varepsilon k_d} \quad (4.12)$$

Setzt man Gl. (4.12) in Gl. (4.9) ein, so gilt für beliebige Zeiten

$$c(t) = \frac{k_d(1-\varepsilon)q_0}{(1-\varepsilon)k_a + \varepsilon k_d} \left(1 + e^{-\left(k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}k_d\right)t} \right) \quad (4.13)$$

Bei einer kinetischen Betrachtung untersucht man die zeitliche Abhängigkeit einer extrahierten Substanz. So läßt sich beispielsweise ein schadstoffbelasteter Boden mit einer Bodenwaschlösung in einem Schüttler extrahieren und nachher der Schadstoffgehalt in der Waschlösung bestimmen.

Trägt man die Konzentrationen gegen die Zeit in einem Diagramm auf, so erhält man einen Graph nach der allgemeinen Funktion

$$c(t) = c_{eq} \left(1 - e^{-k_{kin} t} \right) \quad (4.14)$$

wobei c_{eq} die Konzentration des Schadstoffes in der Waschlösung nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Boden und Waschlösung und k_{kin} die effektive Geschwindigkeitskonstante ist. Diese beiden Größen erhält man leicht durch Anpassung der Funktion an die Meßkurve. Beim Vergleich zwischen Gleichung (4.13) und (4.14) erkennt man, daß

$$c_{eq} = \frac{k_d q_0}{k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d} \quad (4.15)$$

und

$$k_{kin} = k_a + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} k_d \quad (4.16)$$

ist. Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich die Adsorptions- und Desorptionskonstanten k_a und k_d ermitteln. Dazu wird durch Anpassung von Gleichung (4.14) an experimentelle Meßkurven c_{eq} und k_{kin} ermittelt. Bei Kenntnis von q_0 , der Konzentration im Bodenvolumen vor der Extraktion, sowie von θ , dem Volumenanteil der Lösung am Gesamtvolumen (Lösung und Bodenprobe) können dann aus den Gleichung (4.15) und (4.16) bzw. (4.17) und (4.18) k_a und k_d ermittelt werden.

$$k_a = \frac{k_d q_0 - k_d c_{eq} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}{c_{eq}} \quad (4.17)$$

$$k_d = \frac{k_{kin} c_{eq}}{q_0} \quad (4.18)$$

4.2. Experimentelles

Zur Durchführung der Extraktionsversuche wurden fünf Proben mit ca. 2,5g Lurgi I-Boden (vgl. Kap.3.3.) in je ein Schraubdeckelgläschen eingewogen und mit 15 ml Mikroemulsion (42% Wasser/42%n-Pentan/16% Marlipal 24/40) versetzt. Diese Proben wurden in einem temperierbaren Schüttler unterschiedlich lang zwischen 15 min und 27 h geschüttelt. Daraufhin wurde der Extrakt sofort mit Bodensatz in ein Zentrifugenröhrchen gefüllt und 15 min zentrifugiert. Anhand eines Vorversuches konnte gezeigt werden, daß die 15 min Zentrifugation in die Extraktionszeit mit einbezogen werden muß. Das ergab sich aus Versuchen, bei denen eine Bodenprobe unmittelbar nach dem Versetzen mit Mikroemulsion zentrifugiert wurde. Vom Zentrifugat wurden 100 µl Extrakt in einen 25 ml Spitzkolben gegeben, in dem 8,1 µg 1-Methylpyren und 10 µg 2,2'-Binaphtyl vorlagen.

Die Belegung mit Standard wurde vorgenommen, indem je 100 µl Toluol-Standardlösung (81 µg/ml 1-Methylpyren bzw. 100 µg/ml 2,2'-Binaphtyl) im Spitzkolben unter gelindem Stickstoffstrom eingedampft wurde.

Nach einigen Minuten waren die Standardsubstanzen im Mikroemulsionsextrakt gelöst, und es wurde mit 100 µl methanolischer Bortrifluoridlösung versetzt. Dieses Gemisch wurde vorsichtig auf eine Säule gegeben, die mit Silicagel Si 60 mesh 70-230 unter n-Hexan gepackt war, und dann zunächst mit 4 ml n-Hexan, danach mit 5ml eines Gemisches aus n-Hexan/Dichlormethan (4:1) eluiert. Letztere 5 ml Eluat wurde in einem frischen Spitzkolben gesammelt, vorsichtig bis zur Trockne eingedampft und in 100-1000µl Toluol, je nach PAH-Gehalt, aufgenommen. Zuletzt wurde der Extrakt, wie in Kap. 3.2.1. beschrieben, gaschromatographisch analysiert.

4.3. Ergebnisse und Diskussion

Anhand der PAH-Gehalte in den verschiedenen Extrakten konnten nun kinetische Kurven aufgenommen werden, die die Form

$$f(t) = c_{eq} (1 - e^{-k_{kin} t}) \quad (4.14)$$

besitzen.

Abb. 4.1 zeigen als Beispiel die kinetischen Meßpunkte und angepaßten Kurven von Fluoranthen, Pyren und Benzo(a)pyren.

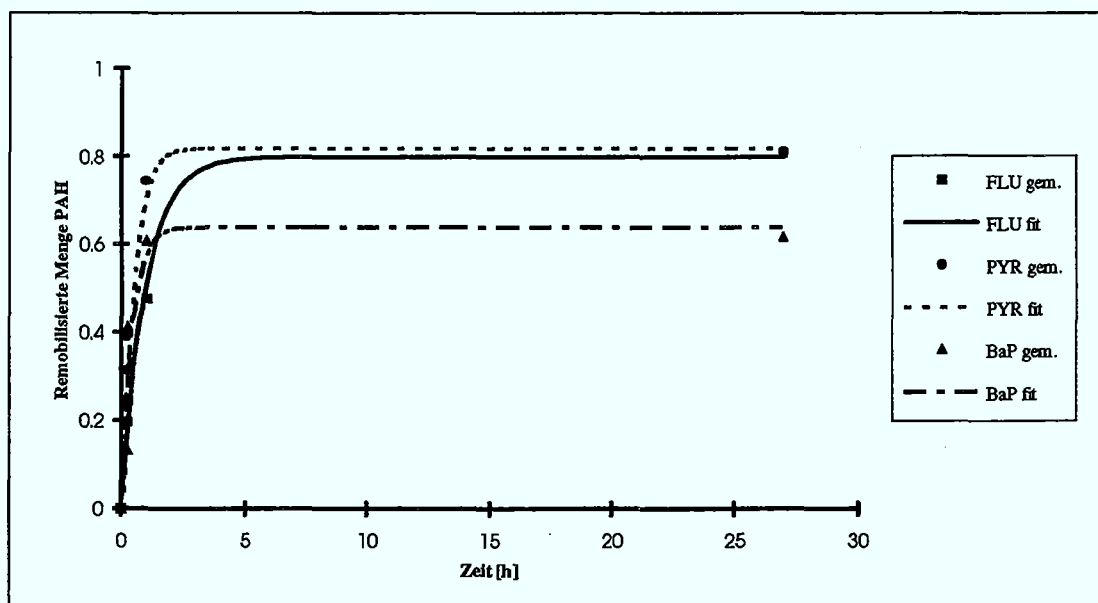


Abb. 4.1: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurven von Fluoranthen, Pyren und Benzo(a)pyren

Die kinetischen Meßpunkte und die angepaßten Kurven nach der Funktion in Gleichung (4.14) sind vollständig in den Abb. A4.1 und Tab. A4.1 im Anhang dargestellt.

Durch iterative Anpassung der kinetischen Meßkurve an Gleichung (4.14) und Einsetzen in die Gleichungen (4.17) und (4.18) ergaben sich für die Adsorptions- und Desorptionskonstanten folgende Werte

PAH	q_0 [$\mu\text{mol/l}$]	c_{eq} [$\mu\text{mol/l}$]	c_{eq}/q_0	k_{kin} [1/h]	k_a [1/h]	k_d [1/h]
FLU	4.74	3.79	0.80	1,02	0,9869	0,0021
PYR	2.82	2.31	0.82	2.16	2,0893	0,0045
BaA	1.52	1.17	0.77	2.03	1,9683	0,0040
CHR	1.84	1.49	0.81	1.92	1,8591	0,0040
BeP	1.11	0.98	0.88	1.45	1,4010	0,0032
BaP	1.13	0.72	0.64	2.26	2,2061	0,0037
PER	0.30	0.16	0.53	2.02	1,9789	0,0027
BghiP	0.50	0.35	0.70	2.00	1,9409	0,0036

Aus dem Verhältnis c_{eq}/q_0 ergibt sich der Anteil an PAH, der nach Erreichen des Extraktionsgleichgewichtes aus dem Boden herausgelöst wurde. Das Volumen der Bodenprobe ist ca. 1 ml/g. Somit ergibt sich für $\theta = 0,88$. Es ergaben sich Extraktionsausbeuten zwischen 53 % und 88 %. Tendenziell nimmt die Ausbeute mit zunehmender Molekülgröße ab.

Auch die Adsorptions- und Desorptionskonstanten nehmen, wenn auch nur geringfügig, mit zunehmender Molekülgröße ab. Eine Ausnahme bildet hierbei das Fluoranthren. Bei dieser Substanz sind die Konstanten deutlich geringer. Diese Eigenschaft kann daran liegen, daß Fluoranthren das einzige Molekül mit einem Fünfring ist, aufgrund dessen das Molekül im Gegensatz zu den PAHs, die lediglich aus kondensierten Sechsringen aufgebaut sind, nicht planar ist.

Zusätzlich wurden nach der gleichen Methode die beiden in Kap. 3.2.1 beschriebenen pyrendotierten Modellböden extrahiert (2,5 g Boden in 15 ml Mikroemulsion, $\theta = 0,93$) und die k_a - und k_d -Werte ermittelt.

Boden	n_0 [$\mu\text{mol/g}$]	c_{eq} [$\mu\text{mol/l}$]	c_{eq}/n_0	k_{kin} [1/h]	k_a [1/h]	k_d [1/h]
Calcium-Bentonit	0,68	0,39	0,57	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$3,548 \cdot 10^{-4}$	$4,953 \cdot 10^{-4}$
Kaolinit	0,86	0,38	0,44	$3,23 \cdot 10^{-6}$	$1,800 \cdot 10^{-4}$	$1,433 \cdot 10^{-4}$
Zeolith 5Å [33]	3,79	0,26	0,08	3,27	0,2243	3,04

Zusätzlich wurde der Versuch unternommen, die Sorptionskonstanten von pyrendotiertem Silicagel LiChrospher Si 100-5 zu bestimmen. Aufgrund einer sehr schnellen Desorptionskinetik ließ sich aus der Gleichgewichtsverteilung lediglich eine Gleichgewichtskonstante $K = k_a/k_d = 6,13$ ermitteln. Die Bedeutung der Sorptionsgleichgewichtskonstante wird in Kap.6 näher beschrieben.

5. Modelluntersuchungen zur Diffusivität von PAHs in Mikroemulsionen

5.1. Das grundlegende Prinzip der Diffusion

Die Eigenschaft von Materie, zu wandern, um die räumlichen Unterschiede des chemischen Potentials auszugleichen und auf diese Weise sich einem Gleichgewichtszustand zu nähern, bezeichnet man als Diffusion. Diese Eigenschaft besitzt allgemein jede Form von Materie bei allen Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes und dokumentiert das Streben nach der maximalen Entropie oder anders ausgedrückt nach der maximalen Unordnung.

Diffusion in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern ist seit mehr als einem Jahrhundert ausführlich untersucht worden [35,36].

Um 1820 beschrieb der schottische Botaniker Brown ein Phänomen, welches der Diffusion sehr ähnlich ist [37,38]. Er beobachtete, daß Pollenkörner in einer Suspension schnelle und scheinbar zufällige Bewegungen ausführen. Heute ist bekannt, daß dieses Verhalten aus einer ständigen Wechselwirkung zwischen kleinen Partikeln und der umgebenden Flüssigkeit resultiert. Obwohl dieses Phänomen erst später mikrodynamisch erklärt werden konnte, erhielt es den Namen „Brown'sche Bewegung“.

Die ersten quantitativen Studien über Diffusion ist auf die frühen Arbeiten von Graham und Fick in den Zeiträumen von 1850 bis 1855 zurückzuführen [39-42]. Graham untersuchte in seinem ersten Experiment den Grad der Interdiffusion zweier Gase bei konstantem Druck durch einen porösen Kolben. Aus seinen Beobachtungen resultierte das Graham'sche Diffusionsgesetz, das besagt, daß „die Diffusion oder spontane Durchmischung zweier in Kontakt stehender Gase, in Betrachtung jeden einzelnen Gases, umgekehrt proportional zur Dichte jedes Gases ist.“ In späteren Experimenten mit Salzlösungen beschrieb er den proportionalen Zusammenhang zwischen diffusivem Fluß und dem Konzentrationsgradienten, ohne jedoch präzise darüber zu berichten. Zusätzlich erkannte er, daß die Diffusivitäten von Gasen und Flüssigkeiten sich um Größenordnungen unterscheiden.

Fick erkannte, daß Grahams Beobachtung zur Diffusivität von Materie in derselben Form wie Fouriers Gesetz der Wärmeleitfähigkeit verstanden werden kann. Darauf basierend formulierte er das erste Gesetz der Diffusion, was zunächst einmal nichts anderes als eine Definition der Diffusivität D ist.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (5.1a)$$

oder allgemeiner

$$J = -D \operatorname{grad} c \quad (5.1b)$$

Aus den Erkenntnissen seiner Diffusionsexperimente in einem zylindrischen Rohr bei konstanter Diffusivität formulierte er das zweite Diffusionsgesetz.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (5.2a)$$

bzw.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div}(\operatorname{grad} c) \quad (5.2b)$$

Diese Versuche wurden in verdünnten Lösungen durchgeführt, in welchen die Diffusivität unabhängig von der Zusammensetzung ist. Die Definition in Gleichung (5.1) macht keine Annahmen über die Konzentrationsabhängigkeit von D , so daß die Gleichung auch dann gültig ist, wenn die Diffusivität sich mit der Konzentration ändert. Die zusätzliche Annahme, daß die Diffusivität konzentrationsunabhängig ist, führt zu Gleichung (5.2). Eine allgemeinere Form der Gleichung, die auch die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusivität berücksichtigt, ist

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right] \quad (5.3a)$$

bzw.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} [D(c) \operatorname{grad} c] \quad (5.3b)$$

welche zu Gleichung (5.2). führt, wenn D konstant ist.

In einem isothermen System kann Gleichung (5.1) in Form eines Gradienten von Molenbrüchen bzw. bei Gasen von Partialdrücken ausgedrückt werden.

Der Zusammenhang zwischen Brown'scher Bewegung und Diffusion wurde erstmals von Einstein erarbeitet [43]. In einem Experiment, mit dessen Hilfe er die Brown'sche Bewegung quantifizieren konnte, betrachtete er die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsverteilung von Brown'schen Partikeln in einem Raumelement. Hierbei betrachtete er zur Unterscheidung von anderen Partikeln die beobachteten als „markiert“. Die Konzentrationsverteilung dieser markierten Teilchen gehorchen dem zweiten Fick'schen Gesetz dann exakt, wenn die Gesamtkonzentration der Teilchen in der betrachteten Region konstant bleibt. In einem solchen System erhält man als Lösung der Differentialgleichung (5.2). die Gleichung

$$C = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-z^2/4Dt} \quad (5.4)$$

in der A eine willkürliche Konstante darstellt, als allgemeine Lösung. Gleichung (5.4) beschreibt also die Konzentrationsverteilung in z-Richtung zur Zeit t, wenn zur Zeit $t = 0$ alle Teilchen in einem sehr schmalen Intervall dz konzentriert waren. Nimmt man als Raum einen Quader mit einer Einheitsfläche als Querschnitt und einer endlichen Länge in z-Richtung an, ergibt sich als Gesamtmenge der diffundierenden Substanz

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dz \quad (5.5)$$

Aus diesen beiden Gleichungen entwickelte Einstein die Gleichung für die mittlere quadratische Verschiebung des diffundierenden Teilchen im Eindimensionalen

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \, dz = 2Dt \quad (5.6a)$$

bzw.

$$\langle r^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 \frac{e^{-r^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} \, dr = 6Dt \quad (5.6b)$$

im Dreidimensionalen mit $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, wenn x, y, z die kartesischen Raumkoordinaten darstellen. Sie ist als Einstein-Beziehung bekannt und stellt den Zusammenhang zwischen der Diffusivität, wie sie durch das erste Fick'sche Gesetz definiert ist, und der Zeitabhängigkeit der mittleren quadratischen Verschiebung, die am einfachsten meßbare Größe der Brown'schen Bewegung, her.

Man kann zwei Diffusionsphänomene unterscheiden: Zum einen den Massentransfer oder die Transportdiffusion, die aus einem Konzentrationsgradienten resultiert, zum anderen die Brown'sche Molekülbewegung oder Selbstdiffusion. Diese beiden Transportarten haben im wesentlichen ähnliche mikrodynamische Mechanismen, ihre Koeffizienten jedoch unterscheiden sich im allgemeinen voneinander.

Berücksichtigt man bei der Teilchenbewegung die Reibungskräfte F , die auf ein Partikel mit dem Durchmesser r einwirken, das sich mit der Geschwindigkeit u_0 in einem viskosen Medium bewegt, so gilt das Stokes'sches Gesetz:

$$F = -6\pi r \eta u_0 \quad (5.7)$$

Wenn man den gleichen Ausdruck auf die Bewegung von Molekülen anwendet und die Geschwindigkeit der Moleküle mit dem Diffusionsvorgang verknüpft, so erhält man für die Diffusivität D

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \quad (5.8)$$

bekannt als Stokes-Einstein-Beziehung. Allgemein ausgedrückt besagt diese Gleichung, daß das Verhältnis von $D\eta/T$ eine Funktion der Molekülgröße ist. Daher wird diese Beziehung häufig zur Abschätzung der effektiven Molekülgröße von beispielsweise Polymermolekülen verwendet.

5.2. Taylor'sche Dispersionsmethode

Im Jahr 1953 stellte Taylor eine Methode vor, mit der er den Diffusionskoeffizienten einer Substanz, die sich in einem mit laminarer Strömung durch ein freies Rohr fließenden Lösungsmittel ausbreitet, bestimmen konnte [44]. Er entwickelte daraufhin eine mathematische Näherung, die seine Beobachtung hinreichend beschrieb. Dieses Verfahren wurde in den folgenden Jahren sowohl von Ingenieuren weiterentwickelt, die sich mit der Rohrsymmetrie beschäftigten, die notwendig ist, damit die Taylorsche Näherung gilt, als auch von Physikochemikern untersucht, die sich vornehmlich mit den Diffusionsvorgängen in der Gasphase befaßten. Wakeham beschrieb 1980 ein Verfahren, mit dem er Diffusivitätsmessungen in der flüssigen Phase durchführte [45]. In Abb. 5.1 ist das Meßprinzip dargestellt. Durch ein Rohr mit dem Radius a_0 und der Länge L strömt eine Flüssigkeit. Aufgrund von Wandreibungseffekten entsteht bei hinreichend großer mittlerer Strömungsgeschwindigkeit u_0 , sofern es sich um eine laminare Strömung handelt, ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil,

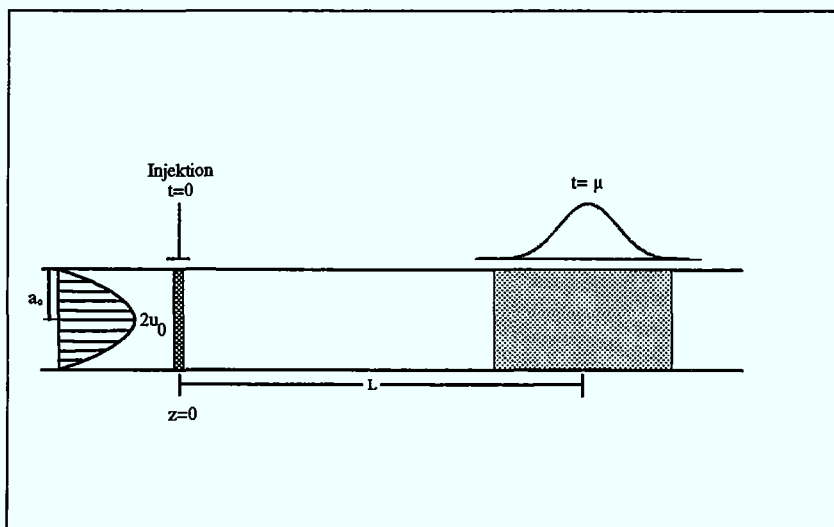


Abb. 5.1: Meßprinzip bei der Taylor'schen Dispersionsmethode

Zur Zeit $t = 0$ wird eine Substanz, gelöst in derselben Flüssigkeit, die das Rohr durchströmt, in Form eines Deltapulses eingespritzt und zwar an der axialen Position $z = 0$. Die Substanz ist gleichmäßig über den Durchmesser des Rohres verteilt. Für die Anzahl der Mole an Teilchen N gilt

$$N = \pi a_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(z) c dz \quad (5.9)$$

wobei $\delta(z)$ die Deltafunktion ist. c ist die Konzentration der gelösten Substanz. Aus dem parabolischen Geschwindigkeitsprofil resultiert in radialer Richtung ein Konzentrationsgradient. Als Konsequenz findet Diffusion in radialer Richtung statt, die den radialen Konzentrationsgradienten verringert.

Die radiale Diffusion und zusätzlich die Diffusion und Dispersion in axialer Richtung führen am Ende des Rohres zu einem gaussförmigen Konzentrationsprofil [46]. Das erste zeitliche Moment der Verteilung und das zweite Moment, die Varianz σ^2 des Peaks von der Standardnormalverteilung, sind definiert durch die Gleichungen

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} t c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad (5.10)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu)^2 c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad (5.11)$$

μ hat die Bedeutung der mittleren Zeit, die der gelöste Stoff braucht, um an einer bestimmten Stelle, z.B. am Rohrende, zu erscheinen. Sie wird auch als Retentionszeit bezeichnet. μ und σ^2 sind abhängig von der Flußgeschwindigkeit des Lösungsmittels, dem Radius des Rohres und dem Diffusionskoeffizienten D_{12} des gelösten Stoffes im Lösungsmittel, das durch das Rohr strömt.

Taylor zeigte, daß unter der Bedingung,

$$\frac{L}{u_0} \gg \frac{2a_0^2}{(3,8)^2 D_{12}} \quad (5.12)$$

die Diffusion in axialer Richtung vernachlässigbar ist.

Bedingung (5.12) bedeutet, daß am Ende des Rohres der Konzentrationsgradient in radialer Richtung klein verglichen mit dem in axialer Richtung ist. Anders ausgedrückt heißt das, daß die Zeit, die das System benötigt, um einen Konzentrationsgradienten durch Konvektion aufzubauen, häufig dieselbe Größenordnung besitzt, wie die Zeit, diesen durch Diffusion zu kompensieren. Unter diesen Umständen läßt sich die Dispersion in axialer Richtung als einfache Differentialgleichung ausdrücken.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (5.13)$$

wobei D_L der effektive Taylor'sche Dispersionskoeffizient ist.

Aris [47] definierte die Gleichung für den Dispersionskoeffizienten

$$D_L = D_{12} + \frac{a_0^2 u_0^2}{48 D_{12}} \quad (5.14)$$

und unter Einbeziehung der Momente die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{12} = \frac{a_0^2}{24 \mu} * \left\{ \frac{[1 + 4\sigma^2 / \mu^2]^{\frac{1}{2}} + 3}{[1 + 4\sigma^2 / \mu^2]^{\frac{1}{2}} + 2(\sigma^2 / \mu^2) - 1} \right\} * \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1 - \delta)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.15)$$

mit

$$\delta = 0,26 u_0^2 a_0^2 / L D_{12}$$

Unter der Bedingung, daß $D_{12}/a_0^2 > 10$ ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$D_{12} = \frac{a_0^2 \mu}{24 \sigma^2} \quad (5.16).$$

mit einem Fehler unter 1% [48].

Die Gleichungen (5.15) und (5.16) stellen die Gleichungen zur Grundlage der experimentellen Bestimmung von D_{12} dar.

5.3. Experimenteller Versuchsaufbau zur Bestimmung von Diffusionskonstanten mittels der Taylor'schen Dispersionsmethode

Die von Taylor entwickelte Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten läßt sich mit chromatographischer Meßtechnik verwirklichen. Allerdings müssen hierzu bestimmte Kriterien beim Versuchsaufbau erfüllt sein, die eine hinreichende Annäherung an das ideale Modell zulassen. Zum einen muß gewährleistet sein, daß laminarer Fluß herrscht. Dieses ist der Fall, wenn die Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{2 a_0 u_0 \rho}{\eta} \quad (5.17)$$

kleiner als 2300 ist bzw. für die Retentionszeit gilt

$$\mu > \frac{2 L a_0 \rho}{2300 \eta} \quad (5.18)$$

Um das Rohr vollständig temperieren zu können, muß es helical aufgewickelt werden. Aufgrund der Krümmung des Rohres besteht die Gefahr, daß der laminare Fluß durch den Effekt eines Sekundärflusses gestört wird. Dieser entsteht durch die zentrifugale Kraft, die bei der Strömung auf das System wirkt. Man kann sich den Sekundärfluß ungefähr wie folgt vorstellen. Bei geringen Geschwindigkeiten sind die Zentrifugalkräfte nicht sehr stark. Dadurch bleibt das parabolische Geschwindigkeitsprofil im großen und ganzen erhalten. Sekundärfluß manifestiert sich lediglich durch die Ausbildung von zwei radial zirkulierenden Strömen, welche das Rohr quasi in zwei gleiche, parallele Hälften teilt. Bei höheren Geschwindigkeiten steigt die Zentrifugalkraft erheblich. Besonders die Strömungselemente, die sich im Inneren der Helix schneller bewegen, werden gegen die äußere Wand gedrückt. Das Resultat davon ist ein fast lineares Geschwindigkeitsprofil und eine dickere Grenzschicht an der inneren Wand. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten sinkt die Dicke der Grenzschicht, so daß das System zu einer Kolbenströmung neigt, bevor Turbulenzen einsetzen. Tijssen [49] hat die Dispersion in einem

gekrümmten Rohr näher untersucht. In vollständiger Analogie zur Betrachtung der axialen Dispersion in einem offenen Rohr von Taylor, Aris und Golay [44,47,50] ist es unter vereinfachten Bedingungen möglich, eine allgemeine Beziehung zwischen Bodenhöhe HETP und der linearen Geschwindigkeit nach dem van Deemter-Typ zu erstellen. Sie lautet

$$HETP = \frac{2D_{12}}{u_0} + \frac{2\kappa a_0^2}{D_r} u_0 \quad (5.19)$$

κ ist eine Proportionalitätskonstante, die in der o.g. Literatur als Geschwindigkeitsprofilfaktor bezeichnet wird. D_r ist der radiale Dispersionskoeffizient. Diese Gleichung gilt in Abwesenheit von chromatographischen retardierenden Effekten. Da der Wert der molekularen Diffusion D_{12} klein ist bei relativ hoher Geschwindigkeit ist der erste Term auf der rechten Seite vernachlässigbar. Der zweite Term repräsentiert gerade den kombinierten Effekt aus konvektiver Verbreiterung durch das Geschwindigkeitsprofil und dem radialen Massentransfer, der bei der Taylor'schen Dispersionsmethode gemessen wird. In einem geraden Rohr ist $\kappa = 1/48$ und $D_r = D_{12}$. Da in einem freien Rohr $HETP/u_0 = \mu$ gesetzt werden kann, erhält man so die vereinfachte Taylor'sche Dispersionsgleichung. (vgl. Kap. 5.2.) In einem gekrümmten Rohr sind κ und D_r abhängig von den Geschwindigkeitsparametern De^2Sc , wobei De die Dean-Zahl

$$De = \frac{R_c}{\sqrt{\varpi}} \quad (5.20)$$

mit

$$\varpi = \frac{a_0}{R_c}$$

und Sc die Schmidt-Zahl mit

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{12}} \quad (5.21)$$

ist. Golay [51] hat die Dispersionsgleichung für den Fluß in einem gekrümmten Rohr analytisch gelöst. Es ergibt sich hierbei für den effektiven Dispersionskoeffizienten

$$D_L = D_{12} + \frac{a_0^2 u_0}{48 D_{12}} (1 - 18,43 f^2) \quad (5.22)$$

mit

$$f = \frac{\rho u_0^2 a_0^3}{525 \eta D_{12} R_c} \quad (5.23)$$

wobei R_c der helicale Radius des gekrümmten Rohres ist. Wenn f kleiner als 0,005 ist, kann der Effekt des Sekundärflusses vernachlässigt werden. Dieses ist der Fall, wenn für die Retentionszeit gilt

$$\mu > \frac{a_0^2 L^3 \rho}{2,63 \eta D_{12} R_c} \quad (5.24)$$

Die experimentellen Variablen sind somit Länge und Durchmesser des Diffusionsrohres, der helicale Durchmesser des Rohres und die Lösungsmittelflußrate. Diese müssen den individuellen Systemen angepaßt werden. Daraus ergibt sich, daß es keine universell einsetzbare Taylor-Dispersionsapparatur geben kann.

5.4. Korrekturabschätzung

Da mit einem Aufbau zur Messung der Diffusion nie ganz exakt das zugrunde liegende ideale Modell verifizierbar ist, müssen einige systematische Fehler in die Berechnungen der Diffusionskonstante miteinbezogen werden. Die apparativen Fehler machen sich hauptsächlich in der Retentionszeit und der Varianz bemerkbar. Alizadeh et al. [46] ermittelten die Korrekturen für die Retentionszeit $\delta \mu$ und die Varianz $\delta \sigma^2$ unter Einbeziehung der Toleranz der Küvettenlänge ($\delta L/L$) des Detektors, wenn z.B. ein UV-VIS-Detektor zur Ausmessung des Konzentrationsprofils verwendet wird:

$$\delta \mu_1 = -\frac{L}{u_0} \left(\frac{1}{2} \frac{\delta L}{L} \right) \quad (5.25)$$

$$\delta \sigma_1^2 = -\left(\frac{L}{u_0}\right)^2 \left[\zeta_0 \left(\frac{\delta L}{L} \right) + \frac{1}{12} \left(\frac{\delta L}{L} \right)^2 \right] \quad (5.26)$$

mit

$$\zeta_0 = \frac{2\sigma^2 - \mu^2 + \sqrt{\mu^4 + 4\mu^2\sigma^2}}{8\mu^2 - 4\sigma^2} \quad (5.27)$$

Unter Berücksichtigung des Küvettenvolumens V_D gilt entweder im Fall, daß dort die Diffusion unverändert stattfindet

$$\delta \mu_2 = -\frac{L}{u_0} \left(\frac{V_D}{2\pi a_0^2 L} \right) \quad (5.28)$$

$$\delta \sigma_2^2 = -\left(\frac{L}{u_0}\right)^2 \left[\zeta_0 \left(\frac{V_D}{\pi a_0^2 L} \right) + \frac{1}{12} \left(\frac{V_D}{\pi a_0^2 L} \right)^2 \right] \quad (5.29)$$

oder im Fall, daß in der Küvette eine vollständige Durchmischung stattfindet

$$\delta \mu_3 = \frac{L}{u_0} \left(3\zeta_0 - \frac{V_D}{\pi a_0^2 L} \right) \quad (5.30)$$

$$\delta \sigma_3^2 = -\left(\frac{L}{u_0}\right)^2 \left[13\zeta_0^2 - \left(\frac{V_D}{\pi a_0^2 L} \right)^2 - 2\zeta_0 \left(\frac{V_D}{\pi a_0^2 L} \right) \right] \quad (5.31)$$

Zusätzliche Korrekturen beziehen das Injektionsvolumen bzw. das Volumen der Probeschleife des Injektors V_i

$$\delta \mu_4 = -\frac{L}{u_0} \left(\frac{V_i}{2\pi a_0^2 L} \right) \quad (5.32)$$

$$\delta \sigma_4^2 = -\frac{1}{12} \left(\frac{L}{u_0} \right)^2 \left(\frac{V_i}{\pi a_0^2 L} \right)^2 \quad (5.33)$$

und ferner auch die Länge des Verbindungsrohres l zwischen Diffusionsrohr und Detektor mit ein

$$\delta \mu_6 = \frac{l}{u_0} \left(\frac{a_c}{a_0} \right)^2 \left[1 + \frac{a_0^2}{a_c^2} \left(\frac{L}{l} \right) \zeta_0 \left(1 + \frac{a_c^2}{a_0^2} \right) \right] \quad (5.34)$$

$$\delta \sigma_6^2 = \left(\frac{l}{u_0} \right)^2 \left(\frac{a_c}{a_0} \right)^4 \left[2 \frac{a_0^2}{a_c^2} \left(\frac{L}{l} \right) \zeta_0 + \frac{a_0^2}{a_c^2} \left(\frac{L}{l} \right)^2 \zeta_0^2 \left(\frac{3a_c^2}{a_0^2} + 2 \right) \right] \quad (5.35)$$

5.5. Experimentelles

Unter Berücksichtigung der o.g. Gesichtspunkte wurde für die Messung der Diffusionskonstanten von PAHs in Mikroemulsion, n-Pentan und wäßriger Tensid-Lösung folgende Apparatur konzipiert (Abb.5.2):

Die Taylor'sche Dispersionsmethode ließ sich mit chromatographischer Meßtechnik verwirklichen. Als Diffusionsrohr dient eine 33 m lange Edelstahlkapillare mit einem Durchmesser von 0,125 mm, durch die mit Hilfe einer isokratischen HPLC-Pumpe (SYKAM S1020, Gilching, BRD) das Lösungsmittel gepumpt wird. Diese Edelstahlkapillare ist um einen thermostatisierbaren Kupferzylinder mit einem Durchmesser von 40 cm gewunden. Zwischen Pumpe und Edelstahlkapillare ist ein 6-Wege-Ventil geschaltet, an das eine 20 µl Probenschleife angeschlossen ist. Auf diese Weise wird eine entsprechende PAH-haltige Lösung injiziert. Als Detektor dient ein wellenlängenvariierbarer UV-Detektor (Merck 655 A, Darmstadt, BRD), dessen Daten computergesteuert (Gynko Soft, Fa. Gynkotek, Germering, BRD) aufgezeichnet werden.

Da Diffusionsvorgänge temperaturabhängig sind, aber vor allem auch Mikroemulsionen sehr empfindlich auf Temperaturschwankungen reagieren, mußte ein Thermostat konzipiert werden, der eine gute Temperaturkonstanz vom Vorratsbehälter des Elutionsmittels bis zum Detektor gewährleistet. Um die Kapillare einschließlich 6-Wege-Ventil wurde ein gut isolierbarer Kasten gebaut. Um während des Injektionsvorganges den Kasten nicht öffnen zu müssen, wurde der

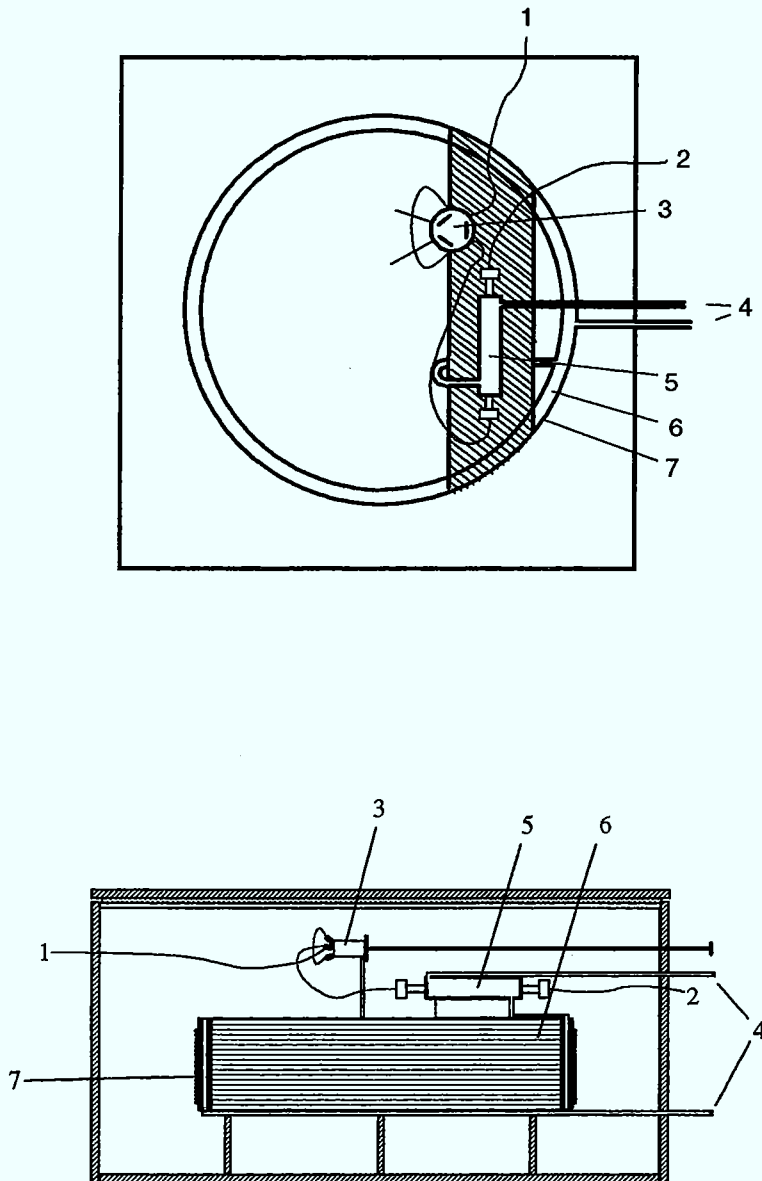


Abb. 5.2: Skizze des Versuchsaufbaus in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) zur Messung der Diffusivität polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in fließenden Medien (1. Kapillaranschluß zur HPLC-Pumpe; 2. Detektorzuleitung; 3. 6-Wege-Ventil; 4. Kühlwasseranschluß; 5. Kühlbares Rohr für HPLC-Säule; 6. Kühlbarer Kupferzylinder zur Thermostatisierung von 33 m Edelstahlkapillare; 7. 33 m Edelstahlkapillare)

Hebel des Ventils verlängert und so angepaßt, daß er von außen bedienbar war. Der Kupferzylinder ist mit zwei Wasseranschlüssen versehen und wird über einen Thermostaten, der zusätzlich zur Temperierung des Lösungsmittelbehälters dient, mit Wasser durchströmt. Damit eine vollständige Durchströmung des Kupferblocks möglich ist, wurde eine Nut helical im Inneren des Zylinders angebracht, der den Wasserkreislauf beeinflusst.

Die Versuchsdurchführungen gestalten sich im einzelnen folgendermaßen:

Zunächst war die Bestimmung der Dichte und Viskosität der eingesetzten Elutionsmittel für die Ermittlung der Reynolds-Zahl notwendig. Zur Bestimmung der kinematischen Viskosität von n-Pentan, einer Mikroemulsion mit der Zusammensetzung Wasser (42%)/n-Pentan (42%)/Marlipal 24/40 (16%) und einer wäßrigen Marlipal 24/70-Lösung stand ein Ubbelohde-Viskosimeter der Fa. Schott zur Verfügung. Die kinematische Viskosität der Mikroemulsion wurde bei 20°C und 27°C, die der anderen beiden Lösungsmittel temperaturabhängig gemessen. Die Dichte der Lösungsmittel wurde mit Hilfe eines Pyknometers der Fa. Schott ermittelt. Tab.A5.1 im Anhang zeigen die ermittelten Werte.

In Tab. A5.1 und A5.2 im Anhang sind die Reynolds-Zahlen für unterschiedliche Durchflußgeschwindigkeiten aufgelistet, aus denen hervorgeht, daß bei Durchflußgeschwindigkeiten zwischen 0,03 und 0,19 m/s in jedem Fall die Strömung laminar ist.

Es zeigt sich jedoch, daß bei den Messungen die Durchflußgeschwindigkeit von 0,07 m/s nicht überschritten werden darf, da sonst der Quotient $D_{12} \cdot \mu / a_0^2$ den Wert 10 unterschreitet und laut Aris bzw. Alizadeh et al. die vereinfachte Gleichung (5.16) zur Bestimmung der Diffusionskonstante nicht gültig ist.

Zur Versuchsdurchführung wurden des weiteren folgende Vorbereitungen getroffen:

Zunächst wurden einzelne PAH-Standardlösungen mit Mikroemulsion der obigen Zusammensetzung, n-Pentan und 16%-iger wäßriger Marlipal 27/40-Lösung als Lösungsmittel hergestellt. Hierbei wurden in Mikroemulsion 0,015 mmol/l NAPH (2 Ring-PAH), 0,03 mmol/L ANTR (3-Ring-PAH), 0,05 mmol/l PYR (4-Ring-PAH), 0,06 mmol/l BaP (5-Ring-PAH), 0,06 mmol/l ANT (6-Ring-PAH) und 0,09 mmol/l COR (7-Ring-PAH) und in n-Pentan 0,02 mmol/l NAPH, 0,04 mmol/L ANTR, 0,05 mmol/l PYR, 0,08 mmol/l BaP, 0,05 mmol/l ANT und 0,2 mmol/l COR gelöst. Die wäßrige Tensid-Lösung wurde mit PAHs gesättigt. Die Konzentrationen lagen im μmol -Bereich.

Wie in Kap. 2.4. beschrieben, wurden bei der Herstellung der Mikroemulsion zwei verschiedene Tensidchargen verwendet. Die Mikroemulsion mit dem gealterten Tensid hatte einen Stabilitätsbereich des Einphasengebietes zwischen 24°C und 28°C, während die Mikroemulsion

mit der frischen Tensidcharge im Temperaturbereich zwischen 19°C und 23°C einphasig stabil ist. Zunächst wurden Dispersionsversuche mit der Mikroemulsion mit gealterten Tensid bei 27°C durchgeführt. Diesen wurden daraufhin Messungen mit der frischen Mikroemulsion bei 20°C gegenübergestellt.

Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

500 ml Mikroemulsion wurden in einer verschraubbaren Glasflasche vorgelegt. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von n-Pentan bei den genannten Arbeitstemperaturen war die Verwendung eines Schraubverschlusses mit Teflondichtung unumgänglich. Über einen Teflonschlauch wurde die Lösungsmittelvorratsflasche mit der HPLC-Pumpe verbunden. Vor dem Start jeder Messung mußte sichergestellt sein, daß in den Kapillaren reine einphasige Mikroemulsion durchströmt. Vor allem bei Beginn eines Meßtages bestand die Gefahr, daß aufgrund von Temperaturschwankungen in den Kapillaren eine trübe Emulsion entstand. In dem Fall mußte die Kapillare mit iso-Propanol gespült werden. Dann wurde mit der Mikroemulsion solange gespült, bis am Detektorausgang das Elutionsmittel einphasig ankam und im Chromatogramm eine ruhige Grundlinie zu erkennen war. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde während des Spülens beliebig zwischen 0,1 und 0,5 m/s gewählt. Für die Messung wurde ein Durchfluß von 0,05 m/s gewählt. Unter diesen Bedingungen wurde dann über das 6-Wege-Ventil die 20µl-Probeschleife mit Hilfe einer Injektionsspritze, die an das Ventil mit einem Luer-Konus-Ausgang und einer G-Kupplung aus PTFE (CS-Chromatographie-Service, Langerwehe) angeschlossen war, mit der entsprechenden PAH-Standardlösung gefüllt. Über diese wurde die Standardlösung in die 33m Kapillare eingeschleust. Am Sechs-Wege-Ventil war ein Magnetkontakt angebracht, der beim Umlegen des Ventilhebels den Startimpuls für den computergesteuerten Integrator gab.

5.6. Ergebnisse und Diskussion

Tab.A5.3a-c zeigen, daß der Versuchsaufbau bei entsprechender Wahl der Durchflußgeschwindigkeit für die Bestimmung von Diffusionskonstanten polyzyklischer Aromaten in Mikroemulsion und n-Pentan geeignet ist. Aufgrund der geringen Durchflußgeschwindigkeit war einerseits gewährleistet, daß die longitudinale Diffusion vernachlässigbar ist und damit Gleichung (5.15) bzw. (5.16) gilt, und andererseits, daß kein Sekundärfluß auftreten kann. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch für die Messungen der Diffusionskonstanten in wäßriger Tensid-Lösung. Der Quotient $D_{12}\mu/R^2$ ließe sich aufgrund

der kleinen Diffusionskonstanten nur dann auf einen Wert >10 steigern, wenn man die Durchflußgeschwindigkeit auf 0.01 m/s senkt. Dies führt jedoch zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Varianz. Grund dafür ist, daß der Peak sehr breit wird und die Peakintensität aufgrund der geringen Konzentration sehr gering ist. Diese läßt sich aufgrund der schlechten Löslichkeit von PAHs in wäßriger Marlupal 24/70-Lösung nicht erhöhen.

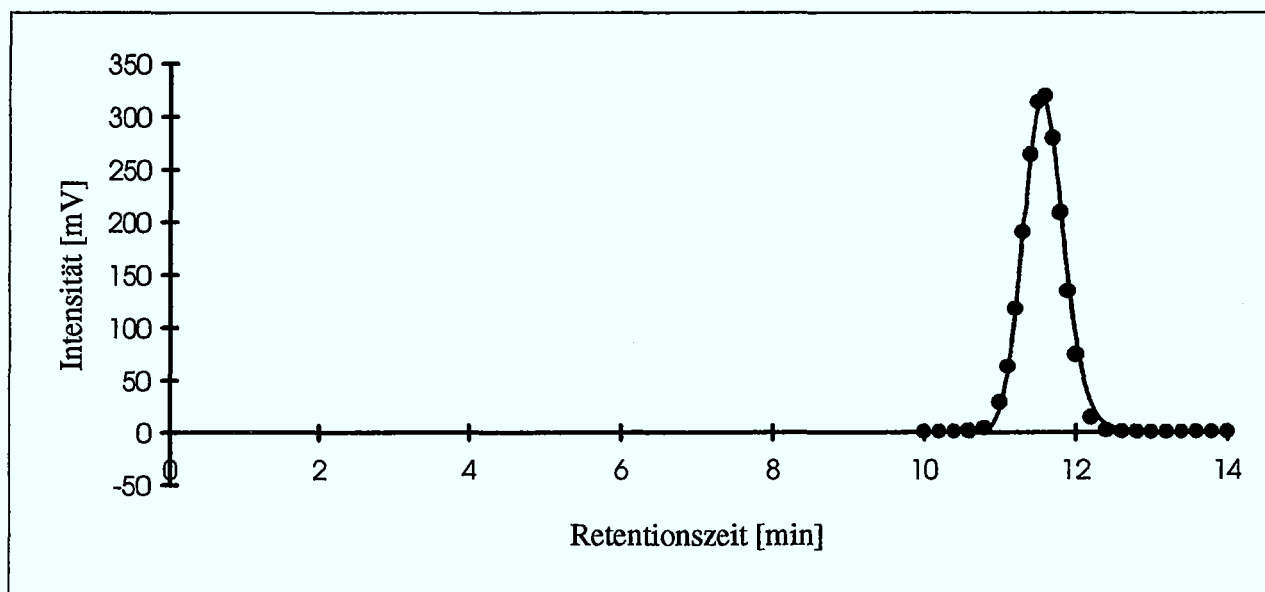


Abb. 5.3: Meßkurve und errechnete Datenpunkte am Beispiel einer Dispersionsmessung von Pyren in Mikroemulsion bei 20 °C

Wie aus Kapitel 5.2. vorhergesagt, erhält man einen symmetrischen, gaußförmigen Peak als Meßkurve. Die Retentionszeit ergibt sich somit aus dem Peakmaximum. Die Varianz wurde iterativ ermittelt, indem die Werte der Meßkurve an die Funktion der Standardnormalverteilung über die Minimierung der Fehlerquadrate angepaßt wurde. Als variable Größen wurden zweckmäßigerweise die Fläche und die Varianz zugelassen. Abb. 5.3 zeigt am Beispiel der Dispersionsmessung von Pyren in Mikroemulsion bei 20°C, daß sich die Meßkurven genau anpassen lassen. Tab. A5.3a-f zeigt die nach Gleichung (5.14) bzw. (5.16) errechneten Diffusions- und Dispersionskonstanten, sowie die Retentionzeit und der rechte Term der Gleichung (5.24). Da dieser Term in allen Messungen sehr viel kleiner ist als die Retentionszeit, kann der Effekt des Sekundärflusses vernachlässigt werden.

In Tab. A5.4a-f im Anhang sind die korrigierten Diffusionskonstanten für die einzelnen Messungen aufgelistet. Als Grundlage für die Korrektur werden die Gleichungen (5.26) bis (5.36) verwendet. Die Länge der Küvette dL beträgt 11 mm, das Küvettenvolumen $V_D = 5 \mu\text{l}$, das Volumen der Probeschleife $V_I = 20 \mu\text{l}$ und der Durchmesser a_c sowie die Länge l des Anschlußrohres 0,25 mm bzw. 50 cm.

Es ergaben sich Korrekturen für die Retentionszeit, die einheitlich bei 0,075% liegen. Anders verhalten sich die Korrekturen für die Varianzen. Hier läßt sich eine Elutionsmittelabhängigkeit erkennen. In Mikroemulsion liegt die Korrektur zwischen 1% und 2%. Bei den Meßergebnissen mit n-Pentan liegen die Korrekturen etwas niedriger und mit der wäßrigen Tensid-Lösung erheblich darüber (6-7%). Es zeigt sich, daß die Länge der Küvette keinen großen Fehler verursacht. Anders ist es bei den anderen Faktoren. Hier ist der Fehler deutlich gravierender.

Wie in Abb. 5.4 und 5.5 zeigen, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Ringzahl der Polyzyklen.

In beiden Mikroemulsionslösungen zeigt lediglich Pyren (Ringzahl 4) eine Abweichung vom linearen Verhalten. Außerdem ist bemerkenswert, daß in n-Pentan der Abfall der Diffusionskonstanten in Abhängigkeit von der PAH-Ringzahl bei höheren Temperaturen wesentlich geringer ist. Möglicherweise sinkt die Abhängigkeit der Diffusivität von der Größe der Polyaromaten in n-Pentan aufgrund der Nähe zum Siedepunkt (37°C) des Lösungsmittels. Um auszuschließen, daß aufgrund von turbulenten Strömungen keine Bedingungen mehr herrschen, die eine Annäherung an das ideale Modell zulassen, wurden temperaturabhängige Dichte- und Viskositätsmessungen durchgeführt. Es ergaben sich jedoch aus den Messungen Reynolds-Zahlen, die deutlich unter 2300 lagen, so daß von laminarer Strömung ausgegangen werden kann.

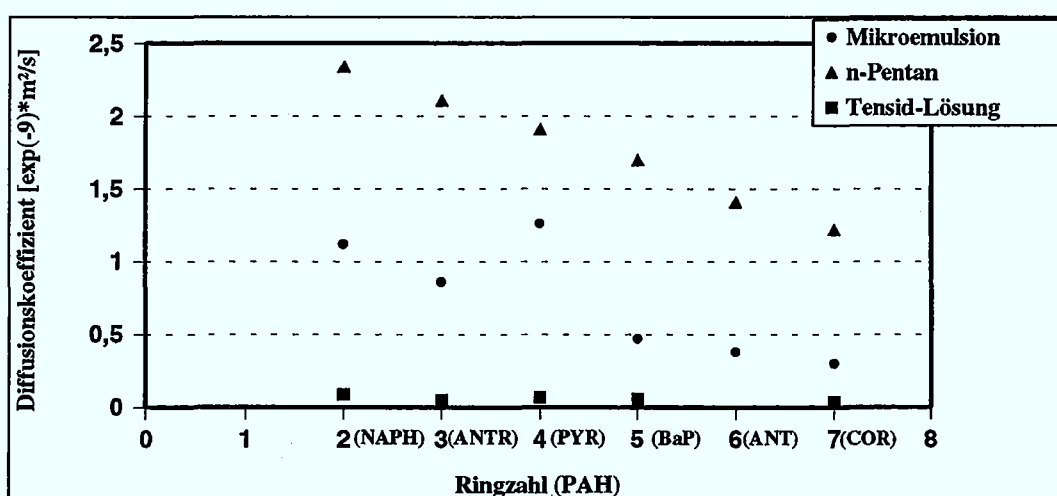


Abb 5.4: Diffusionskonstanten ausgewählter PAHs in n-Pentan, Mikroemulsion und Tensidlösung bei 20°C in Abhängigkeit von der Ringzahl

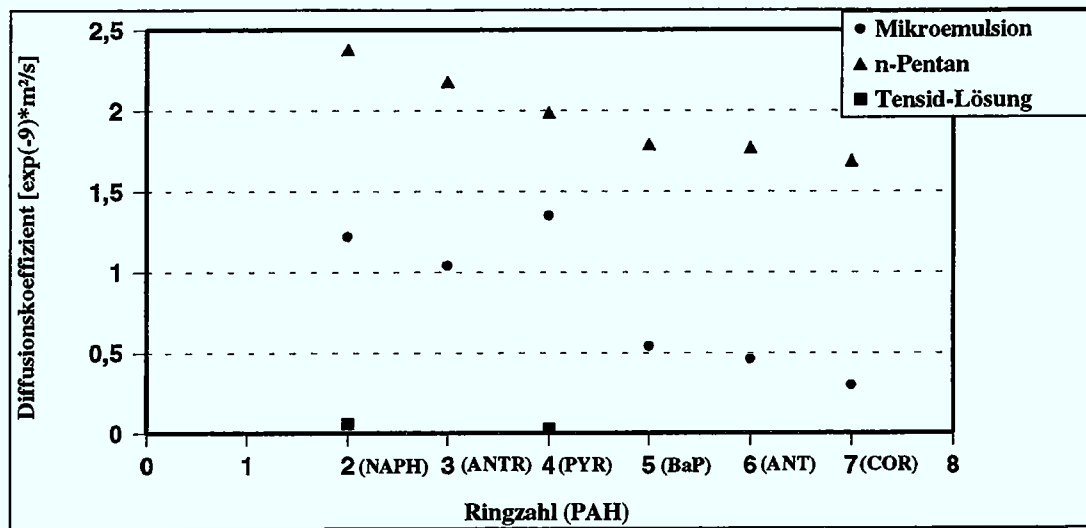


Abb 5.5: Diffusionskonstanten ausgewählter PAHs in n-Pentan, Mikroemulsion und Tensidlösung bei 27°C in Abhängigkeit von der Ringzahl

6. Modelluntersuchungen zum Transport von PAHs durch Bodensäulen

6.1. Transportverhalten von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch Bodensäulen

6.1.1. Theoretische Aspekte

6.1.1.1. Denkansätze

Nachdem in Kap. 5. eingehend der Mechanismus von Diffusionsprozessen in Kapillaren betrachtet wurde, sollten nun die Transportvorgänge in gepackten Säulen näher untersucht werden. Hierzu wurden in den fünfziger Jahren einige Modelle erarbeitet mit dem Ziel, die Theorie der Gaschromatographie besser zu verstehen. Es gibt praktisch zwei Denkansätze, die in der Literatur als kontinuierliche und diskontinuierliche Darstellungsmethoden beschrieben werden [52]. Die kontinuierliche Methode ist zurückzuführen auf die Arbeiten von Lapidus und Amundson [53], während der Grundgedanke, der von der diskontinuierlichen Darstellungsmethode herrührt, seinen Höhepunkt in den Arbeiten von Glueckauf fand [54].

Bevor nun die beiden Modelle beschrieben werden, soll zunächst die Stoffbilanz in chromatographischen Prozessen betrachtet werden.

Der Fluß eines Gases oder einer Flüssigkeit durch eine gepackte Säule kann generell mit dem Modell der dispersiven Kolbenströmung charakterisiert werden. Hierbei betrachtet man in einem strömenden homogenen Gemisch lediglich eine Komponente, deren Konzentration in der mobilen Phase c eine Funktion des Ortes und der Zeit sei. Betrachtet man die Prozesse, die in einem beliebigen Volumenelement der Säule stattfinden, so kann man dem System folgende Kontinuitätsgleichung zugrunde legen.

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(u_0 c) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (6.1)$$

Der erste Term ist der Diffusionsterm. D_L ist hierbei der lineare Dispersionskoeffizient. Dieser Term beschreibt die Diffusion der betrachteten Komponente in axialer Richtung, die im fluiden Medium nach dem Fick'schen Gesetz stattfindet. Der zweite Term bedeutet den konvektiven Fluß. u_0 ist hierbei die mittlere Flußgeschwindigkeit. Der dritte Ausdruck gibt die zeitliche

Abhängigkeit der Konzentrationsänderung in der mobilen Phase wieder. Die Sorptionsvorgänge zwischen der mobilen und der stationären Phase werden durch den vierten Term beschrieben. Er enthält die Information von der Größe der Menge, die auf ein Volumenteil der Säule bezogen pro Zeiteinheit in die stationäre Phase übergeht. $\bar{q}$ ist die Konzentration in der adsorbierten Phase gemittelt über ein Partikel. ϵ ist hier die Schüttungsporosität, so daß $(1 - \epsilon)/\epsilon$ das Volumenverhältnis zwischen der stationären und mobilen Phase widerspiegelt.

Für den Modellansatz werden nun verschiedene Vereinfachungen eingeführt:

1. Die Strömungsgeschwindigkeit sei an allen Stellen entlang der Säule konstant. Diese Näherung gilt jedoch nur bei geringen Konzentrationen, da die Sorption eine Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit bedingt [55,56]
2. Der Diffusionskoeffizient wird aufgrund der niedrigen Konzentrationen als konstant betrachtet, da sonst die Nichtlinearität der Adsorptionsisotherme stark ins Gewicht fällt.

Die Randbedingungen für das System sollen sein

$$\text{Stufe:} \quad c(z, 0) = q(z, 0) = 0, \quad c(0, t) = c_0 \quad (6.2)$$

$$\text{Puls:} \quad c(z, 0) = q(z, 0) = 0, \quad c(0, t) = c_0 \delta(t) \quad (6.3)$$

Im einfachsten Fall gilt für die Sorptionsvorgänge der Ansatz der linearen treibenden Kraft (LDF-Modell, eng.: linear driving force)

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - \bar{q})$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k'(c - c^*) \quad (6.4)$$

wobei k als LDF-Massentransferkoeffizient oder Desorptionskonstante bezeichnet werden kann (vgl. Kap. 6.1.1.4.).

Diese Gleichungen sind die Grundlage der häufig verwendeten „linear driving force Annäherung“, die erstmals von Glueckauf [57] vorgestellt wurde. In Gl. (6.4) ist $k = 15 D_e / R_p^2$, wobei D_e die effektive Diffusivität in der adsorbierten Phase und R der Partikelradius ist. Diese beschreibt das dynamische Verhalten eines diffusionskontrollierten Systems. Sie ist eine gute Annäherung für lineare bzw. annähernd lineare Systeme, in denen die Säule nicht zu lang ist.

Wie schon eingangs beschrieben, wurden zwei Darstellungsmethoden entwickelt. Beim kontinuierlichen Denkansatz konnten Lapidus und Amundson mit Hilfe der Laplace-Transformation die Transportgleichung der Chromatographie für beliebige Anfangs- und Randbedingungen lösen. Hierbei wurde die Längsdiffusion in der mobilen Phase, nicht aber die laterale in den Phasen berücksichtigt.

Bei der diskontinuierlichen Methode konnte Glueckauf zeigen, daß im Falle einer impulsartigen Stoffzugabe das Quadrat des Quotienten aus den ersten beiden Momenten gleich dem Kehrwert der Trennstufenzahl ist.

Die Momente lassen sich direkt aus der Lösung der Modellgleichung in der Laplace-Form durch Anwendung des van der Laan-Theorems [58] erhalten. Sie umschließen die Effekte des externen Film-Massentransferwiderstands, der Mikro- und Makrodiffusionsvorgänge und der Sorptionsvorgänge an der Oberfläche, welche die Arbeitsgruppen von Haynes und Sarma [59], Hashimoto und Smith [60], sowie Ma und Mancel [61] fast zeitgleich herleiteten.

Für das erste Moment kann man schreiben

$$\mu = \frac{L}{u_0} \left[1 + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) K \right] \quad (6.5)$$

L ist hier die Länge der Säule, u_0 die Strömungsgeschwindigkeit und K die Gleichgewichtskonstante für den Desorptions- und Adsorptionsprozeß des gelösten Stoffes in der stationären Phase, auf die in Kap. 6.1.1.2. näher eingegangen wird. Eine gebräuchliche allgemeine Form unter Einbezug des zweiten Moments für ein biporöses System ist

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{u_0 L} + \frac{\epsilon v}{L(1-\epsilon)} \left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\epsilon_p D_p} + \frac{r_c^2(K-\epsilon_p)}{15K^2 D_c} \right] \left[1 + \frac{\epsilon}{(1-\epsilon)K} \right]^2 \quad (6.6)$$

wobei μ durch Gl. (6.5) gegeben ist. R_p ist der Partikelradius, r_c der Kristallradius, k_f wird als externer Massentransferkoeffizient bezeichnet. ε_p ist die Porosität des adsorbierenden Partikels und D_p bzw. D_c ist die Mikroporen- bzw. intrakristalline Diffusivität.

In gasförmigen Systemen ist häufig jeder einzelne Adsorptionsschritt schnell gegenüber der Desorption, so daß K daher sehr groß ist. Dadurch vereinfacht sich die Gl. (6.6) zu

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{D_L}{u_0 L} + \frac{\varepsilon v}{L(1-\varepsilon)} \left[\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15K^2 D_c} \right] \quad (6.7)$$

Diese Gleichung muß bei flüssigen Systemen mit Vorsicht behandelt werden, da hier die Vorgabe $K \gg \varepsilon_p$ nicht immer erfüllt ist.

Im Vorhergehenden wurde das dynamische Verhalten einer Säule durch Terme der differentiellen Massenbilanz für adsorbierte und flüssige Phase in einem Element der Säule beschrieben. Eine alternative Annäherung ist das Plattenmodell. Auch wenn das Plattenmodell physikalisch weniger realistisch ist, läßt sich zeigen, daß dieses Modell ähnliche Ergebnisse liefert wie das Differentielle. Bei hinreichend langen Säulen werden die Ergebnisse nahezu identisch.

Das Modell basiert auf der Annahme, daß in einer ideal durchmischten Zelle ein Massenübergang zwischen flüssiger und adsorbierter Phase stattfindet. Die vorübergehende Massenbilanz der beiden Phasen ergibt

$$\varepsilon u_0 c_0 = \varepsilon u_0 c_0 + V_c \frac{dc}{dt} + V_q \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (6.8)$$

V_c bzw. V_q ist das Volumen der mobilen bzw. stationären Phase. Durch Laplace-Transformation der beiden Gleichungen erhält man den Ausdruck für die transformierte Form

$$\frac{\tilde{c}}{c_0} = \left\{ 1 + \frac{sl}{u_0} \left[1 + \frac{[(1-\varepsilon)/\varepsilon]K}{1+s/k} \right] \right\}^{-1} \quad (6.9)$$

und für N identische Stationen

$$\frac{\tilde{c}}{c_0} = \left\{ 1 + \frac{sl}{u_0} \left[1 + \frac{[(1-\varepsilon)/\varepsilon] K}{1+s/k} \right] \right\}^{-N} \quad (6.10)$$

s sei hier eine Laplace-Transformationsvariable und l ein Längenelement der Säule. Der Ausdruck für die Momente, wiederum abgeleitet vom van der Laans Theorem, lautet

$$\mu = \frac{Nl}{u_0} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) K \right] \quad (6.11)$$

$$\frac{\sigma^2}{2\mu^2} = \frac{1}{2N} + \frac{\varepsilon u_0}{Nl(1-\varepsilon)} \frac{1}{kK} \left[1 + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)K} \right]^{-2} \quad (6.12)$$

Es zeigt sich, daß Gl. (6.13) und (6.8) identisch sind, mit

$$N = \frac{L}{l} = \frac{u_0 l}{2D_L} \quad (6.13)$$

N ist die Anzahl der theoretischen Böden einer Säule. Die Höhenäquivalente eines theoretischen Bodens ergeben sich aus

$$HETP = \frac{\sigma^2}{\mu^2} = \frac{2D_L}{u_0} + \frac{2\varepsilon u_0}{(1-\varepsilon)} \frac{1}{kK} \left[1 + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)K} \right]^{-2} \quad (6.14)$$

Als grobe Annäherung für den axialen Dispersionskoeffizient läßt sich schreiben

$$D_L \approx 0,7 D_{12} + u_0 R_p \quad (6.15)$$

so daß

$$HETP \approx \frac{1,4 D_{12}}{u_0} + R_p + \frac{2\varepsilon u_0}{(1-\varepsilon)} \frac{1}{kK} \left[1 + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)K} \right]^{-2} \quad (6.16)$$

wird, aus der die klassische Form der van Deemter Gleichung [28] wird

$$HETP = \frac{A_1}{u_0} + A_2 + A_3 u_0 \quad (6.17)$$

mit $A_1 = 1,4 D_m$, $A_2 = 2 R_p$ und $A_3 \equiv [2\varepsilon / (1 - \varepsilon) kK] / [1 + \varepsilon / (1 - \varepsilon) K]^2$.

Die Näherung in Gleichung (6.17) ist für Gase hinreichend untersucht worden. Für Flüssigkeiten sind bisher keine intensiven Untersuchungen durchgeführt worden, so daß nicht geklärt ist, ob diese Näherung gilt [62].

6.1.1.2. Betrachtung des LDF-Massentransferkoeffizienten k und der Gleichgewichtskonstanten K

Es sollen nun die LDF-Massentransferkoeffizienten k und Gleichgewichtskonstante K , die in die Transportgleichungen und nicht zuletzt in die van Deemter-Gleichung eingehen, näher betrachtet werden. Hierzu soll nochmals das LDF-Modell zu Rate gezogen werden. Wie in Kap. 4.1 beschrieben, lassen sich mit einem linearen Ansatz die Sorptionsvorgänge beschreiben mit der Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = k_d q - k_a c \quad (4.1)$$

bzw. ausgedrückt in Form der zeitlichen Änderung des Gehaltes an adsorbierter Materie

$$\frac{dq}{dt} = -k_d q + k_a c \quad (6.18)$$

Aus dem Gleichgewichtszustand ($\frac{dq}{dt} = 0$) folgt

$$q = K c \quad (6.19)$$

mit

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (6.20)$$

Im Ungleichgewicht muß der Gehalt an adsorbierter bzw. desorbierter Materie q bzw. c durch $(q - q^*)$ bzw. $(c - c^*)$ ersetzt werden, so daß die Bilanzgleichung lautet

$$(q - q^*) V_q - (c - c^*) V_c = 0 \quad (6.21)$$

Die zeitliche Änderung von q läßt sich somit wahlweise durch

$$\frac{dq}{dt} = k(q - q^*) \quad (6.4a)$$

bzw.

$$\frac{dq}{dt} = k'(c^* - c) \quad (6.4b)$$

ausdrücken, wobei

$$k' = k \frac{V_c}{V_q} = k \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \quad (6.22)$$

ist.

Gleichung (6.18) muß nun umgeformt werden in

$$\frac{dq}{dt} = -k_d(q - q^*) + k_a(c - c^*) \quad (6.23)$$

Unter Berücksichtigung der Bilanzgleichung (6.21) ergibt sich

$$\frac{dq}{dt} = -k_d(q - q^*) + k_a \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) (q - q^*) = \left(k_d + k_a \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \right) (q - q^*) \quad (6.24)$$

Hinter der Konstanten k in Gleichung (6.22) verbirgt sich also

$$k = -k_d + k_a \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (6.25)$$

6.1.1.3. BET-Messungen

Da fast alle relevanten Adsorbentien poröse Materialien sind, ist ein Schlüsselparameter, welcher erforderlich ist, um ein Adsorbens zu charakterisieren, die spezifische Oberfläche. Wie leicht einsehbar, ist die physikalische Adsorptionskapazität begrenzt durch eine dicht gepackte Monoschicht eines Adsorbates. Durch die Bestimmung der Sättigungsgrenze aus einer Isotherme mit einem Molekül bekannter Größe läßt sich somit auf relativ einfache Weise die spezifische Oberfläche bestimmen. Die Schwierigkeiten, die hierbei auftreten, sind, daß Chemisorptionsvorgänge gewöhnlich einen größeren Raum beanspruchen. Daher erhält man keine dichte Packung, und man kann keine Beziehung zwischen der Sättigungsgrenze des Adsorbens und der spezifischen Oberfläche aufstellen. Mit der physikalischen Adsorption geht dagegen die Bildung von Multischichten einher, so daß aus den Isothermen nicht leicht ersichtlich ist, wann die Sättigungsgrenze der ersten Schicht erreicht ist. Dieses Problem lösten erstmals Brunauer, Emmet und Teller [63], indem sie eine einfache Modellisotherme zur Berechnung von Mehrfachschichtadsorptionen entwickelten, dieses Modell zur Extraktion von Monoschichtkapazitäten nutzten und damit einhergehend zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen. Das sogenannte BET-Modell enthält eine Anzahl von Idealisierungen, die lediglich als eine erste Annäherung an das reale Modell betrachtet werden kann. Es wird angenommen, daß jedes Molekül in der ersten Adsorptionsschicht Platz für eine zweite und höhere Schicht bietet. Die Moleküle in den höheren Schichten können als eine kondensierte Flüssigkeit angesehen werden. Aufgrund der Tatsache, daß Adsorptionskräfte um Größenordnungen stärker sind als Kondensation, lösen sich kondensierte Gaspartikel sehr viel schneller als adsorbierte. Daher lassen sich adsorbierte und kondensierte Gaspartikel bei geeignetem Versuchsaufbau unterscheiden. Man geht folgendermaßen vor: Eine Gasbürette mit einem definierten Volumen wird bei -195°C mit konstanten Volumina an Stickstoff V ,

2V,3V etc. gefüllt, nachdem sie sorgfältig evakuiert wurde, worauf sich die Drücke p' , $2p'$, $3p'$ etc. einstellen. Füllt man nun die Bürette mit dem Adsorbens und gibt die gleichen Volumina Stickstoff nach dem Evakuieren zu, so adsorbiert ein Teil des Stickstoffs am Adsorbens, so daß sich Drücke p , $2p$, $3p$ etc. einstellen, die kleiner sind als p' , $2p'$, $3p'$ etc. Da die Volumina an Stickstoff, die zugegeben wurde, und deren korrespondierenden Drücke bekannt sind, lassen sich aus den Drücken p , $2p$, $3p$ etc. die adsorbierte Menge an Stickstoff errechnen. Man erhält so eine Isotherme, die über einen gewissen Bereich linear ist. In diesem Bereich belegen die Stickstoffmoleküle das Adsorbens mit einer Monoschicht. Ist die erste Schicht vollständig bedeckt, so kondensieren die Stickstoffmoleküle in mehreren Schichten, worauf die Isotherme exponentiell steigt. Wenn man nun im umgekehrten Fall definierte Stickstoffvolumina dem System entzieht, erhält man eine Desorptionsisotherme. Da die Geschwindigkeitskonstanten von Adsorptions- und Desorptionsprozessen unterschiedlich groß sind, erhält man beim Erstellen eines p/p_0 - V_a -Diagramm eine Hysterese. Der Graph mit den höheren V_a -Werten resultiert aus den Adsorptionsvorgängen, der mit niedrigeren V_a -Werten aus den Desorptionsvorgängen. Abb. 6.1 zeigt ein Beispiel-Diagramm. Die Messung wurde am Lurgi(I)-Boden (vgl. Kap. 3.) durchgeführt. Aus dem vorangegangenen Modell läßt sich nun die BET-Isotherme ableiten. Die zugrundeliegende Gleichung lautet:

$$V_a = \frac{V_m K \frac{p}{p_0}}{1 - \frac{p}{p_0}} \left[\frac{1 - (n-1) \left(\frac{p}{p_0} \right)^n + n \left(\frac{p}{p_0} \right)^{n+1}}{1 + (K-1) \left(\frac{p}{p_0} \right) - K \left(\frac{p}{p_0} \right)^{n+1}} \right] \quad (6.26)$$

V_a ist hier das adsorbierte Gasvolumen, wobei keine Unterscheidung zwischen adsorbierten und kondensierten Partikeln gemacht wird, V_m ist das Volumen der Gases, welches in einer Monoschicht adsorbiert ist, n die Anzahl der Schichten und K das Verhältnis der Adsorptions- und Desorptionskonstanten k_a/k_d , die im Gegensatz zu den anderen Größen temperaturabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit folgt aus der van't Hoff-Gleichung

$$K = K_0 e^{\frac{\Delta H_0}{RT}} \quad (6.27)$$

ΔH_0 ist hier die Adsorptionseenthalpie. Durch Iteration der Adsorptionsisotherme lassen sich V_m , K und n ermitteln.

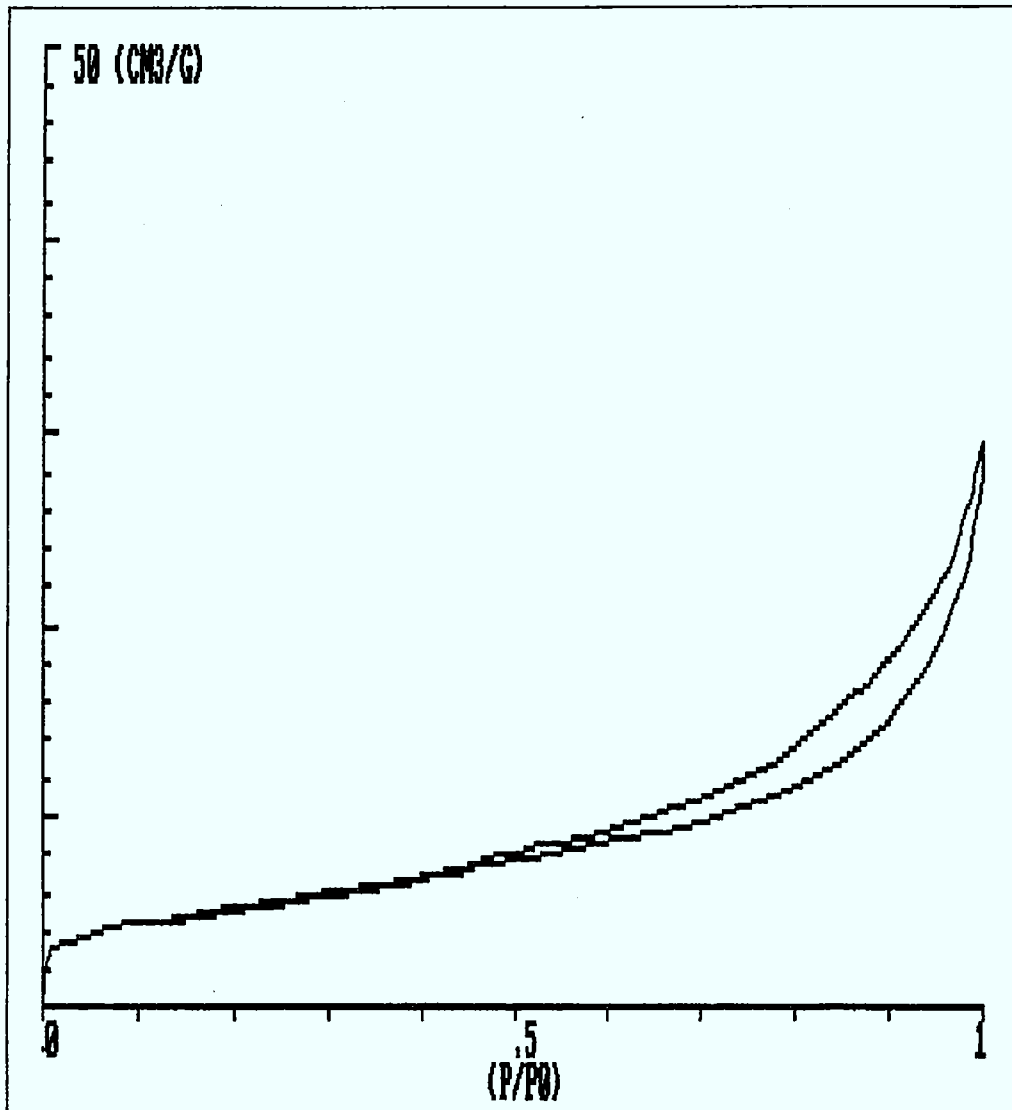


Abb. 6.1: Beispiel eines p/p_0 - V_a -Diagramms resultierend aus einer BET-Messung mit Lurgi I-Boden

Bei Substanzen mit geringer Mikroporosität lässt sich V_m mit Hilfe der einfachen BET-Gleichung lösen, die lautet

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{K-1}{V_m K} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6.28)$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich, berücksichtigt man hier lediglich den linearen Anteil des Graphen. Bei der Betrachtung von $p/(V_a(p_0 - p)) = f(p/p_0)$ erhält man die Steigung

$$m = \frac{K-1}{V_m K} \quad (6.29)$$

und den Ordinatenabschnitt

$$b = \frac{1}{V_m K} \quad (6.30)$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich, daß

$$V_m = \frac{1}{m+b} \quad (6.31)$$

ist. Aus V_m , dem Gasvolumen der Monoschicht, läßt sich nun die spezifische Oberfläche S_s ermitteln. Hierzu muß zunächst von einer Volumeneinheit in eine Flächeneinheit umgerechnet werden. Die Menge Z an adsorbierten Teilchen, die 1 cm^3 Gasvolumen bei Normalbedingungen entspricht, kann über die Avogadro-Zahl N_A ermittelt werden

$$Z = \frac{N_A}{22414} \quad (6.32)$$

Die Flächenausdehnung von 1 cm^3 Gas, das als Adsorbat S_0 im monomolekularen Zustand ist, ist dann gegeben durch

$$S_0 = Z a \quad (6.33)$$

wobei a der Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls ist und definiert ist als

$$a = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4 N d \sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.34)) [64]$$

Hierbei ist M das Molekulargewicht des Adsorbats und d die Dichte des Adsorbats im flüssigen Zustand. Über die Einheitsfläche S_0 und das Volumen V_m läßt sich der Flächenbedarf aller in der Monoschicht adsorbierten Teilchen errechnen, welcher als die Oberfläche des Adsorbens betrachtet werden kann.

$$S = S_0 V_m \quad (6.35)$$

Dividiert man durch die Masse W des Adsorbens, so erhält man die spezifische Oberfläche

$$S_s = \frac{S}{W} \quad (6.36)$$

Bei dieser Betrachtung muß jedoch berücksichtigt werden, daß in die spezifische Oberfläche nur die Flächen, die dem Adsorbat zugänglich sind, eingehen. Das bedeutet, daß bei Adsorbentien mit einem hohen Anteil an Mikroporen, die den Stickstoffmolekülen nicht zugänglich sind, der Fehler recht hoch werden kann. Die spezifische Oberfläche dürfte um Größenordnungen höher sein als die ermittelte.

Aus den vollständigen Adsorption-/Desorptionsisothermen lassen sich die Porenradienverteilung und Porenvolumina ermitteln. Das Gleichgewicht zwischen Gasphase und adsorbierter Phase während des Desorptionsvorgangs unterliegt zwei Mechanismen:

1. Physikalische Adsorption einer multimolekularen Schicht
2. Kapillarkondensation im inneren Kapillarvolumen, wobei Poren bei Sättigungsdruck p_0 gefüllt sind mit dem Adsorbat in flüssiger Phase.

Wenn der Druck ausgehend vom Sättigungsdruck p_0 zu einem Wert p reduziert wird, läßt sich das Volumen des desorbierten Gases, ausdrücken als

$$V_0 - V = \int_{r_p}^{\infty} (r - t)^2 L(r) dr \quad (6.37)$$

V_0 ist das adsorbierte Gasvolumen beim Sättigungsdruck p_0 , V das adsorbierte Gasvolumen beim reduzierten Druck p , L die Gesamtlänge und r der Radius der Pore. Ferner ist r_p der kritische Porenradius bzw. der Radius der größten gefüllten Pore bei Druck p und t die Dicke der multimolekularen Schicht. Wheeler betrachtet den aktuellen Porenradius als die Summe der Dicke der multimolekularen Schichten - diese Betrachtungsweise ist mit der BET-Theorie vergleichbar- und den berechneten Radius über die Theorie der Kapillarkondensation. Hierzu werden einige vereinfachte Betrachtungen vorausgesetzt:

1. Die Poren sind zylindrisch
2. Die Menge des Adsorbats im Gleichgewicht mit der Gasphase ist nur durch die beiden oben genannten Mechanismen, also physikalische Adsorption an der Porenwand und der Kapillarkondensation im Volumen der inneren Kapillare bestimmt.

Die Dicke der Schicht läßt sich als Funktion des relativen Druckes p/p_0 bestimmen. Zusätzlich erhält man über die Kelvin-Gleichung den Zusammenhang zwischen relativen Druck und dem Radius der inneren Kapillare

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\sigma V \cos\theta}{rRT} \quad (6.38)$$

σ ist hierbei die Grenzflächenspannung, θ der Kontaktwinkel, r der Kapillarradius, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur in K. Für die Berechnung des Porenvolumens muß zunächst das Volumen des Adsorbatgases beim Sättigungsdruck p_0 in das Volumen im flüssigen Zustand umgerechnet werden. Es gilt

$$V_p = \frac{0,00155 V_s}{W} \quad (6.39)$$

V_p ist hier das Porenvolumen. Der mittlere Porenradius r_m ergibt sich aus

$$r_m = \frac{2V_p}{S_s} \quad (6.40)$$

Kennt man das Porenvolumen und den mittleren Radius, so läßt sich nun die Verteilungskurve errechnen. Diese kann in integraler oder differentieller Form dargestellt werden. Jeder Punkt der integralen Verteilungskurve ergibt das Volumen einer Pore mit einem Radius, der kleiner als der vorherigen ist. Ein Beispiel für ein Porenverteilungsdiagramm zeigt Abb. 6.1.

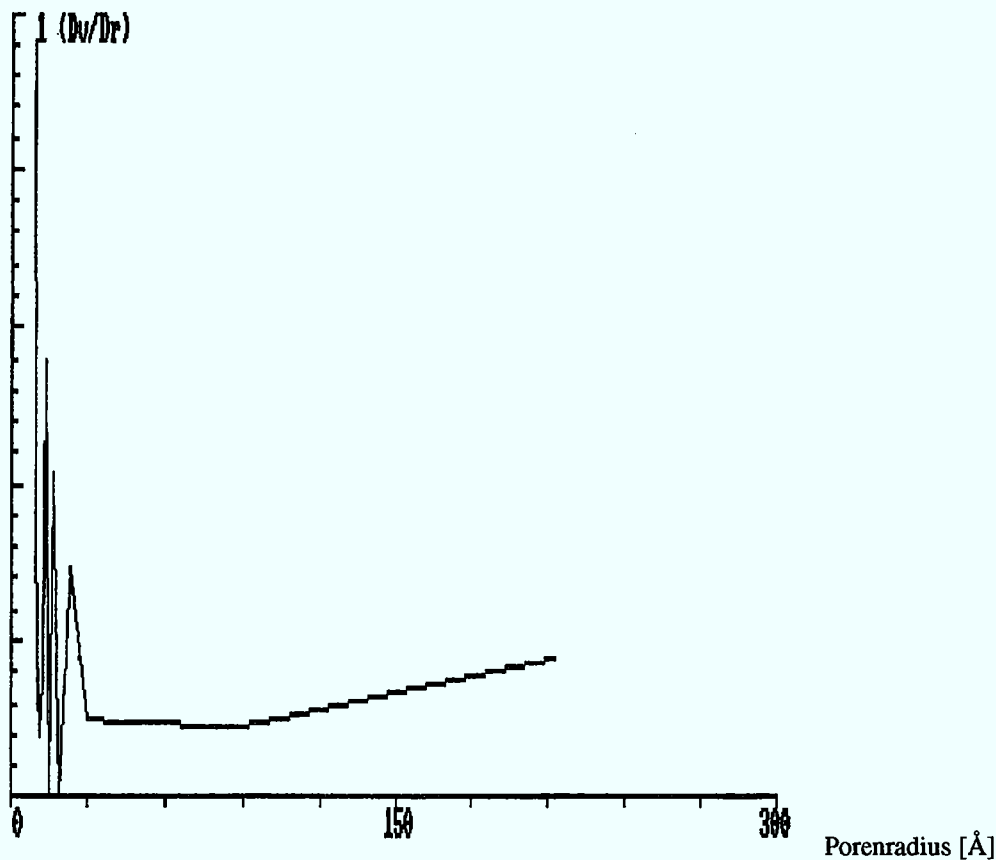


Abb. 6.2: Beispiel für ein Diagramm der Porenverteilung (Lurgi I-Boden)

6.1.1.4. Bestimmung des Volumens der mobilen Phase in einer gepackten Säule

Das Volumen der mobilen Phase V_m , welches in der Säule die stationäre Phase umgibt, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden. Wenn es für eine Säule eine Substanz gibt, die sich in der mobilen Phase löst und deren Wechselwirkungen mit der stationären Phase vernachlässigbar sind und somit die Retentionszeit lediglich von der Durchflußgeschwindigkeit abhängt, läßt sich das Volumen durch die Masse des Elutionsmittel, die in der Zeit zwischen $t = 0$ und $t = \mu$ durch die Säule fließt, und deren Dichte bestimmt werden. Es gilt also

$$V_m = \mu u_0 \quad (6.41)$$

mit

$$u_0 = \frac{V}{t}$$

Schwierigkeiten bestehen jedoch darin, daß bei keiner Substanz Wechselwirkungen mit der stationären Phase auszuschließen sind, so daß mit dieser Methode generell zu hohe V_m -Werte ermittelt werden. Eine weitere Methode zur Bestimmung von V_m besteht darin, daß die Säule mit zwei Lösungsmitteln, die sich in ihrer Dichte deutlich unterscheiden, eluiert werden. Sobald man davon ausgehen kann, daß die Säule praktisch vollständig mit dem Lösungsmittel durchspült ist, wird die Säule gewogen. Über die Massen- und Dichtedifferenzen erhält man auf relativ einfache Weise V_m . Knox und Scott [65] benutzten diese Methode, um das Elutionsvolumen von Säulen, die mit grobkörnigen Materialien (50-540 μm) gepackt sind, und aufgrund dessen die Säuleneffizienz gering ist (Bodenzahl $n < 20$) und keine gaußförmigen Peaks erhalten werden, zu bestimmen.

$$\begin{aligned} m_1 &= \rho_{E1} V_m + \rho_s V_s \\ m_2 &= \rho_{E2} V_m + \rho_s V_s \end{aligned} \quad (6.42)$$

$$V_m = \frac{m_1 - m_2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (6.43)$$

Sie verwendeten als Elutionsmittel Methanol und Dichlormethan.

6.1.1.5. Pyknometische Bestimmung der Dichte eines Festkörpers

Für die Dichtebestimmung der Modellböden stand ein Festkörper-Pyknometer AccuPyc 1330 der Fa. Micromeritics (Neuss, BRD) zur Verfügung. Dieses besteht im Prinzip aus einer Probenkammer und einer Expansionskammer. Diese sind durch ein Ventil miteinander verbunden. Zunächst werden durch Kalibrierung die Volumina der beiden Zellen bestimmt. Wenn das Ventil geschlossen ist, herrschen zunächst in beiden Zellen Bedingungen mit den Drücken p_a und T_a . Wenn nun die Probenkammer mit der Probe gefüllt ist und ein gewisser Heliumgasdruck p_1 in der Kammer aufgebaut wird, gilt nach der allgemeinen Gasgleichung

$$p_1 (V_{cell} - V_{samp}) = n_c RT, \quad (6.44)$$

wobei n_c die Anzahl der Mole an Gasteilchen in der Probenkammer und R die allgemeine Gaskonstante ist. V_{cell} ist das Zellvolumen und V_{samp} das Volumen des festen Probekörpers. In der Expansionszelle ist die allgemeine Gasgleichung gültig

$$p_a V_{ex} = n_e RT, \quad (6.45)$$

wobei n_e die Anzahl der Mole an Gas in der Expansionszelle ist.

Öffnet man nun das Ventil, so stellt sich in beiden Zellen ein Druck p_2 ein und es gilt

$$p_2 (V_{cell} - V_{samp} + V_{ex}) = n_c RT_a + n_e RT_a = p_1 (V_{cell} - V_{samp}) + p_a V_{ex} \quad (6.46)$$

bzw.

$$(p_2 - p_1)(V_{cell} - V_{samp}) = (p_a - p_2)V_{ex} \quad (6.47)$$

und damit

$$V_{cell} - V_{samp} = \frac{p_a - p_2}{p_2 - p_1} V_{ex} \quad (6.48)$$

V_{ex} ist hier das Expansionsvolumen. Durch Addition und Subtraktion von p_a im Nenner und Umformung

$$-V_{samp} = -V_{cell} + \frac{(p_a - p_2) V_{ex}}{(p_2 - p_a) - (p_1 - p_a)} \quad (6.49)$$

und Erweiterung um $(p_a - p_2)$ erhält man die Arbeitsgleichung

$$V_{samp} = V_{cell} - \frac{V_{ex}}{\frac{p_1 - p_a}{p_2 - p_a} - 1} \quad (6.50)$$

Mit bekannten Volumina und durch Messung der Drücke läßt sich auf diese Weise das Probenvolumen und somit auch die Probendichte bestimmen, wenn die Masse der festen Probe bekannt ist.

6.1.2. Experimentelles

6.1.2.1. BET-Messung

Es sollten die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der eingesetzten Modellböden Silicagel LiChrospher Si 100-5 und LiChrosorb Si 100-5 (Merck, Darmstadt, BRD), sowie Zeolith 3Å und 5Å (Aldrich, Steinheim, BRD) gemessen werden. Für diese Messungen stand eine Apparatur mit der Artikelbezeichnung Sorptomatic 1800 Series von Carlo Erba Instruments zur Verfügung. Es wurde nach der in Kap. 6.1.1.5 beschriebenen BET-Methode zur Messung von spezifischen Oberflächen vorgegangen. Für die eingesetzten Substanzen ergaben sich folgende Meßwerte:

Substanz	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Spezifisches Porenvolumen [cm ³ /g]
LiChrospher	396	1,25
LiChrosorb	296	1,05
Zeolith 3Å	308	0,40
Zeolith 5Å	297	0,35

6.1.2.2. Bestimmung des Volumens der mobilen Phase in einer gepackten Säule

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche mit fünf verschiedenen Säulen durchgeführt, und zwar mit je einer 125 mm-Säule, gepackt mit sphärischem und regulärem Silicagel Si 100 mit einer mittleren Korngröße von 5 µm (LiChrospher Si 100-5 bzw. LiChrosorb Si 100-5,) und je einer 60 mm-Säule, gepackt mit Zeolith 3Å und 5Å, deren mittlere Korngröße 3-5 µm betrug. Diese vier Säulen wurden von der Fa. Chromatographie-Service (Langerwehe) unter iso-Propanol gepackt. Als fünfte Säule wurde eine selbstgepackte 125 mm-Säule mit LiChrosorb Si 100-5 für Versuche herangezogen.

Letztere Säule wurde wie folgt gepackt. Es wurden ca. 2 g LiChrosorb in wenigen ml einer ca. 16%-igen Marlipal 24/40 / n-Pentan-Lösung aufgeschlemmt. Diese Suspension wurde in die Säule gegossen und an die Apparatur unter das Lösungsmittelreservoir, daß ebenfalls eine Marlipal 24/40 / n-Pentan-Lösung enthielt, geschraubt. Mit Hilfe von Druckluft (3 kg/cm²), die auf das Lösungsmittel preßte, wurde der Feststoff in der Säule verdichtet. Nach wenigen Minuten war der Vorgang beendet. Eine Säule konnte dann als dicht gepackt betrachtet werden, wenn das Lösungsmittel in Tropfen und nicht als Rinnsal aus der Säule austrat. Letzteres deutet auf Kanalbildung in der Säule hin. In dem Fall muß der Stopfvorgang wiederholt werden.

Alle fünf Säulen wurden zunächst ca. 20 min mit i-Propanol (Riedel-deHaen, Seelze; Dichte = 0,78 g/cm³), dann mit Dichlormethan (Riedel-deHaen, Seelze, Dichte = 1,33 g/cm³) eluiert. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 0,2 ml/min. Nach jedem Spülvorgang wurde die Säule gewogen. Aus den Massen und Dichtedifferenzen ließ sich nach Gleichung (6.46) das Volumen der Säule V_m errechnen. Zur Überprüfung der Akurazität dieser Methode, wurde von der Säule nach Beendigung der Säulenversuche die Fritten an beiden Enden entfernt und die Säule im Trockenschrank eine Woche bei 60°C gelagert, so daß das Lösungsmittel sich verflüchtigte. Diese trockenen Säulen wurden gewogen und zur Bestimmung von V_m herangezogen. In allen drei Fällen (i-Propanol-Dichlormethan, i-Propanol-trocken, Dichlormethan-trocken) sollte sich derselbe V_m -Wert ergeben. Es ergaben sich folgende Werte:

Säule	$\frac{m(i\text{-Pr})-m(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}{\rho(i\text{-Pr})-\rho(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}$	$\frac{m(i\text{-Pr})-m(\text{trocken})}{\rho(i\text{-Pr})-\rho(\text{Luft})}$	$\frac{m(\text{CH}_2\text{Cl}_2)-m(\text{trocken})}{\rho(\text{CH}_2\text{Cl}_2)-\rho(\text{Luft})}$
LiChrosorb Si 100-5	1,64 ml	1,66 ml	1,65 ml
LiChrosorb Si 100-5 *	0,54 ml	-	-
LiChrospher Si 100-5	1,13 ml	1,11 ml	1,12 ml
Zeolith 3Å	0,34 ml	0,44 ml	0,40 ml
Zeolith 5Å	0,35 ml	0,33 ml	0,34 ml

LiChrosorb Si 100-5* symbolisiert die selbstgepackte Säule.

6.1.2.3. Bestimmung der Dichte der eingesetzten Modellböden

Zunächst wurde das Volumen der Probenzelle des Festkörperpyknometers bestimmt. Hierzu wurde ein bestimmter Heliumdruck zunächst in der leeren Probenkammer, dann in der Probenkammer, die mit einer Stahlkugel bekannten Volumens gefüllt war, aufgebaut und in beiden Fällen der Druckabfall bei Öffnen des Ventils zur Expansionskammer ermittelt. Aus dem Vergleich der beiden Daten konnte dann das Volumen der Probenkammer errechnet werden. Wichtig bei den Messungen ist, daß nach der Kalibrierung der Heliumdruck nicht mehr verändert wird. Außerdem muß die Temperatur im Pyknometer konstant sein. Im Falle, daß sich im Laufe eines Meßtages die Raumtemperatur änderte, mußte die Kalibrierung wiederholt werden. Dann wurde die Probenkammer ca. 1/3 mit der Bodenprobe gefüllt (ca. 0,14 g). Nach zehn automatischen Spülzyklen mit Helium wurde das Volumen der Probe in fünf Meßzyklen ermittelt. Es ergaben sich für das sphärische und reguläre Silicagel sowie für die Zeolith 3Å und 5Å folgende Dichten:

Probe	Probenvolumen [cm ³ /g]	Dichte [g/cm ³]
Silicagel LiChrospher 100-5	0,439 ± 0,002	2,275
Silicagel LiChrosorb 100-5	0,435 ± 0,004	2,297
Zeolith 3Å	0,451 ± 0,003	2,219
Zeolith 5Å	0,464 ± 0,004	2,153

6.1.2.4. Experimenteller Versuchsaufbau

In Kap. 5.3 wurde ein Versuchsaufbau zur Thermostatisierung einer 33 m langen Kapillare mit Hilfe eines Kupferzylinders, der mit Wasser durchströmt wird, beschrieben. Auf diesem Zylinder wurde zusätzlich noch ein thermostatisierbares Kupferrohr mit den Maßen installiert, in das eine analytische HPLC-Säule hineingeschoben und gekühlt werden konnte. Dieses Kupferrohr wurde über den gleichen Wasserkreislauf gekühlt (s. Abb. 2.2 in Kap. 5.5). Die Apparatur wurde so aufgestellt und die Säule so angeschlossen, daß die Säule von unten nach oben eluiert wurde. Auf diese Weise können Gasbläschen z.B. von n-Pentan, die eventuell aufgrund von Entmischungen der Mikroemulsion in der Säule entstehen können, nach oben aus der Säule gedrückt werden. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß die Mikroemulsion sich schneller in der ganzen Säule homogen verteilen kann und die tensidhaltige Wasser- bzw. iso-

Propanolmatrix, in der die Säulen gepackt wurden, vollständig aus der Säule entfernt werden kann. Auf das Packen und die Beschaffenheit der Säule wurde im Kap. 6.1.2.2. bereits eingegangen. Um die Säule optimal zu temperieren, wurde das Kupferrohr nach Einschieben der Säule mit einem Gummistopfen mit Loch von unten abgedichtet. Der Zwischenraum zwischen Kupferrohr und Säule wurde mit Wasser gefüllt. Die Anschlüsse von der Pumpe und vom Detektor konnten direkt von der Taylor'schen Dispersionsapparatur übernommen werden, was den Umbau stark vereinfachte.

6.1.2.5. Experimentelle Durchführung

Zwei grundlegend verschiedene Säulenexperimente wurden im Rahmen der Doktorarbeit durchgeführt. Zum einen wurde der Transport von PAHs durch eine Säule, die mit unbelastetem Material gepackt war, betrachtet. Hierbei geschah die Probenaufgabe auf die Säule analog chromatographischer Versuchsbedingungen. Zum anderen sollte eine mit PAH-belastetem Boden gepackte Säule mit Mikroemulsion eluiert werden, wobei am Ende der Säule der PAH-Gehalt einzelner Fraktionen bestimmt werden sollte. Dieser Versuch soll eine erste Abschätzung liefern, in wie weit eine *in situ*- Sanierung mit Mikroemulsionen unter bestimmten Bedingungen möglich ist. Letzterer Versuch wird eingehend in Kap. 6.2. beschrieben.

Für die Betrachtung des Transportes von PAHs durch unbelastete Böden mußte zunächst einmal die Bodensäule gründlich mit Mikroemulsion gespült werden. Wie in Kap. 6.1.2.2. beschrieben, wurde eine Säule mit Hilfe von Preßluft eigenhändig gepackt, die anderen Säulen, die bei diesen Experimenten zum Einsatz kamen, wurden von der Fa. Chromatographie-Service (Langerwehe) gepackt. Beim eigenhändigen Packen der Säule erwies sich die Methode als am sinnvollsten, bei der die Säulenmatrix in einer 16%-igen wäßrigen Marlupal 24/40-Lösung aufgeschlemmt und die Suspension in die Preßvorrichtung mit anmontierter Säule gegossen wurde. Der Preßluftdruck wurde dann auf das Elutionsmittel gegeben, das ebenfalls aus der oben erwähnten wäßrigen Tensidlösung bestand, so daß beim Packen und gleichzeitigem Eluieren die Säule mit dem Tensid gesättigt war, welches bei der verwendeten Mikroemulsion zum Einsatz kam. Aus Vorversuchen in der Arbeitsgruppe [34] ist bekannt, daß von der Mikroemulsion die Tensidkomponente aufgrund des polaren Kopfes am leichtesten am Boden adsorbiert. Durch die Vorbelegung der Säule beim Packen mit Tensid konnte beim Spülen der Säule mit Mikroemulsion erheblich Zeit und Material gespart werden. Auch bei Säulen, die von der Fa. Chromatographie-Service gepackt wurden, wäre eine

Vorbelegung mit Tensiden wünschenswert gewesen. Nach deren Angaben war die Firma jedoch aus apparativen Gründen auf ein reines Lösungsmittel beschränkt. Es wurden iso-Propanol und Wasser getestet, wobei ersteres beim Spülen mit Mikroemulsion am leichtesten zu entfernen war. Wasser blieb beim Spülen erheblich länger in der Säule, so daß der Spülvorgang sich verzögerte. Der Spülvorgang wurde beendet, als am Säulenausgang die Mikroemulsion austrat, ohne sich zu zersetzen. Dieses konnte visuell erkannt werden, da nur im Falle der unzersetzten Mikroemulsion eine klare Flüssigkeit austrat. Genaueren Aufschluß darüber gab der UV-Detektor, da nur bei klaren Flüssigkeiten ohne schwankende Zusammensetzung eine ruhige Basislinie aufgezeichnet werden konnte.

Für die Versuche selbst konnten die PAH-Standards, die bereits für die Taylor'schen Dispersionsversuche (Kap. 5.4.) hergestellt wurden, verwendet werden. Zunächst wurde ein konstanter Elutionsstrom eingestellt, der bei den langen Säulen, die mit unterschiedlichen Silicagelen gepackt waren (s. Kap. 6.1.2.2.), im Mittel eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,09 ml/min, und bei den kurzen Säulen, die mit unterschiedlichen Zeolithen gepackt waren, eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 0,21 ml/min hatte. Bei manchen Versuchen wurde die Strömungsgeschwindigkeit variiert. Die exakten Strömungsgeschwindigkeiten wurden bestimmt, indem gravimetrisch die Menge an Elutionsmittel pro Zeiteinheit, die aus der Säule trat, gemessen und über die bekannte Dichte auf die Volumeneinheit umgerechnet wurde. Um von der Volumengeschwindigkeit auf die Flußgeschwindigkeit in den Einheiten [m/s] umzurechnen, muß das Volumen und die Länge der Säule sowie die Gesamtporosität des Bodenmaterials mit einbezogen werden.

$$u[m/s] = \frac{u[ml/min]}{60\epsilon_{ges} V_s L} \quad (6.51)$$

ϵ_{ges} ist hier die Gesamtporosität der Säule. Diese läßt sich durch die im Abschnitt 6.1.2.2 bestimmten Volumen der mobilen Phase der Säule V_m dividiert durch das Leersäulenvolumen mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Die ermittelten Werte für $v[10^{-4} \text{ m/s}]$ sind in Tab. A6.1 bis A6.4 im Anhang aufgeführt. In den Mikroemulsionsstrom wurde dann über ein 20 µl-Probenschleife eine PAH-Standardlösung injiziert und der Peak wie bei den Taylor'schen Dispersionsversuchen mit Hilfe eines UV-Detektors und Datenverarbeitungsprogramms aufgezeichnet. Die Retentionszeiten und Varianzen der Peakbreiten sind ebenfalls in Tab. A6.1 bis A6.4 angegeben.

Abb.6.2 zeigt eine typische Durchbruchkurve bei einem Säulenversuch. Im Gegensatz zu den Taylor'schen Dispersionskurven erhält man aus Gründen, die oben bereits beschrieben wurden, einen unsymmetrischen Peak. Die Retentionszeiten liegen somit nicht im Peak-Maximum. Aus den chromatographischen Peaks konnten jedoch mit Hilfe der Gleichungen (5.11) und (5.12) in Kap.5.2. die Retentionszeiten und Varianzen ermittelt werden. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. A6.1 bis A6.4 im Anhang aufgeführt.

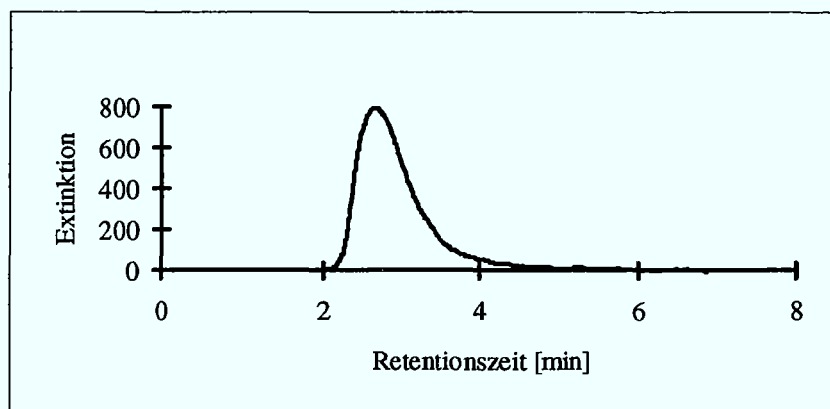


Abb. 6.2: Typische Durchbruchkurve bei einem Säulenversuch am Beispiel von Naphthalin in Mikroemulsion (System 42% Wasser/42% n-Pentan/16% Marlupal 24/40) bei 20°C durch eine Säule, gepackt mit LiChrosorb 100-5

6.2. Extraktion von PAH-haltigen Bodensäulen im Mikroemulsionsstrom

6.2.1. Einführung

Anhand von Säulenversuchen, in denen PAH-haltige Bodensäulen im Mikroemulsionsstrom eluiert wurden, sollte die Extraktionsrate in Abhängigkeit von der Bodenmatrix ermittelt werden. In ähnlicher Weise wurden von M. Wittmann Versuche in strömender Tensid-Lösung unternommen [66]. Im Unterschied zu M. Wittmann wurden im Rahmen dieser Arbeit die Experimente mit Hilfe der HPLC-Technik durchgeführt.

Das Modell für die resultierende Responsekurve sollte der Stufen-Responsekurve, die man erhält, wenn man einen PAH-haltigen Mikroemulsionsstrom über eine unbelastete Bodensäule leitet, ähnlich sein. Der Unterschied besteht darin, daß im Falle des Stufen-Response die Adsorption betrachtet wird, während man im hier vorliegenden Fall die Desorption untersucht.

6.2.2. Experimentelles

Zunächst wurde das sphärische Silicagel LiChrospher 100-5 und Zeolith 5 Å mit Pyren dotiert. Die Dotierung geschah auf ähnliche Weise wie in Kap. 3.2.1. beschrieben. Hier wurden 2,5 ml einer 4,43 millimolaren iso-propanolischen Pyren-Standardlösung auf 4,7 g Silicagel bzw. Zeolith aufgebracht und mit einem Überschuß an Aceton zum azeotropen Austreiben von Feuchtigkeit versetzt. Nach Eindampfen der Suspension im gelinden Stickstoffstrom bis zur Trockene wurde ein Teil der Probe einer Toluol-Heißextraktion unterworfen und anschließend gaschromatographisch analysiert. Es ergab sich ein Pyren-Gehalt von 382,7 µg/g Zeolith und 287,2 µg/g Silicagel.

Diese Modellböden wurden in destilliertem Wasser aufgeschlemmt und anschließend in eine 40 mm lange Säule (4 mm Innendurchmesser) gepackt. Der Preßluftdruck betrug beim Packen 2 bar. Diese Säulen wurden an die HPLC-Pumpe angeschlossen und mit Mikroemulsion mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,05 ml/min eluiert. Am Ende der Säule wurde das Eluat in 1 ml-Fractionen aufgefangen und einzeln gaschromatographisch analysiert. Die Konzentrationsverteilungen der einzelnen Fractionen sind in den Abb. 6.4 und 6.5 dargestellt. Um zu erfahren, wieviel Pyren maximal mit Mikroemulsion extrahierbar ist, sind in einem Batch-Versuch je 1 g Modellboden mit 10 ml Mikroemulsion versetzt, drei Stunden bei 20°C extrahiert, zentrifugiert und der Pyren-Gehalt UV-derivativspektroskopisch bestimmt worden. Diese Säulenversuche wurden mit dem realkontaminierten Lurgi I-Boden wiederholt. Da dieser Boden einen nicht unerheblichen Anteil an Tonmineralien enthält, war das Packen der Säule unter Preßluft nicht möglich, ohne daß sich bereits nach kurzer Zeit die Fritten mit dem Boden zusetzte und keine Elution von Mikroemulsion mehr stattfinden konnte. Aus diesem Grund wurde der Boden im trockenen Zustand locker in die Säule gefüllt und dann langsam mit der Mikroemulsion wie beschrieben von unten nach oben geflutet.

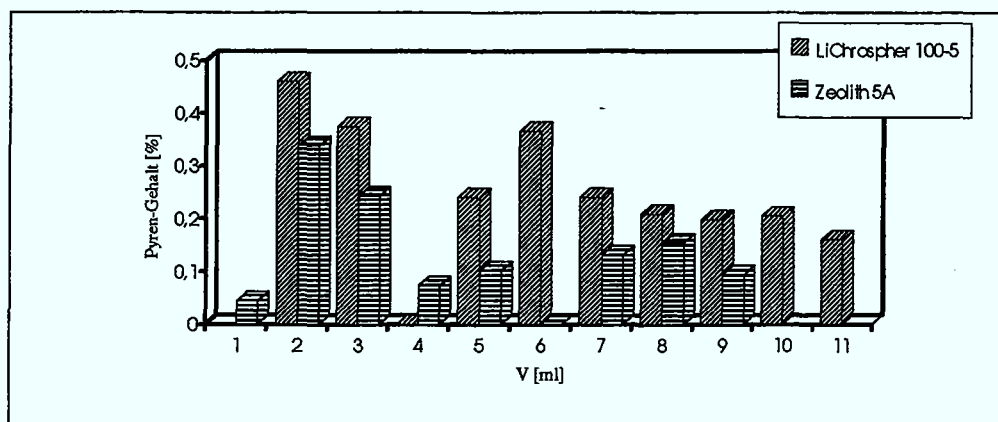


Abb. 6.4: Elutionsergebnisse der einzelnen ml-Fractionen aus den Experimenten mit Modell-Böden

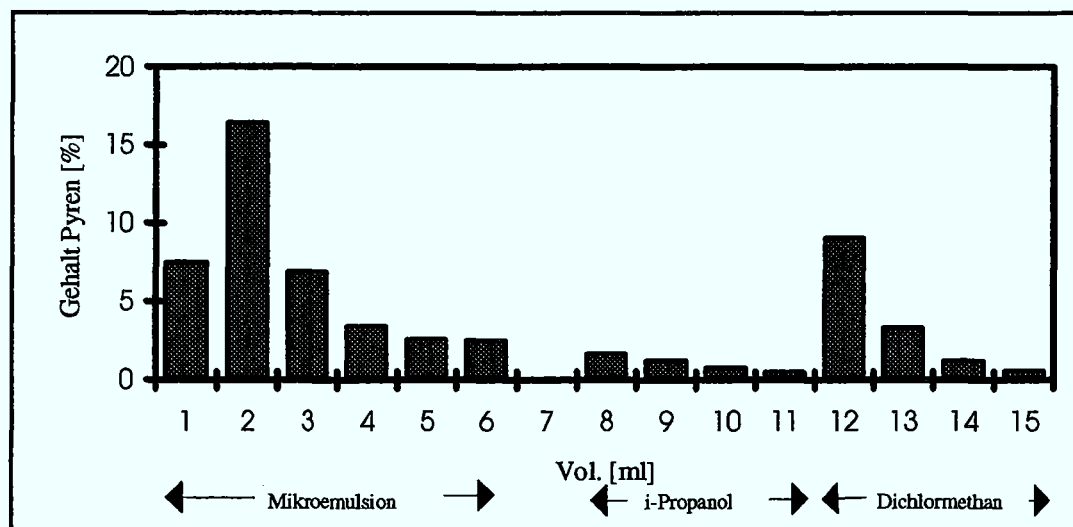


Abb. 6.5: Elutionsergebnisse der einzelnen ml-Fractionen aus den Experimenten mit Lurgi I-Boden

6.3. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst soll die Gleichung (6.17) in Kap. 6.1.1.3. näher betrachtet werden. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Einfluß der axialen Dispersion auf das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens. Zwei Hauptmechanismen gehen in die axiale Dispersion mit ein: zum einen die molekulare Diffusivität, zum anderen die turbulente Durchmischung. Da im Rahmen dieser Arbeit bei geringen Durchflüssen gemessen wurden, ist der Einfluß der

turbulenten Durchmischung gering, so daß der erste Term maßgeblich von der molekularen Diffusivität bestimmt wird. Wie aus den Taylor'schen Dispersionsversuchen hervorgeht, liegen die Diffusionskonstanten von PAHs in Mikroemulsionen in Bereich von 10^{-9} m²/s. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die Adsorptionseffekte, die den Transport von Partikeln durch ein Festbett beeinflussen. Der Beitrag der Adsorptionseffekte liegt um Größenordnungen höher als der der Diffusion. Man kann bei den Berechnungen somit die Diffusion vernachlässigen. Mit Hilfe der gemessenen Porositäten, den Desorptions- und Sorptionsgleichgewichtskonstanten k und K und der Durchflußgeschwindigkeit sollte man folglich das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens ermitteln können und zu dem gleichen Ergebnis gelangen wie bei der Berechnung über die Länge der Säule, der Varianz und der Retentionszeit, die als Parameter auf der linken Seite in die Gleichung eingehen.

Um abschätzen zu können, welcher Parameter den größten Einfluß auf die HETP hat, wurde zunächst eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Abb.6.3 zeigt ein dreidimensionales Diagramm,

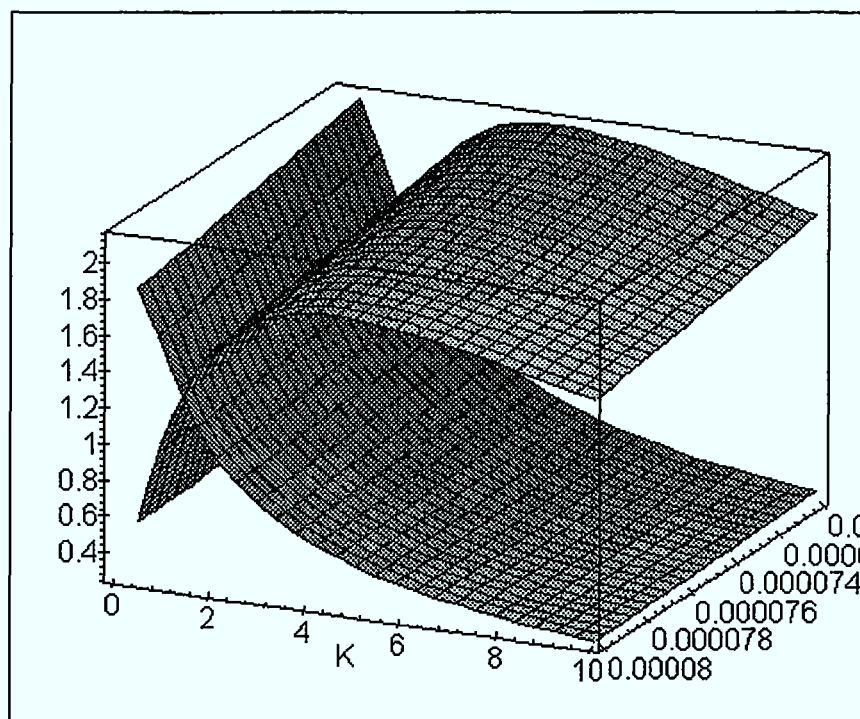


Abb.6.3: Abhängigkeit der HETP von den Konstanten k und K

in dem die Abhängigkeit der HETP von k und K dargestellt ist. Diese Analyse wurde für zwei verschiedene Porositäten ($\epsilon = 0,28$ und $\epsilon = 0,82$) durchgeführt. Es zeigt sich, daß die HETP generell mit zunehmendem k exponentiell abnimmt. In dem Bereich von k , der für die bei den Messungen verwendeten Böden interessant ist, ist diese Abhängigkeit jedoch gering. Der Einfluß von k auf die HETP wird jedoch mit zunehmender Porosität größer. Die Abhängigkeit

der HETP von der Gleichgewichtskonstante K ist dagegen signifikanter. Hierbei durchläuft die Kurve ein Maximum, das mit zunehmender Porosität größer wird und sich zu kleinem K verschiebt. Anhand der Grafik erkennt man, daß die einflußreichsten Größen somit die Gleichgewichtskonstante und die Porosität sind.

Die Bestimmung der Porosität einer Probe macht gewisse Schwierigkeiten. Wie in Kap. 6.1.2.2. beschrieben, konnte das Volumen der mobilen Phase in einer Säule mit Hilfe zweier Lösungsmittel bestimmt werden. Die Tabelle in Kap. 6.1.2.2 zeigt, daß die V_m -Bestimmungen bei den Säulen mit Silicagel gut übereinstimmen, unabhängig davon, ob man die Massen- und Dichtedifferenzen der Lösungsmittel untereinander oder der Lösungsmittel gegen die trockene, lösungsmittelfreie Säule betrachtet. Beim Zeolith 3Å treten Abweichungen auf. Sie lassen sich dadurch erklären, daß die kleineren iso-Propanol-Moleküle teilweise in die kleinen Poren eindringen können und dadurch die Säule ein größeres Volumen an iso-Propanol gegenüber dem größeren Dichlormethan, denen offensichtlich die kleinen Poren des Zeoliths nicht zugänglich sind, fassen kann. Beim Zeolith 5Å treten diese Abweichungen nicht in dem Maße auf. Man kann annehmen, daß die Zugänglichkeit der Poren in dem Fall für beide Lösungsmittel ähnlich sind. Diese Messungen zeigen, daß bei porösen Materialien V_m lösungsmittelabhängig ist. Die Gesamtporosität läßt sich mit der zusätzlichen Kenntnis des Leersäulenvolumens lediglich abschätzen, da es kein Lösungsmittel gibt, welches in sämtliche Poren eindringen kann. Die Akurazität der Abschätzung läßt sich jedoch über die Dichte der stationären Phase überprüfen. Wie schon in Kap. 6.1.1.7. beschrieben, erhält man über die pyknometrischen Messungen das Volumen, welches ein Gramm einer Probe einnimmt. Wenn man davon ausgeht, daß das Volumen einer Probe sich beim Packen einer Säule nicht wesentlich ändert, so ergibt sich aus der Differenz des Leersäulen- und des Probe-Volumens die Gesamtporosität. Im Falle von quellbaren Substanzen, zu denen auch die Silicagele gehören, ist diese Annahme unzulässig. Im Falle des Zeolith 5Å ergibt sich über diese Berechnung eine Gesamtporosität von $\epsilon_{\text{ges}} = 0,31$. Sie liegt tiefer als die Gesamtporosität, die sich aus der V_m -Bestimmung ergibt ($\epsilon_{\text{ges}} = 0,58$).

Das Porenvolumen eines Festkörpers läßt sich mit Hilfe von BET-Messungen relativ genau bestimmen. Die Differenz aus Gesamtporosität und Porenvolumen ergibt die Schüttungsporosität ϵ , welche in die Gleichung (6.17) in Kap. 6.1.1.3. eingeht.

Es soll nun näher auf den Transport eines Pyren-Pulses durch Zeolith 5Å- und LiChrospher eingegangen werden. In Tab. 1 sind die gemessenen und errechneten physikalisch-chemischen Parameter zusammengestellt. HETP (1) ist hierbei aus Retentionszeit, Varianz und Säulenlänge, der linken Seite der Gleichung (6.17), und HETP (2) aus den

Adsorptionsparametern auf der rechten Seite der Gleichung (6.17) errechnet. Das Leervolumen der Säule wurde, wie in Kap. 6.1.2.2. beschrieben, bestimmt, indem zunächst die Masse der Leersäule mit einer Flüssigkeit bekannter Dichte und mit Luft ermittelt wurde, wobei sich das Volumen aus dem Quotienten der Massendifferenzen und der Dichtedifferenzen ergibt. k_a und k_d erhielt man aus den in Kap. 4. beschriebenen kinetischen Messungen und mit Hilfe der Gleichungen (4.17) und (4.18). Die Sorptionsgleichgewichtskonstante K und der LDF-Massentransferkoeffizient k ergeben sich aus den Gleichungen (6.21) und (6.28). Für das LiChrosorb 100-5 wurde als LDF-Massentransferkoeffizient k ein hypothetischer Wert von 10 1/h zugrunde gelegt

Die Gesamtporosität ϵ_{ges} läßt sich über zwei Wege ermitteln. Einerseits ergibt sie sich aus dem Volumen der mobilen Phase der Säule, errechnet aus Gleichung (6.43) (Kap. 6.1.1.4.) dividiert das Leersäulenvolumen. Andererseits erhält man die Gesamtporosität aus dem pyknometrisch bestimmten Probenvolumen (Kap. 6.1.1.7 Gleichung (6.50)), dem Leervolumen der Säule und der Masse der stationären Phase durch folgende Gleichung.

$$\epsilon_{\text{ges}} = \frac{(V_s - V_{\text{samp}} m_{\text{samp}})}{V_s} \quad (6.52)$$

V_s ist hierbei das Leersäulenvolumen und V_{samp} bzw. m_{samp} Volumen und Masse der Bodenprobe. Das Porenvolumen der stationären Phase ϵ_p erhält man aus der BET-Messung gemäß Gleichung (6.39). Aus der Differenz von Gesamtporosität und Porosität der stationären Phase ergibt sich die Schüttungsporosität.

	LiChrospher 100-5	Zeolith 5Å
Länge der Säule L [m]	0,125	0,06
Volumen der Leersäule V_s [ml]	1,37	0,60
Masse der Säulenmatrix m_s [g]	0,59	0,62
Adsorptionskonstante k_a [1/h]	-	2,99
Desorptionskonstante k_d [1/h]	-	$8,37 \cdot 10^{-5}$
Sorptionsgleichgewichtskonstante K	6,13	$2,80 \cdot 10^{-5}$
LDF-Massentransferkoeffizient k	-	3,51
Gesamtporosität ϵ_{ges}	0,82	0,58
Porosität der stationären Phase ϵ_p	0,54	0,12
Schüttungsporosität ϵ	0,28	0,46
Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$
Retentionszeit μ [s]	1234	148
Varianz σ^2 [s ²]	10152	720
HETP (1) [m]	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$
HETP (2) [m]	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$4,02 \cdot 10^{-8}$

Tab. 1.: Meßergebnisse aus den Säulenversuchen mit LiChrospher 100-3 und Zeolith 5Å als Säulenmatrix

Wie man sieht, unterscheiden sich die Berechnungen um mehrere Größenordnungen. Es ist mit den Annahmen schwer zu entscheiden, ob die zugrunde liegende Gleichung den wahren Verhältnissen entspricht oder ob andere Meßgrößen für die Gleichgewichtskonstante und die Porosität eingesetzt werden müssen.

Die Elutionskurven aus den in Kap. 6.2 beschriebenen Experimenten sind in Abb.6.4 und Tab. A6.5 bis A6.7 im Anhang dargestellt. Es zeigt sich, daß die Elution mit Mikroemulsion relativ langsam vonstatten geht. Dies mag daran liegen, daß man im Gegensatz zu den Batch-Versuchen sich im Gleichgewichtszustand befindet. Um die Extraktionsrate zu erhöhen, müßte man die Durchflußgeschwindigkeit in der Säule drastisch senken. Um die Durchflußgeschwindigkeit unterhalb von 0,05 ml/min zu senken, müßte man bei dem Versuch noch eine geschwindigkeitshemmende Säule zwischen Pumpe und 6-Wege-Ventil schalten.

Auffällig in Abb. 6.4 ist das Auftreten eines zweiten Maximums bei der Elution. Im Falle von LiChrospher tritt es nach Durchbruch von 6 ml Elutionsmittel, im Falle von Zeolith nach 8 ml auf. Eine detaillierte Auswertungen der Säulenexperimente sind zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Hierzu müßten mehr Messungen durchgeführt werden, auf die aus Zeitgründen verzichtet werden mußte. Bei den Elutionsversuchen mit Bodenprobe Lurgi I als Säulenmatrix stellt man größere Extraktionsraten als bei den Versuchen mit den Modellböden fest (s. Abb.6.5). Der einzige Unterschied bei der Versuchsdurchführung war, daß der Lurgi I-Boden im trockenen Zustand in die Säule eingeführt wurde. Das Volumen der mobilen Phase von

Lurgi I betrug $V_m = 0,36 \text{ cm}^3$, von Zeolith 5Å $V_m = 0,33 \text{ cm}^3$ und von LiChrospher $V_m = 0,34 \text{ cm}^3$. Zur Bestimmung dieser Volumina wurde die Säule zunächst mit iso-Propanol, dann mit Dichlormethan eluiert. Die Volumina ergeben sich aus Gleichung (6.46). Vergleichend zu den Elutionsergebnissen mit Mikroemulsion als Elutionsmittel wurden die Ergebnisse aus den Spülgängen mit iso-Propanol und Dichlormethan in Abb. 6.5 angefügt. Das Volumen der mobilen Phase in den Säulen, die mit Modellböden gepackt waren, war somit erwartungsgemäß aufgrund der dichteren Packung mit Preßluft geringfügig höher. Allerdings ist der Unterschied nicht so prägnant, daß man damit die höheren Extraktionsraten im Lurgi I-Boden erklären könnte. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß aufgrund des trockenen Zustandes des Bodens die Mikroemulsion besser und schneller benetzen kann und nicht erst, wie in den anderen Fällen, das Wasser aus den Poren verdrängen muß. Außerdem liegt in dem Moment, wo die Mikroemulsion den trockenen Boden erreicht, ein Ungleichgewichtszustand vor, aus dem zunächst eine höhere Extraktionsfähigkeit resultiert. Diese läßt im Laufe der Zeit jedoch ebenfalls nach, so daß die PAH-Fracht sich wie bei den Modellböden auf einen konstanten Level einstellt. Zusätzlich ist erwähnenswert, daß die Extraktionskinetik der einzelnen PAHs wie bei den Batch-Versuchen mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, wie aus den Tab. A6.7 hervorgeht. Auch bei diesen Experimenten lassen sich aus den o.g. Gründen keine detaillierten Aussagen treffen.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein bereits bestehendes Verfahren zur Probenvorreinigung PAH-haltiger Extrakte dahingehend optimiert werden, daß nun wasserhaltige Extrakte über eine Festphasenextraktion mit hydrophoben Elutionsmittel vorgereinigt werden kann. Auf diese Weise konnten Extrakte auf Basis von Mikroemulsionen, die grundlegender Bestandteil eines Verfahrens zur Sanierung PAH-kontaminierter Böden sind, der gaschromatographischen Analytik zugänglich gemacht werden.

Darauf aufbauend war es möglich, kinetische Untersuchungen mit Mikroemulsionsextrakten durchzuführen. Durch die optimierten analytischen Bedingungen konnten selbst von PAHs wie Perylen, die in den untersuchten Bodenproben nur in Spuren vorkamen, zeitabhängige Konzentrationsverteilungskurven aus Batch-Versuchen aufgenommen werden. Aus diesen Kurven ließen sich die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten ermitteln.

Desweiteren wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten eines ternären Gemisches mit konstantem Wasser/n-Pentan-Verhältnis (1:1) und einem variierenden Gehalt an Marlipal 24/40 (Alkylpolyethoxylat $C_{12/14}E_4$) erschlossen. In diesem System konnte ein Gemisch identifiziert werden, dessen Einphasengebiet in einem hinreichend großen Temperaturbereich in der Nähe der Raumtemperatur stabil ist. Es hat die Zusammensetzung 42% Wasser/42% n-Pentan/16% Marlipal 24/40.

Die Mikroemulsion mit dieser Zusammensetzung wurde für Transportuntersuchungen eingesetzt. Zunächst wurde mit Hilfe der Taylor'schen Dispersionsmethode die Diffusionskonstante ausgewählter PAHs gemessen. Es konnte eine lineare Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der PAH-Ringzahl festgestellt werden. Zusätzlich wurden die Diffusionskonstanten polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in n-Pentan und Marlipal 24/70 bestimmt. Es zeigte sich, daß die Diffusionskonstanten der PAHs in Mikroemulsion näher an denen von PAHs in n-Pentan lagen als an den Diffusionskonstanten der PAHs in reinen Tensidlösung. Dieses Ergebnis läßt auf eine bessere Extraktionsvermögen der Mikroemulsion gegenüber der reinen Tensid-Lösung schließen. Grund dafür ist, daß PAHs im Falle der Mikroemulsionen in einer kontinuierlichen Phase diffundieren können, während sie sich im Falle von Tensid-Lösungen im Inneren einer Micelle befinden, die die Diffusion der PAHs erschwert.

Zuletzt wurden Säulenversuche mit Mikroemulsion als mobile Phase durchgeführt. Säulen, die mit dem sphärischen Silicagel LiChrospher 100-5 und mit Zeolith 5Å gepackt waren, wurden mit Mikroemulsion durchströmt. Ein Puls einer PAH-haltigen Mikroemulsionslösung wurde

aufgegeben. Am Ende der Säule wurde die Durchbruchkurve aufgezeichnet, aus der dann die Retentionszeit und Varianz ermittelt werden konnten. Mit Hilfe der Adsorptions- und Desorptionskonstanten aus Batch-Versuchen mit Hilfe eines bestehenden Modells, aus dem sich die van Deemter-Gleichung ableitet, das HETP berechnet. Aus den Säulenversuchen wurde dieser Parameter über das erste und zweite Moment der Konzentrationsverteilung bestimmt. Die beiden Berechnungen unterschieden sich um Größenordnungen. Man kann daraus schließen, daß die adsorptionskinetischen Meßdaten aus Batch-Versuchen unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen nicht ohne weiteres auf die Säulenversuche übertragbar sind. Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen Batch- und Säulenversuche werden in Zukunft systematische Versuche notwendig sein.

Abschließend wurden Säulen mit pyrenkontaminiertem Zeolith 5Å bzw. Silicagel LiChrospher 100-5 und PAH-kontaminiertem Feinkornanteil eines Zyklonüberlaufes aus einer Bodenwaschanlage gepackt und mit Mikroemulsion eluiert. Auf diese Weise wurden Elutionskurven erhalten, die Aufschluß darüber geben sollten, wie schnell ein kontaminierter Boden saniert werden kann. Es stellte sich heraus, daß PAHs sehr langsam aus dem Boden extrahiert wurden. Hierbei unterschieden sich die Elutionsraten in Abhängigkeit von den Bodenmatrizes. Konkretere Aussagen ließen diese Versuche nicht zu.

8. Literatur

- [1] Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des Deutschen Bundestages: „Die Industriegesellschaft gestalten“ Economica Verlag (1994) 545
- [2] Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des Deutschen Bundestages: „Die Industriegesellschaft gestalten“ Economica Verlag (1994) 268
- [3] J.R. van der Meer, EAWAG news 36 D, März 1994, 22-26
- [4] W.D. Clemens, F.-H. Haegel, M.J. Schwuger, Langmuir **10** (1994) 1366-1369
- [5] W.D. Clemens, F.-H. Haegel, M.J. Schwuger, K. Stickdorn, L. Webb, in: F. Arendt, G.J. Annokké, R. Bosman, W.J. van den Brink (eds.) Contaminated Soils '93, Vol. II Fourth International KfK/TNO Conference on Contaminated Soil, Berlin, May 3-7. Kluwer, Dordrecht, (1993)1315-23
- [6] K. Bonkhoff, F.-H. Haegel, K. Mönig, G. Subklew, L. Webb, TerraTech **1** (1995) 60-64
- [7] W.D. Clemens Dissertation, Berichte des Forschungszentrums Jülich; **3082** (1995)
- [8] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, R. Schomäcker, Langmuir **4** (1988) 499-511
- [9] G. Grimmer, H. Böhnke, H. Borwitzky, Z. Anal. Chem. **289** (1978) 91-95
- [10] G. Grimmer, H. Böhnke, Erdöl und Kohle (1978) 31
- [11] K.F. Lang, I. Eigen in „Fortschritte der chemischen Forschung“ **8** (1967) 91-170, Springer-Verlag
- [12] M.E. Snook, R.F. Severson, H.C. Higman, R.F. Arrendale, O.T. Chortyk, Beitr. z. Tabakforsch. **8** (1976) 250-272
- [13] G.Grimmer, H. Böhnke, A. Glaser, in „Polycyclic aromatic hydrocarbons in automobile exhaust gas - An inventory, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 164, 218-234
- [14] G. Kleinle, HPC Harress Pickel Consult GmbH Harburg, interner Bericht 1992
- [15] R.G. Harvey, S.H. Goh, C. Cortez, J.Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 3468-3479
- [16] K. Reisinger, A. Zajc in M. Rossbach, J.D. Schladot, P. Ostapczuk (eds.) Specimen Banking“ Springer-Verlag Heidelberg (1992) 115-125
- [17] H.A. Claessens, M.M. Rhemrev, J.P. Wevers, A.A.J. Janssen, L.J. Brasser, Chromatographia **31** (1991) 569-574
- [18] R. Niehaus, B. Scheulen, H.W. Dürbeck, Sci. Total Environ. **99** (1990) 163-172
- [19] M.T. Stroscher, G.W. Hodgson, ASTM STP 573, A.S.T.M. (1975) 259-270
- [20] W. Giger, C. Schaffner, Anal. Chem. **50** (1978) 243

- [21] W. Giger, M. Blumer, *Anal. Chem.* **46** (1974) 1663
- [22] E.P. Lankmayr, K. Müller, *J. Chromatogr.* **170** (1979) 139-146
- [23] G. Grimmer, H. Böhnke, *Z. Anal. Chem.* **261** (1972) 310-314
- [24] G. Grimmer, K.W. Naujack, D. Schneider, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **317** (1982) 475-484
- [25] C. Östman, A. Bemgård, A. Colmsjö *HRC* **15** (1992) 437-443
- [26] A.B. de Haan, J. de Graauw, *Sep. Sci. Technol.* **27** (1992) 43-60
- [27] O. Roerden, K. Reisinger, W. Leymann, C.B.G. Frischkorn, *Fresenius J. Anal. Chem.* **334** (1989) 413-417
- [28] J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klingenber, *Chem. Eng. Sci.* **65** (1956) 271
- [29] G. Schomburg, *Gaschromatographie*, Verlag Chemie Weinheim (1977) 33
- [30] Knopf, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 261-68
- [31] L.Peschke, F.-H. Haegel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **351** (1995) 622-624
- [32]- A.T. Griesse, C.S. French, *Appl. Spectrosc.* **9** (1955) 78-96
- [33] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew in: G.Grosche, V.Ziegler (eds.) *Taschenbuch der Mathematik*, 19.Aufl. (1979) Gemeinschaftsausgabe Verlag Nauka, Moskau, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 472 f
- [34] Mitteilung von Han In Sun
- [35] W. Jost, *Diffusion in Solid, Liquids and Gases*, Academic Press, New York (1960)
- [36] E.L. Cussler, *Diffusion*, Cambridge University Press (1984)
- [37] R. Brown, *Phil. Mag.* **4** (1828) 161
- [38] R. Brown, *Phil. Mag.* **8** (1930) 41
- [39] T. Graham, *Phil. Mag.* **2** (1850) 175, 222, 357
- [40] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **140** (1850) 1
- [41] A.E. Fick, *Ann. Phys.* **94** (1955) 59
- [42] A.E. Fick, *Phil. Mag.* **10** (1855) 30
- [43] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17** (1905) 349
- [44] G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **219** (1953) 186
- [45] W.A. Wakeham, *J. Chem. Soc., Faraday Symp.* **15** (1980) 145-154
- [46] A. Alizadeh, C.A.N. de Castro, W.A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.* **1** (1980) 243-284
- [47] R. Aris, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **235** (1956) 67
- [48] C. Erkey, A. Akgerman in: W.A. Wakeham, A. Nagashima, J.V. Sengers (eds.) *Measurement of the Transport Properties of Fluids Vol.2*, Blackwell Scientific Publications (1994) 251-265

- [49] R. Tijssen, *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 71-89
- [50] M.J.E. Golay, in „Gas Chromatography 1958“, Butterworth, London (1958) 36
- [51] M.J.E. Golay, *J. Chromatogr.* **186** (1979) 341-351
- [52] Á. Pethö, J. Kühne, in: E. Leibnitz, H.G. Struppe (eds.) *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1984) 50
- [53] L. Lapidus, N.R. Amundson, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 984
- [54] E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **51** (1955) 34
- [55] Á. Pethö, J. Engelhardt, *Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. Nr.1* (1962) 347
- [56] Á. Pethö, G. Schay, *Chromatographia* **2** (1969) 158
- [57] E. Glueckauf, J.E. Coates, *J. Chem. Soc.* (1947) 1315
- [58] E.R. van der Laan, *Chem. Eng. Sci.*, **7** (1958) 187
- [59] H.W. Haynes, P.N. Sarma, *AIChE J.* **19** (1973) 1043
- [60] N. Hashimoto, J.M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **12** (1973) 353
- [61] Y.H. Ma, C. Mancel, *Adv. Chem.* **121** (1973) 392
- [62] D.M. Ruthven, in: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York (1984) 208
- [63] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309
- [64] *Manual zu BET-Messung*
- [65] J.H. Knox, H.P. Scott, *J. Chromatogr.* **282** (1983) 297-313
- [66] M. Wittman, *Diplomarbeit Forschungszentrum Jülich, Universität Bonn* (1995)

9. Symbole

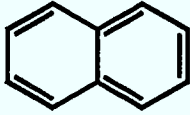
a_0	Rohrradius
A, B, C	Symbole für die reinen Komponenten Öl, Wasser, nichtionisches Tensid im Dreikomponentensystem (Kap.2.)
B	Beweglichkeit (Kap.5.)
A_1, A_2, A_3	van Deemter-Koeffizienten
c	Konzentration in fluider Phase
cp	kritischer Punkt
cp_α	oberer kritischer Punkt im System Öl/nichtionisches Tensid
cp_β	unterer kritischer Punkt im System Wasser/nichtionisches Tensid
cep_α	kritischer Endpunkt der „zerbrochenen“ kritischen Linie im Phasenprisma auf der Seite Öl/nichtionisches Tensid
cep_β	kritischer Endpunkt der „zerbrochenen“ kritischen Linie im Phasenprisma auf der Seite Wasser/nichtionisches Tensid
cl	kritische Linie im Phasenprisma
c_0	Anfangskonzentration in fluider Phase
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration in mobiler Phase
c_{tot}	Gesamtkonzentration in mobiler und stationärer Phase
De	Dean-Zahl
D	Diffusivität
D_{12}	Molekulare Diffusivität
D_c	Intrakristalline Diffusivität
D_L	Axialer Dispersionskoeffizient
D_p	Mikroporendiffusivität
F	Fläche eines Peaks im Chromatogramm (Kap.3.); Reibungskraft (Kap.5.)
G	Gehalt einer Substanz, errechnet aus der Peakfläche
$HETP$	Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens
ΔH_0	Adsorptionseenthalpie
J	Diffusiver Fluß
k	Boltzmann-Konstante (Kap.5.); LDF-Massentransferkoeffizient (Kap.6.)
k_a	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante
k_d	Desorptionsgeschwindigkeitskonstante
k_f	Externer Massentransferkoeffizient

k_{kin}	Geschwindigkeitskonstante
K, K_{eq}	Gleichgewichtskonstante
lc	Flüssigkristalline Phase
n_0	Gesamtmenge an Schadstoff in Lösung und Boden
l	Längenelement der Säule
L	Länge der Kapillare bzw. der Säule
L_c	Flüssigkristalline Phase
m_{smp}	Masse der Bodenprobe
n_c	Anzahl der Mole an Gasteilchen in der Probekammer
N	Avogadro-Zahl; Zahl der theoretischen Böden
p	Druck
q	Konzentration in der adsorbierten Phase
q_0	Anfangskonzentration in der adsorbierten Phase
$\bar{q}$	Konzentration in der adsorbierten Phase gemittelt über ein Partikel
r	Partikelradius
r_c	Kristallradius
r_m	mittlerer Porenradius
R	Gaskonstante
R_c	Helicaler Radius
R_p	Partikelradius
Re	Reynolds-Zahl
s	Laplace-Transformationsvariable
S_0	Flächenausdehnung eines Adsorbats im monomolekularem Zustand
S_s	Spezifische Oberfläche
Sc	Schmidt-Zahl
t	Zeit
T	Temperatur
T_l	Temperatur des unteren kritischen Endpunktes cep_β im System Wasser/nichtionisches Tensid
T_u	Temperatur des oberen kritischen Endpunktes cep_α im System Wasser/nichtionisches Tensid
T_α	Temperatur des oberen kritischen Punktes cp_α im System Öl/nichtionisches Tensid
T_β	Temperatur des unteren kritischen Punktes cp_β im System Wasser/nichtionisches Tensid
u_0	mittlere Durchflußgeschwindigkeit

V	Volumen
V_a	Adsorbiertes Gasvolumen
V_c	Volumen der mobilen Phase
V_{cell}	Volumen der Probekammer
V_{ex}	Expansionsvolumen
V_m	Volumen des Gases, welches in einer Monoschicht adsorbiert ist (Gl. 6.26); Volumen der mobilen Phase (Gl. 6.43)
V_p	Porenvolumen
V_q	Volumen der stationären Phase
V_s	Volumen der Leersäule
V_{samp}	Probevolumen
W	Masse des Adsorbens (Gl. 6.36)
x	Ortskoordinate; Molenbruch
y	Ortskoordinate
z	Ortskoordinate
Z	Menge an adsorbierten Teilchen
α	Massenbruch des Öls in der Wasser/Öl-Mischung
γ	Massenbruch des nichtionischen Tendis in der ternären Mischung
η	Viskosität
ε	Schüttungsporosität
ε_{ges}	Gesamtprorsität
ε_p	Porosität der stationären Phase
θ	Kontaktwinkel
κ	Proportionalitätskonstante (Gl. (5.20))
μ	Retentionszeit
ρ	Dichte
ϕ	Phase
σ^2	Varianz

10. Anhang

Abb. A3.1: EPA-PAHs und verwendete Standard- und Modell-PAHs

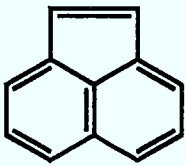


Naphthalen (NAPH)

Summenformel: $C_{10}H_8$

Smp.: $80,2^{\circ}\text{C}$

Sdp.: $217,9^{\circ}\text{C}$

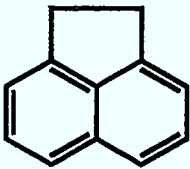


Acenaphthylen

Summenformel: $C_{12}H_8$

Smp.: $92-93^{\circ}\text{C}$

Sdp.: $265-275^{\circ}\text{C}$

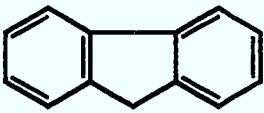


Acenaphthen

Summenformel: $C_{12}H_{10}$

Smp.: $96,2^{\circ}\text{C}$

Sdp.: 279°C

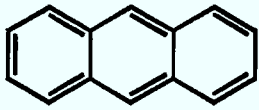


Fluoren

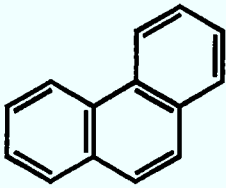
Summenformel: $C_{13}H_{10}$

Smp.: $116-117^{\circ}\text{C}$

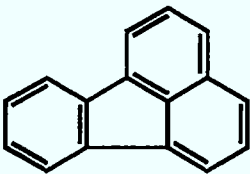
Sdp.: $293-295^{\circ}\text{C}$



Anthracen (ANTR)

Summenformel: $C_{14}H_{10}$ Smp.: 216°C Sdp.: $339,9^{\circ}\text{C}$ 

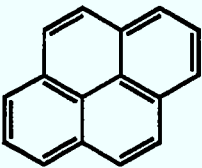
Phenanthren

Summenformel: $C_{14}H_{10}$ Smp.: 101°C Sdp.: 340°C 

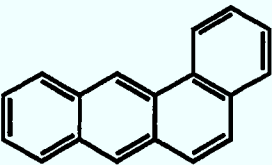
Fluoranthen (FLU)

Summenformel: $C_{16}H_{10}$ Smp.: 110°C

Sdp.: -

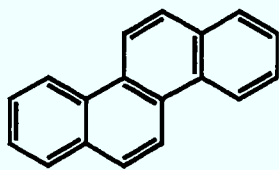


Pyren (PYR)

Summenformel: $C_{16}H_{10}$ Smp.: $149-150^{\circ}\text{C}$ Sdp.: 404°C 

Benzo(a)anthracen (BaA)

Summenformel: $C_{18}H_{12}$ Smp.: $158-159^{\circ}\text{C}$ Sdp.: 400°C

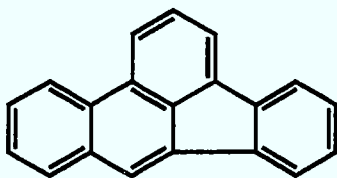


Chrysen (CHR)

Summenformel: $C_{18}H_{12}$

Smp.: 255-256°C

Sdp.: 448°C

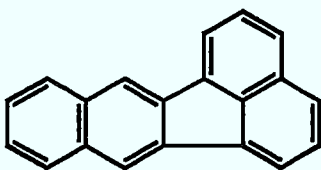


Benzo(b)fluoranthene

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Smp.: 168-169°C

Sdp.: -

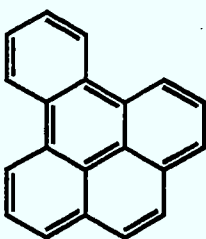


Benzo(k)fluoranthene

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Smp.: 216-217°C

Sdp.: 480°C

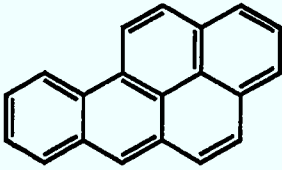


Benzo(e)pyren (BeP)

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Smp.: 178-179°C

Sdp.: -

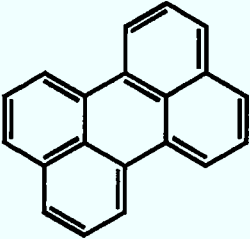


Benzo(a)pyren (BaP)

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Smp.: 177°C

Sdp.: -

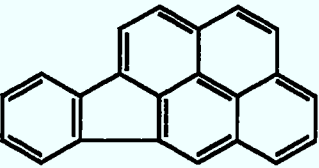


Perylen (PER)

Summenformel: $C_{20}H_{12}$

Smp.: 273-274°C

Sdp.: 350-400°C

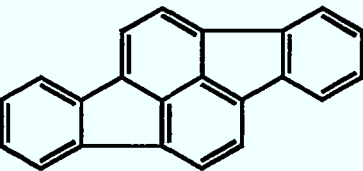


Indeno(1,2,3-cd)pyren (IP)

Summenformel: $C_{22}H_{12}$

Smp.: 262-263°C

Sdp.: -

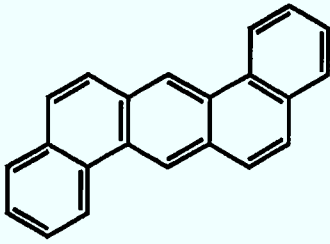


Indeno(1,2,3-cd)fluoranthen

Summenformel: $C_{22}H_{12}$

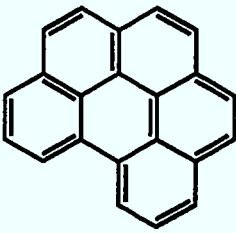
Smp.: 261-262°C

Sdp.: -



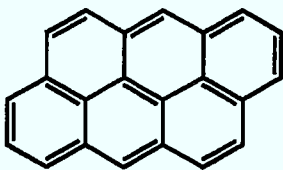
Dibenzo(a,h)anthracen

Summenformel: $C_{22}H_{14}$
 Smp.: 266-267°C
 Sdp.: -



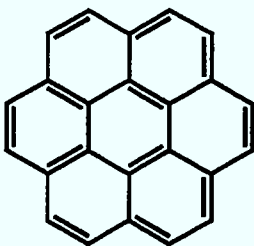
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)

Summenformel: $C_{22}H_{12}$
 Smp.: 278,3°C
 Sdp.: -



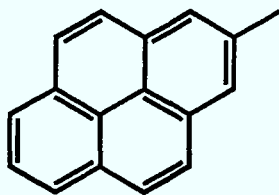
Anthanthren (ANT)

Summenformel: $C_{22}H_{12}$
 Smp.: 264°C
 Sdp.: -



Coronen (COR)

Summenformel: $C_{24}H_{12}$
 Smp.: 438-440°C
 Sdp.: 525°C

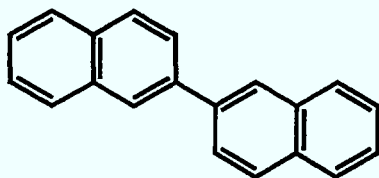


1-Methylpyren (MPYR)

Summenformel: $C_{17}H_{12}$

Smp.: 165°C

Sdp.: 404°C



2,2' -Binaphthyl (BNAPH)

Summenformel: $C_{20}H_{14}$

Smp.: 187-188°C

Sdp.: 452°C

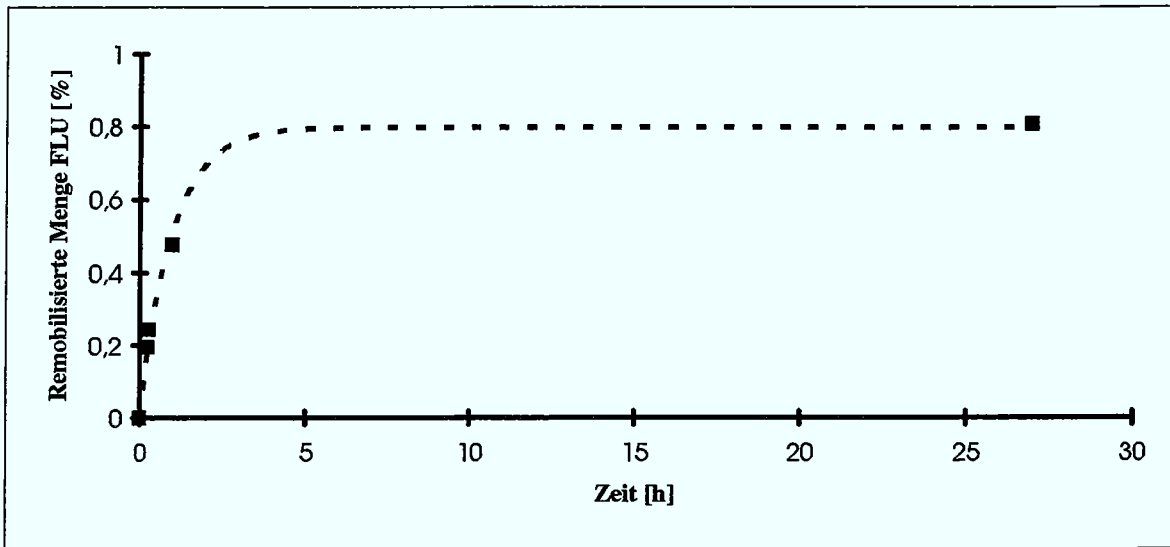


Abb. A4.1a: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Fluoranthen

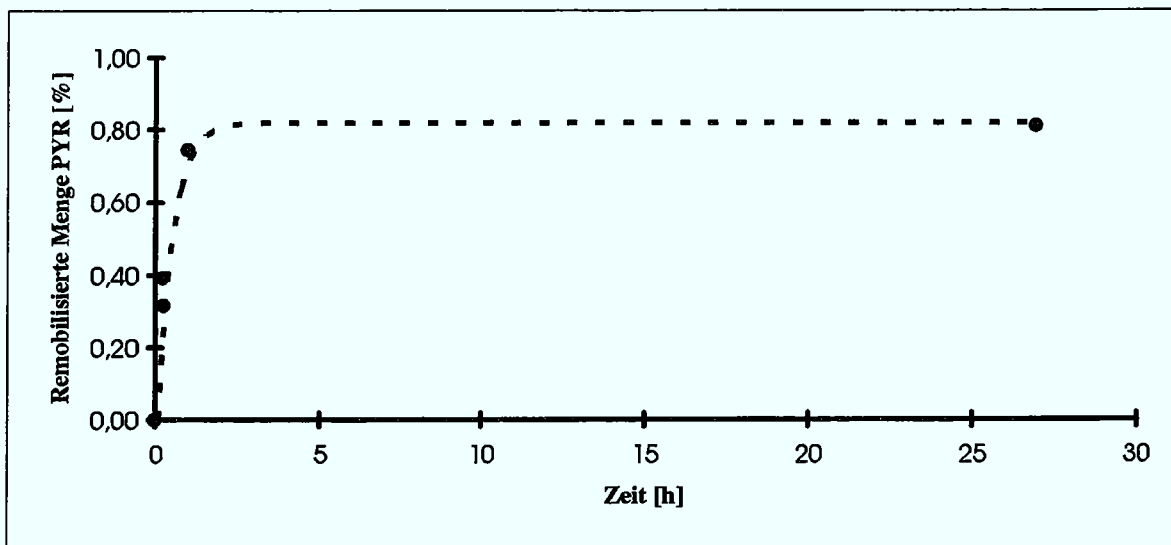


Abb. A4.1b: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Pyren

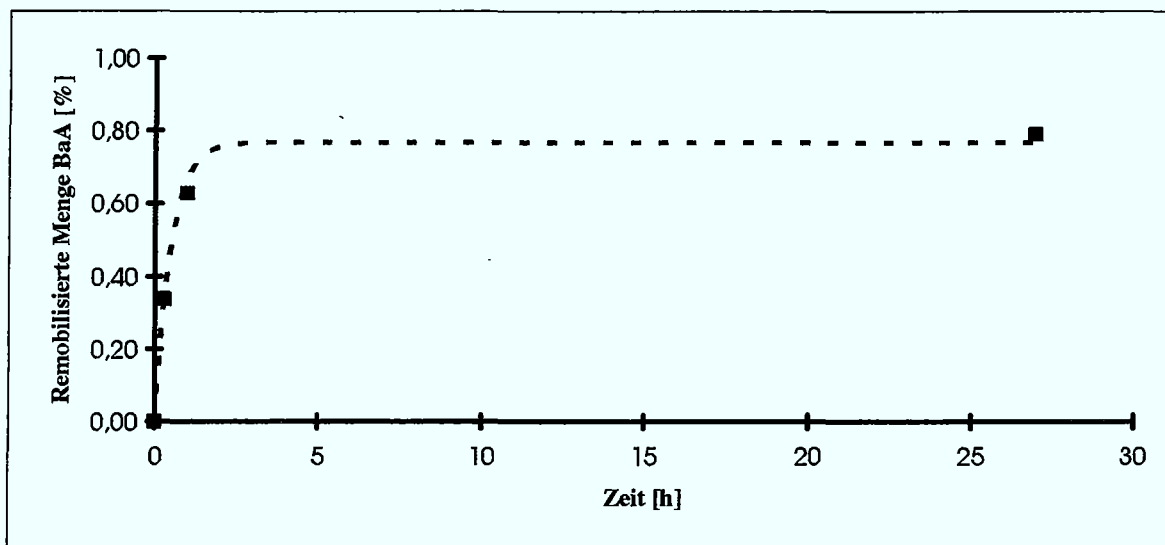


Abb. A4.1c: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Benzo(a)anthracen

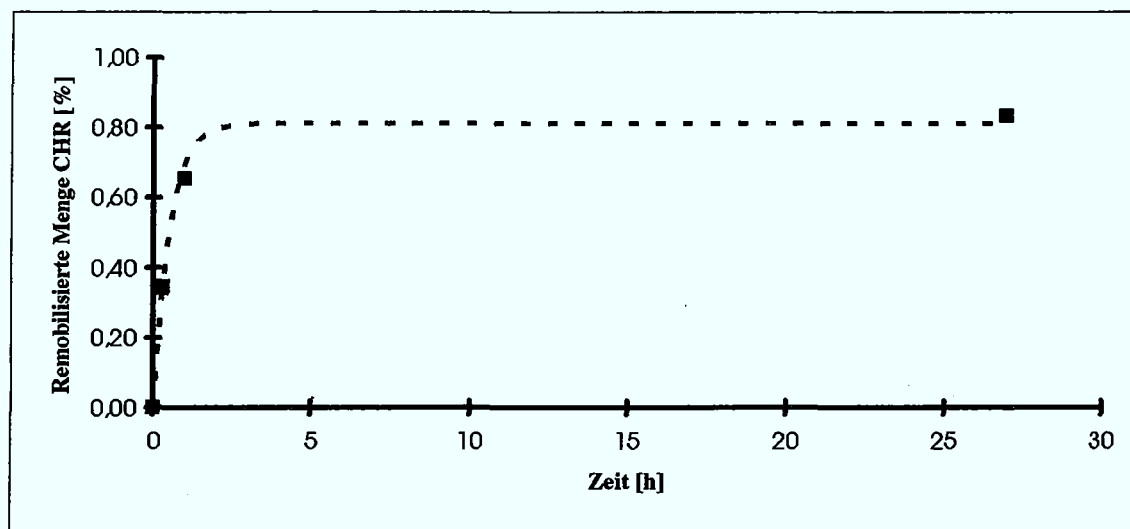


Abb. A4.1d: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Chrysen

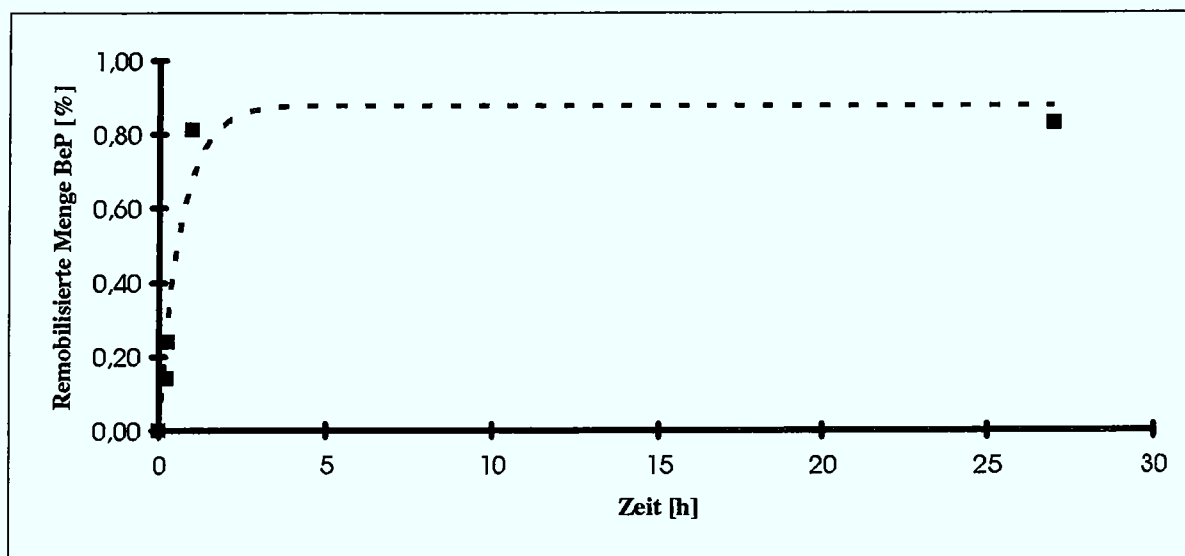


Abb. A4.1e: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Benzo(e)pyren

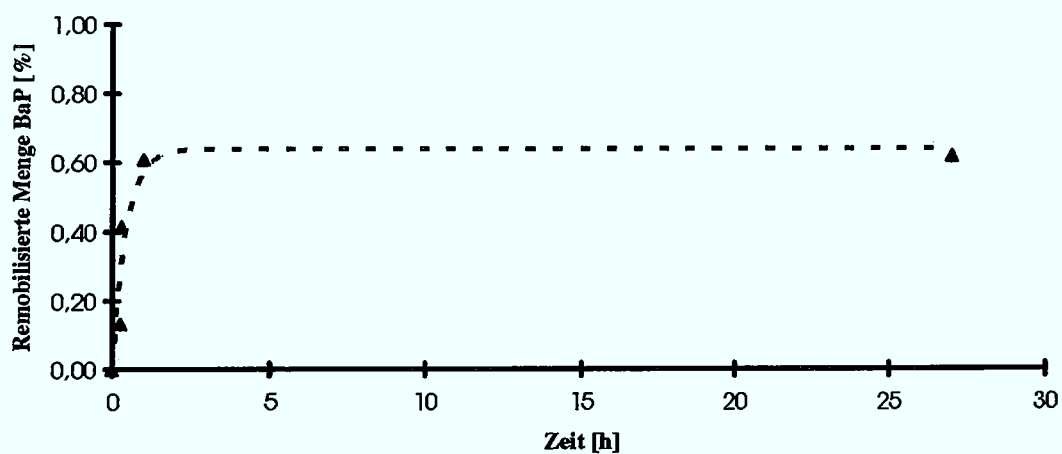


Abb. A4.1f: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Benzo(a)pyren

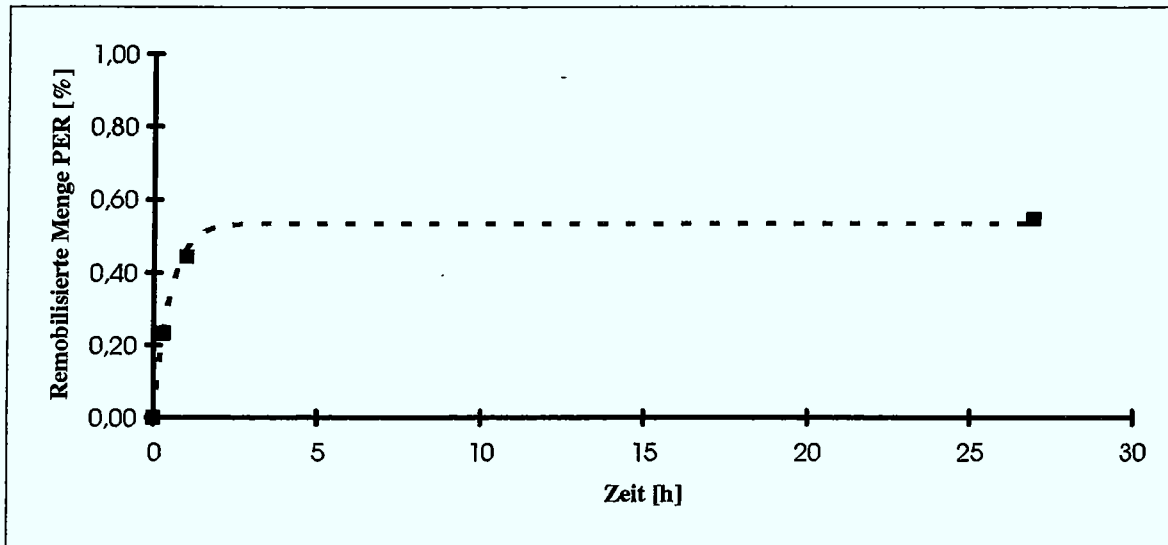


Abb. A4.1g: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve Perylen

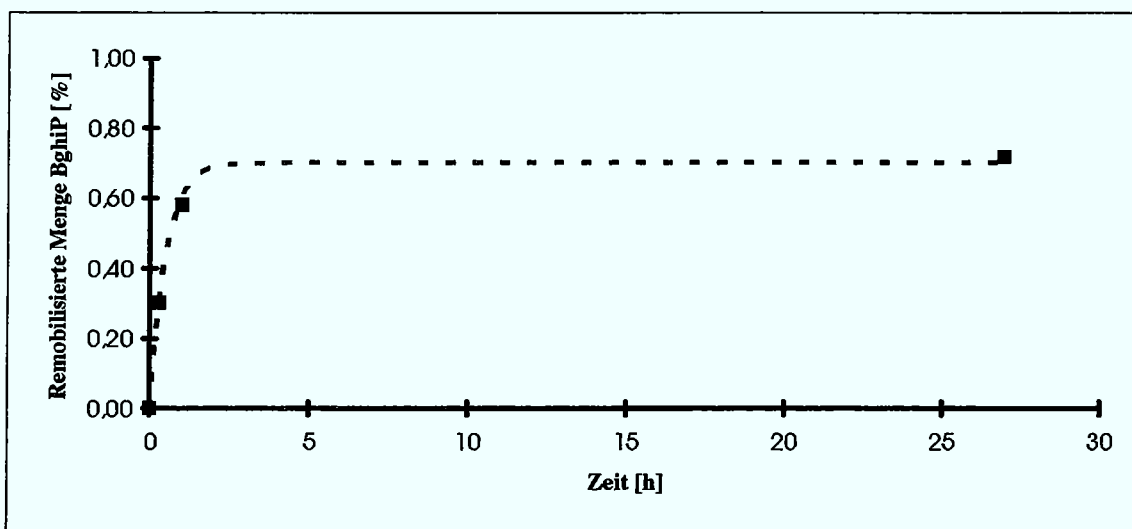


Abb. A4.1h: Kinetische Meßpunkte und angepaßte Kurve von Benzo(ghi)perylene

Einwaage [g]				
H ₂ O	iso-Octan	Marlipal 24/40	α	γ
5,0268	5,0208	0,6610	0,500	0,062
5,0023	5,0014	0,7719	0,500	0,072
5,0223	5,0168	0,8857	0,500	0,081
5,0216	5,0204	1,0026	0,500	0,091
5,0216	5,0277	1,1525	0,505	0,103
5,0167	5,0101	1,4959	0,500	0,130
5,0120	5,0111	1,6646	0,500	0,142
5,0101	5,0068	1,9106	0,500	0,160

Tab. A2.1: Einwaagen sowie Massenanteil des Öls α und Massenbruch des Tensids γ im System H₂O/iso-Octan/Marlipal 24/40

Einwaage [g]				
H ₂ O	n-Heptan	Marlipal 24/40	α	γ
5,0149	5,0290	0,6573	0,501	0,061
5,0209	5,0276	0,7527	0,500	0,069
5,0298	5,0265	0,8466	0,500	0,078
5,0092	5,0017	0,5789	0,500	0,055
-5,0147	5,0176	0,9983	0,500	0,090
5,0279	5,0025	1,1180	0,499	0,100
5,0085	5,0095	1,3375	0,500	0,117
5,0618	5,0657	1,6505	0,500	0,140
5,0152	5,0114	1,7889	0,500	0,151

Tab. A2.2: Einwaagen sowie Massenanteil des Öls α und Massenbruch des Tensids γ im System H₂O/n-Heptan/Marlipal 24/40

Einwaage [g]				
H ₂ O	n-Pentan	Marlipal 24/40	α	γ
5,0203	5,0275	0,2755	0,500	0,027
5,0073	5,0090	0,3190	0,500	0,031
5,0243	5,0192	0,4652	0,500	0,044
5,0416	5,0480	0,5078	0,500	0,048
5,0194	5,0122	0,6561	0,500	0,061
5,0013	5,0060	0,7575	0,500	0,070
5,0227	5,0162	0,9025	0,500	0,082
5,0159	5,0171	1,1903	0,500	0,106
5,0163	5,0190	1,4067	0,500	0,123
5,0058	5,0112	1,6396	0,500	0,141
5,0214	5,0251	1,9286	0,500	0,161

Tab. A2.3: Einwaagen sowie Massenanteil des Öls α und Massenbruch des Tensids γ im System H₂O/n-Pentan/Marlipal 24/40

Einwaage [g]				
0,27m CaCl ₂ -Lsg.	n-Pentan	Marlipal 24/40	α	γ
5,0077	5,0053	0,5264	0,500	0,050
5,0299	5,0248	0,6593	0,500	0,061
5,0219	5,0051	0,8145	0,500	0,075
5,0195	5,0181	0,8918	0,500	0,082
5,0150	5,0099	1,1350	0,500	0,102
5,0137	5,0127	1,3650	0,500	0,120
5,0135	5,0100	1,6896	0,500	0,144
5,0260	5,0254	1,9325	0,500	0,161

Tab. A2.4: Einwaagen sowie Massenanteil des Öls α und Massenbruch des Tensids γ im System 0,27m CaCl₂-Lsg./n-Pentan/Marlipal 24/40

Kohlenwasserstoff	Gehalt [mg/kg]
Toluol	0,3
Xylol	1,0
Ethyltoluol	0,7
Mesitylen	0,2
Tetralin	0,6
Naphthalen	49
2-Methylnaphthalen	43
1-Methylnaphthalen	27
Binaphthyl	6,1
2,6-Diacenaphthen	23
Acenaphthen	100
Fluoren	140
Phenanthren	420
Anthracen	150
Carbazol	11
Fluoranthren	440
Pyren	340
Benzo(a)fluoren	110
Benzo(b)fluoren	64
Benz(a)anthracen	140
Chrysen	140
Benzo(k)fluoranthren	57
Benzo(a)pyren	64
Perylen	16
Indeno(cd-1,2,3)pyren	37
Benzoperylen	25

Tab. A3.1.: Analyse der Fa. Lurgi eines Feinkornanteil aus einem Zyklonüberlauf

PAH	Konzentration [mg l ⁻¹]		Wiederfindungsrate [%]
	Toluol	Mikroemulsion	
FLU	23,9 ± 0,3	23,6 ± 0,8	98,5 ± 3,3
PYR	18,6 ± 0,2	19,8 ± 0,6	106,3 ± 3,2
BaA	23,3 ± 0,3	24,9 ± 0,7	107,0 ± 3,0
CHR	26,6 ± 0,2	24,7 ± 0,7	92,9 ± 2,6
BeP	11,9 ± 0,5	12,6 ± 0,1	106,1 ± 0,8
BaP	29,7 ± 0,6	33,0 ± 0,8	111,3 ± 2,7
PER	23,6 ± 0,7	26,2 ± 0,3	110,9 ± 1,3
BghiP	11,1 ± 0,5	12,5 ± 0,4	112,1 ± 3,6

Tab. A3.2.: Wiederfindungsrate der PAHs in Mikroemulsion (42% Wasser/ 42% iso-Octan/ 16% Igepal CA-520)

	Zeit [h]		0	0,25	0,28	1	27
PAH							
FLU	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	187,09	232,45	456,43	772,37
		[µmol]	0	0,93	1,15	2,25	3,82
PYR	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	222,15	178,22	424,06	462,03
		[µmol]	0	1,10	0,88	2,10	2,29
BaA	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	117,81	116,87	217,91	274,69
		[µmol]	0	0,52	0,51	0,96	1,20
CHR	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	142,84	144,49	274,18	348,89
		[µmol]	0	0,63	0,63	1,20	1,53
BeP	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	39,15	66,92	227,01	232,30
		[µmol]	0	0,16	0,27	0,90	0,92
BaP	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	37,86	117,74	173,34	176,00
		[µmol]	0	0,15	0,47	0,69	0,70
PER	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	17,38	17,45	33,35	41,14
		[µmol]	0	0,07	0,07	0,13	0,16
BghiP	Gesamt-Gehalt im Extrakt	[µg]	0	41,45	41,35	79,86	98,66
		[µmol]	0	0,14	0,15	0,30	0,35

Tab. A4.1: Extraktionsergebnisse bei der Extraktion von Lurgi I mit Mikroemulsion in Abhängigkeit von der Zeit

Temperatur [°C]	kin. Viskosität [mm ² /s]	Dichte [g/cm ³]	Reynolds-Zahl
6,00	0,4187	0,6305	95,5338
8,75	0,4099	0,6302	95,5848
10,75	0,4028	0,6296	99,3049
13,00	0,3955	0,6282	101,1378
15,00	0,3903	0,6273	102,4853
17,00	0,3846	0,6257	104,0042
19,00	0,3791	0,6242	105,5131
20,50	0,3738	0,6230	107,0091
22,00	0,3695	0,6235	108,2544
24,00	0,3637	0,6220	109,9807
26,00	0,3593	0,6211	111,3276
28,00	0,3550	0,6205	112,6761
30,00	0,3498	0,6191	114,3511
32,00	0,3443	0,6186	116,1777
34,00	0,3399	0,6170	117,6817

Tab. A 5.1: Kinematische Viskosität, Dichte und Reynolds-Zahl für den Durchfluß 0,16 m/s und den Kapillarradius 0,125 mm von n-Pentan in Abhängigkeit von der Temperatur

Durchfluß- geschwindigkeit [m/s]	n-Pentan	Mikroemulsion	Marlipal 24/70-Lsg.
0,03	20,05	1,5	$2,23 \cdot 10^{-5}$
0,05	33,42	2,5	$3,72 \cdot 10^{-5}$
0,07	46,79	3,5	$5,21 \cdot 10^{-5}$
0,09	60,16	4,5	$6,70 \cdot 10^{-5}$
0,11	73,53	5,5	$8,19 \cdot 10^{-5}$
0,13	86,90	6,5	$9,67 \cdot 10^{-5}$
0,15	100,27	7,5	$1,11 \cdot 10^{-4}$
0,17	113,64	8,5	$1,26 \cdot 10^{-4}$
0,19	127,00	9,5	$2,23 \cdot 10^{-4}$

Tab. A5.2: Reynolds-Zahlen von n-Pentan, Mikroemulsion (42% Wasser/42% n-Pentan/16% Marlipal 24/40) für unterschiedliche Durchflußgeschwindigkeiten mit Rohrradius 0,125 mm

PAH	Diffusions- konstante D_{12} [m ² /s]	Dispersions- konstante D_L [m ² /s]	$\frac{a_0^3 L}{2,63 D_{12} R_c \eta_{kin}}$	Retentionszeit [s]
NAPH	$1,14 \pm 0,05$	0,014	0,04	660,2
ANTR	$0,88 \pm 0,05$	0,018	0,04	659,6
PYR	$1,20 \pm 0,18$	0,013	0,04	709,4
BaP	$0,48 \pm 0,05$	0,033	0,06	671,6
ANT	$0,40 \pm 0,07$	0,039	0,06	677,4
COR	$0,31 \pm 0,08$	0,052	0,07	662,5

Tab. A5.3a: Physikalische Daten für PAHs in Mikroemulsion (neu) bei 20°C

PAH	Diffusions- konstante D_{12} [m ² /s]	Dispersions- konstante D_L [m ² /s]	$\frac{a_0^3 L}{2,63 D_{12} R_c \eta_{kin}}$	Retentionszeit [s]
NAPH	$1,25 \pm 0,04$	0,024	0,04	354,7
ANTR	$1,07 \pm 0,03$	0,045	0,04	181,4
PYR	$1,37 \pm 0,08$	0,027	0,03	284,0
BaP	$0,54 \pm 0,04$	0,039	0,06	184,8
ANT	$0,47 \pm 0,08$	0,012	0,06	181,4
COR	$0,36 \pm 0,05$	0,087	0,07	182,0

Tab. A5.3b: Physikalische Daten für PAHs in Mikroemulsion (alt) bei 27°C

PAH	Diffusions- konstante D_{12} [m ² /s]	Dispersions- konstante D_L [m ² /s]	$\frac{a_0^3 L}{2,63 D_{12} R_c \eta_{kin}}$	Retentionszeit [s]
NAPH	$2,33 \pm 0,05$	0,004	0,03	1264,6
ANTR	$2,11 \pm 0,01$	0,004	0,02	1256,8
PYR	$1,91 \pm 0,05$	0,010	0,03	1342,3
BaP	$1,70 \pm 0,5$	0,055	0,03	1130,5
ANT	$1,42 \pm 0,3$	0,006	0,13	1133,6
COR	$1,23 \pm 0,4$	0,007	0,03	1150,9

Tab. A5.3c: Physikalische Daten für PAHs in n-Pentan bei 20°C

PAH	Diffusions- konstante D_{12} [m ² /s]	Dispersions- konstante D_L [m ² /s]	$\frac{a_0^3 L}{2,63 D_{12} R_c \eta_{kin}}$	Retentionszeit [s]
NAPH	$2,40 \pm 0,01$	0,007	0,02	354,7
ANTR	$2,21 \pm 0,1$	0,008	0,03	640,9
PYR	$2,01 \pm 0,03$	0,008	0,03	780,0
BaP	$1,80 \pm 0,01$	0,009	0,03	642,0
ANT	$1,78 \pm 0,01$	0,008	0,12	642,3
COR	$1,70 \pm 0,02$	0,010	0,03	645,4

Tab. A5.3d: Physikalische Daten für PAHs in n-Pentan bei 27°C

PAH	Diffusions- konstante D_{12} [m ² /s]	Dispersions- konstante D_L [m ² /s]	$\frac{a_0^3 L}{2,63 D_{12} R_c \eta_{kin}}$	Retentionszeit [s]
NAPH	$0,11 \pm 0,003$	0,177	0,16	642,0
ANTR	$0,06 \pm 0,004$	0,183	0,17	654,0
PYR	$0,08 \pm 0,001$	0,185	0,19	1236,0
BaP	$0,07 \pm 0,001$	0,174	0,15	638,1
ANT	-	-	-	-
COR	$0,05 \pm 0,001$	0,163	0,20	642,0

Tab. A5.3e: Physikalische Daten für PAHs in Marlupal 24/70-Lösung bei 20°C

PAH	Diffusions- konstante D_{12} [m ² /s]	Dispersions- konstante D_L [m ² /s]	$\frac{a_0^3 L}{2,63 D_{12} R_c \eta_{kin}}$	Retentionszeit [s]
NAPH	$0,07 \pm 0,001$	0,086	0,13	1140,2
PYR	$0,04 \pm 0,001$	0,108	0,15	1237,0

Tab. A5.3f: Physikalische Daten für PAHs in Marlupal 24/70-Lösung bei 27°C

PAH	Diffusionskonstante D_{12} [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$]		Abweichung [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
NAPH	$1,14 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,06$	-1,7
ANTR	$0,88 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,06$	-2,3
PYR	$1,20 \pm 0,18$	$1,26 \pm 0,28$	5,0
BaP	$0,48 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,05$	-2,1
ANT	$0,40 \pm 0,07$	$0,38 \pm 0,08$	-5,0
COR	$0,31 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,04$	-3,2

Tab. A5.4a: Unkorrigierte und korrigierte Diffusionskonstanten von PAHs in Mikroemulsion bei 20°C

PAH	Diffusionskonstante D_{12} [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$]		Abweichung [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
NAPH	$1,25 \pm 0,04$	$1,22 \pm 0,04$	-2,4
ANTR	$1,07 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,06$	-2,8
PYR	$1,37 \pm 0,08$	$1,35 \pm 0,08$	-1,4
BaP	$0,54 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,09$	0
ANT	$0,47 \pm 0,08$	$0,46 \pm 0,03$	-2,1
COR	$0,36 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,04$	-16,7

Tab. A5.4b: Unkorrigierte und korrigierte Diffusionskonstanten von PAHs in Mikroemulsion bei 27°C

PAH	Diffusionskonstante D_{12} [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$]		Abweichung [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
NAPH	$2,33 \pm 0,05$	$2,34 \pm 0,06$	0,4
ANTR	$2,10 \pm 0,30$	$2,11 \pm 0,01$	0,5
PYR	$1,91 \pm 0,05$	$1,91 \pm 0,05$	0
BaP	$1,70 \pm 0,50$	$1,70 \pm 0,47$	0
ANT	$1,42 \pm 0,03$	$1,41 \pm 0,27$	-0,7
COR	$1,23 \pm 0,40$	$1,22 \pm 0,43$	-0,8

Tab. A5.4c Unkorrigierte und korrigierte Diffusionskonstanten von PAHs in n-Pentan bei 20°C

PAH	Diffusionskonstante D_{12} [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$]		Abweichung [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
NAPH	$2,40 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,00$	0
ANTR	$2,21 \pm 0,10$	$2,18 \pm 0,14$	0
PYR	$2,01 \pm 0,03$	$1,99 \pm 0,04$	-0,5
BaP	$1,80 \pm 0,01$	$1,79 \pm 0,01$	-0,5
ANT	$1,78 \pm 0,01$	$1,77 \pm 0,01$	-0,5
COR	$1,70 \pm 0,02$	$1,69 \pm 0,02$	-0,5

Tab. A5.4d: Unkorrigierte und korrigierte Diffusionskonstanten von PAHs in n-Pentan bei 27°C

PAH	Diffusionskonstante D_{12} [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$]		Abweichung [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
NAPH	$0,11 \pm 0,003$	$0,09 \pm 0,003$	-18,2
ANTR	$0,06 \pm 0,004$	$0,05 \pm 0,003$	-16,6
PYR	$0,08 \pm 0,001$	$0,07 \pm 0,001$	-12,5
BaP	$0,07 \pm 0,001$	$0,06 \pm 0,002$	-14,3
ANT	-	-	-
COR	$0,05 \pm 0,001$	$0,04 \pm 0,001$	-20,0

Tab. A5.4e: Unkorrigierte und korrigierte Diffusionskonstanten von PAHs in Marlupal 24/70-Lösung bei 20°C

PAH	Diffusionskonstante D_{12} [$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-9}$]		Abweichung [%]
	unkorrigiert	korrigiert	
NAPH	$0,07 \pm 0,001$	$0,06 \pm 0,005$	-14,3
PYR	$0,04 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,001$	-25,0

Tab. A5.4f Unkorrigierte und korrigierte Diffusionskonstanten von PAHs in Marlupal 24/70-Lösung bei 27°C

PAH	Retentionszeit [s]	Varianz [s ²]	Flußgeschwindigkeit [ml/min]	Flußgeschwindigkeit [10 ⁻⁴ m/s]
NAPH	936	8820	0,09	1,67
ANTR	1041	10152	0,08	1,48
PYR	1234	10152	0,09	1,67
BaP	1283	23724	0,09	1,67
ANT	1525	77904	0,09	1,67
COR	1469	34992	0,09	1,67
COR	329	119	0,38	7,05

Tab. A6.1: Meßparameter bei den Messungen von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch eine Säule, gepackt mit LiChrospher 100-5 (Säulenlänge 0,125 m)

PAH	Säulenlänge [m]	Retentionszeit [s]	Varianz [s ²]	Flußgeschwindigkeit [ml/min]	Flußgeschwindigkeit [10 ⁻⁵ m/s]
NAPH	0,125	1261	4680	0,09	5,46
ANTR	0,06	1945	118332	0,04	2,43
PYR	0,125	1516	1440	0,09	5,46
PYR	0,06	2098	137016	0,04	2,43
BaP	0,125	1763	1404	0,09	5,46
ANT	0,125	1887	1188	0,09	5,46
COR	0,125	1966	2412	0,09	5,46

Tab. A6.2: Meßparameter bei den Messungen von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch eine Säule, gepackt mit LiChrosorb 100-5

PAH	Retentionszeit [s]	Varianz [s ²]	Flußgeschwindigkeit [ml/min]	Flußgeschwindigkeit [10 ⁻⁴ m/s]
NAPH	140	94	0,22	5,53
ANTR	138	93	0,22	5,53
PYR	142	130	0,22	5,03
BaP	142	144	0,21	5,28
ANT	141	155	0,21	5,28
COR	143	396	0,25	6,29

Tab. A6.3: Meßparameter bei den Messungen von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch eine Säule, gepackt mit Zeolith 3A (Säulenlänge 0,06 m)

PAH	Retentionszeit [s]	Varianz [s ²]	Flußgeschwindigkeit [ml/min]	Flußgeschwindigkeit [10 ⁻³ m/s]
NAPH	27	27	1,2	5,71
NAPH	169	828	0,23	1,10
ANTR	151	1080	0,23	1,10
PYR	148	720	0,23	1,10
BaP	341	2268	0,16	0,76
BaP	145	900	0,23	1,10
ANT	54	72	0,50	2,38
ANT	144	792	0,23	1,10
ANT	317	8676	0,14	0,67
COR	59	266	0,5	2,38
COR	111	828	0,23	1,33
COR	405	25020	0,15	0,71

Tab. A6.4: Meßparameter bei den Messungen von PAHs im Mikroemulsionsstrom durch eine Säule, gepackt mit Zeolith 5A (Säulenlänge 0,06 m)

Elutionsvolumen [ml]	PYR-Gehalt [µg/ml]	PYR-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
1	-	-
2	1,32	0,46
3	1,07	0,37
4	-	-
5	0,69	0,24
6	1,05	0,36
7	0,69	0,24
8	0,60	0,20
9	0,57	0,20
10	0,59	0,20
11	0,46	0,16

Tab. A6.5: Analyseergebnisse der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit pyrendotiertem LiChrospher

Elutionsvolumen [ml]	PYR-Gehalt [µg/ml]	PYR-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
1	0,17	0,04
2	1,30	0,34
3	0,93	0,24
4	0,28	0,07
5	0,39	0,10
6	-	-
7	0,50	0,13
8	0,59	0,15
9	0,36	0,09
10		
11		

Tab. A6.6: Analyseergebnisse der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit pyrendotiertem Zeolith 5Å

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	FLU-Gehalt [µg/ml]	FLU-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	36,7	9,58
	2	70,9	18,51
	3	27,5	7,18
	4	13,3	3,47
	5	11,3	2,95
	6	9,8	2,56
iso-Propanol	1	10,3	2,69
	2	4,6	1,20
	3	3,5	0,91
	4	3,6	0,94
Dichlormethan	1	36,2	9,45
	2	17,28	4,50
	3	10,60	2,76
	4	4,72	1,23

Tab. A6.7a: Analyseergebnisse für Fluoranthren der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	PYR-Gehalt [µg/ml]	PYR-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	17,2	7,58
	2	37,5	16,44
	3	15,8	6,93
	4	7,8	3,47
	5	6,0	2,63
	6	5,8	2,54
iso-Propanol	1	4,0	1,75
	2	2,9	1,27
	3	1,8	0,78
	4	1,2	0,53
Dichlormethan	1	20,7	9,08
	2	9,57	4,20
	3	5,72	2,51
	4	2,35	1,03

Tab. A6.7b: Analyseergebnisse für Pyren der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	BaA-Gehalt [µg/ml]	BaA-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	12,3	8,84
	2	21,8	15,68
	3	9,6	6,92
	4	4,9	3,52
	5	4,1	2,95
	6	4,1	2,95
iso-Propanol	1	4,1	2,95
	2	2,2	1,58
	3	1,9	1,37
	4	1,9	1,37
Dichlormethan	1	16,0	11,51
	2	7,60	5,47
	3	3,85	2,77
	4	2,64	1,90

Tab. A6.7c: Analyseergebnisse für Benz(a)anthracen der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	CHR-Gehalt [µg/ml]	CHR-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	15,1	9,0
	2	26,0	15,49
	3	11,6	6,91
	4	6,1	3,63
	5	4,8	2,86
	6	5,2	3,10
iso-Propanol	1	5,5	3,28
	2	2,8	1,67
	3	2,4	1,43
	4	2,4	1,43
Dichlormethan	1	22,8	13,58
	2	12,49	7,44
	3	7,42	4,42
	4	4,36	2,60

Tab. A6.7d: Analyseergebnisse für Chrysen der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	BeP-Gehalt [µg/ml]	BeP-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	7,3	6,52
	2	20,8	18,59
	3	5,7	5,09
	4	4,1	3,66
	5	2,0	1,78
	6	1,9	1,70
iso-Propanol	1	2,5	2,23
	2	2,1	1,88
	3	1,2	1,07
	4	1,1	0,98
Dichlormethan	1	16,5	14,75
	2	8,51	7,61
	3	4,12	3,68
	4	2,29	2,05

Tab. A6.7e: Analyseergebnisse für Benzo(e)pyren der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	BaP-Gehalt [µg/ml]	BaP-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	0,91	0,80
	2	15,3	13,42
	3	8,5	7,45
	4	5,0	4,38
	5	5,0	4,38
	6	3,6	3,16
iso-Propanol	1	4,8	4,21
	2	3,4	2,98
	3	1,8	1,57
	4	2,4	2,10
Dichlormethan	1	19,2	16,84
	2	10,21	8,96
	3	6,54	5,74
	4	2,88	2,53

Tab. A6.7f: Analyseergebnisse für Benzo(a)pyren der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	PER-Gehalt [µg/ml]	PER-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	0,15	0,50
	2	2,4	7,97
	3	1,0	3,32
	4	0,6	1,99
	5	0,5	1,66
	6	0,4	1,33
iso-Propanol	1	0,4	1,33
	2	0,5	1,66
	3	0,3	1,00
	4	0,0	0,00
Dichlormethan	1	7,2	23,90
	2	4,52	14,99
	3	2,21	7,04
	4	0,90	3,00

Tab. A6.7g: Analyseergebnisse für Perylen der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Elutionsmittel	Elutionsvolumen [ml]	BghiP-Gehalt [µg/ml]	BghiP-Gehalt, bezogen auf Gesamtmenge in Bodenprobe [%]
Mikroemulsion	1	2,7	4,90
	2	5,2	9,44
	3	2,7	4,90
	4	1,5	2,72
	5	1,4	2,54
	6	1,6	2,90
iso-Propanol	1	2,0	3,63
	2	1,8	3,26
	3	0,7	1,27
	4	0,8	1,45
Dichlormethan	1	10,9	19,79
	2	6,74	12,23
	3	3,34	6,07
	4	1,35	2,45

Tab. A6.7h: Analyseergebnisse für Benzo(ghi)perylene der einzelnen Elutionsvolumina aus den Elutionsversuchen mit PAH-kontaminiertem Boden (Lurgi I)

Zu guter Letzt...

Im Mai 1992 entschloß ich mich, für die Promotion an das Institut für Angewandte Physikalische Chemie im Forschungszentrum Jülich zu wechseln, um meinem Interesse an umweltwissenschaftlichen Fragestellungen nachzugehen. Diesen Wechsel hätte ich aus finanziellen Gründen niemals ohne die Starthilfe meiner Eltern verwirklichen können, wofür ich ihnen zu Dank verpflichtet bin.

Am Institut für Angewandte Physikalische Chemie fand ich in der Abteilung von Herrn Dr. G. Subklew ein Umfeld vor, das mir nicht zuletzt durch die Betreuung von Herrn Dr. Franz-Hubert Haegel, welche über das kollegiale Maß weit hinausging, vielfältige Gelegenheit zum Experimentieren und fruchtbaren Gedankenaustausch gab. Hierfür möchte ich ganz herzlich den o.g. Herren, sowie Frau Dr. Karin Bonkhoff, Frau Agnes Höltkemeier, Frau Kirsten Mönig, Frau Michaela Wittmann, den Herren Wolfgang Clemens, Leander Fürst, Partrick Ramiamanana und Han In Sun, sowie allen Mitarbeitern des gesamten Instituts, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, danken. Besonderen Dank möchte ich den Herren Jürgen Dornseiffer, Georg Markowz und R. Niehaus sowie Frau Andrea Kreißelmeier aussprechen, die mir wichtige Unterstützung in Freundschaft und Kollegialität entgegenbrachten.

Herrn Prof. Dr. M.J. Schwuger, Leiter des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie, danke ich für die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten.

Im Forschungszentrum fand ich ausreichend Gelegenheit, mich neben meiner intensiven Forschungstätigkeit mit fachübergreifenden Fragestellungen in Projekten wie dem DoktorandInnenkolleg Umwelt und Energie als einer der Kollegsprecher und in der Vorlesungsreihe Studium universale als Organisator und Diskussionsleiter zu engagieren. Für das Forum sei dem Bereich Umwelt- und Lebenswissenschaft des Forschungszentrum Jülich gedankt.

Für die wertvolle und anregende Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit danke ich ganz herzlich Herrn Prof. Dr. A. Heintz. Zusätzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Höpfner für die Übernahme des Korreferats.

Zu guter Letzt danke ich all meinen Freunden, besonders den Bonner und Berliner, für die stete Anwesenheit, wenn ich sie brauchte, und deren Reibefläche, an der ich wachsen konnte.

Jül-3189
Februar 1996
ISSN 0944-2952