

Praktikum Wasserchemie und – analytik

Versuchsanleitung

**Verwendung einer statischen
Headspace - Methode
zur Bestimmung der Henry Konstante von MTBE
und ETBE**



UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Open-Minded

1. Einführung

1.1 Benzinadditive

Den handelsüblichen Treibstoffen werden von den Herstellern unterschiedliche Additive zugegeben, um deren Eigenschaften zu beeinflussen. Den bleifreien Benzinen müssen Substanzen zugegeben werden, die die Oktanzahl erhöhen. Diese Substanzen werden außerdem eingesetzt, um die Bildung von Kohlenmonoxid (CO) durch unvollständige Verbrennungsprozesse im Motor zu reduzieren. Methyl-*tert*-butylether (MTBE) stellt ein weit verbreitetes Additiv dar, welches in hohen Konzentrationen von bis zu 15 vol.-% im Benzin vorliegen kann. Mögliche Ersatzsubstanzen für MTBE sind Methanol, Ethanol, *tert*-Amyl Ether und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE)¹.

1.3 Quellen, Vorkommen und Auswirkungen

Die Benzinadditive sind von großer Relevanz in der Umweltchemie, da sie einerseits in großen Mengen in Benzin enthalten sein können und andererseits eine sehr unterschiedliche Eintragsquellen ins Oberflächenwasser sowie in den Untergrund bzw. das Grundwasser möglich sind. Neben der Einteilung in direkte und indirekte Einleitung in die Umwelt, ist auch eine Einteilung in Punktquellen und diffuse Einträge möglich. Mögliche Punktquellen sind lecke Lagertanks, Verluste beim Umfüllen oder Tankwagenunfälle. Als diffuse Einträge gelten Auswaschungen aus der Atmosphäre durch Niederschläge und Straßenabläufe. Die unterschiedlichen Quellen und verbreitete Nutzung führen dazu, dass z.B. MTBE in den USA die am zweithäufigsten gemessene Substanz im Grundwasser darstellt¹. MTBE ist im Vergleich zu anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie **Benzol**, **Toluol**, **Ethylbenzol** und den **Xylolen** (BTEX) nur schwer abbaubar und wird, da es nur schwach an das Bodenmaterial sorbiert, schnell mit dem Grundwasserstrom transportiert. So können im Fall von Punktquellen schnell große Bereiche stark kontaminiert werden. Durch die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Substanzen (Henry-Konstante, Oktanol-Wasserverteilungskonstante) können bereits Rückschlüsse auf den Eintrag der Substanz in die Umwelt getroffen werden. Treten hohe Konzentrationen von MTBE und BTEX auf, so handelt es sich vermutlich um eine Punktquelle. Werden niedrige Konzentrationen von MTBE ($< 3 \mu\text{g L}^{-1}$) in Proben gemessen, so würde man eher einen diffusen Eintrag vermuten¹.

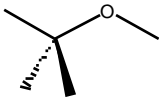
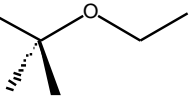
1.2 Eigenschaften von MTBE und ETBE

MTBE und ETBE sind leicht flüchtige Verbindungen, was sich anhand ihres relativ niedrigen Siedepunktes (vgl. Tabelle 1) erkennen lässt. Sie sind daher auch in relativ hohen Konzentrationen der Gasphase vorhanden, wenn Lösungen, die MTBE und/oder ETBE enthalten, im Lagerungsgefäß eine Gasphase aufweisen. Die Verteilung einer Substanz i bzw. in diesem Versuch von MTBE und ETBE zwischen der Gasphase und der Wasserphase im Gleichgewicht beschreibt die Henry-Konstante ($K_{Hi,aw}$) (vgl. Gleichung 1).

$$K_{Hi,aw} = \frac{p_i}{c_i} \quad (1)$$

Dabei steht p_i für den Partialdruck der Substanz i in der Gasphase, während c_i die Konzentration der Substanz in der Wasserphase beschreibt. Diese Konstante ist eine Funktion der Temperatur, weshalb sie auch als Henry-Koeffizient bezeichnet werden kann. Somit wird das Verhältnis der Konzentrationen in der Gasphase und der Flüssigphase im Gleichgewicht durch die Temperatur verändert. Es müssen allerdings bestimmte Rahmenbedingungen erfüllt sein, damit die Henry-Konstante gültig ist. Dies ist einerseits, dass es nur für verdünnte Lösungen mit geringem Molenbruch der gelösten Substanz bzw. geringe Partialdrücke bis 5 bar gültig ist. Andererseits darf die gelöste Substanz keine Reaktionen mit dem Lösungsmittel eingehen.

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften von MTBE und ETBE.

Name	Strukturformel	Molmasse [g/mol]	Siedepunkt [°C]
Methyl- <i>tert</i> -butylether (MTBE)		88.15	55°C
Ethyl- <i>tert</i> -butylether (ETBE)		102.17	73°C

1.4 Analytik

Umgang mit flüchtigen Substanzen

Da es sich bei MTBE und ETBE um leicht flüchtige Substanzen handelt, müssen bei der Handhabung der Proben und der Standards Verluste durch Evaporation vermieden werden. So müssen Gefäße zur Lagerung langsam vom Boden her gefüllt und ohne Headspace gasdicht verschlossen werden, da sonst die tatsächlichen Konzentrationen durch Verluste bereits in diesem Schritt verfälscht werden können. Nach der Probenahme werden die Proben in der Regel bei 4 °C aufbewahrt. Bei der Herstellung und Verdünnung der Standards müssen Glasspritzen verwendet werden, da es bei Plastikgeräten zu Verlusten (z.B. Sorption am Plastikmaterial) kommen kann.

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine leistungsfähige Methode zur Trennung von Gemischen flüchtiger Verbindungen. Die Trennung beruht auf einer Gleichgewichtsverteilung der Verbindungen zwischen der stationären Phase (z.B. Coating der Kapillarsäule) und der mobilen Phase (Trägergasstrom). Je stärker eine Verbindung mit der stationären Phase interagiert, desto länger wird sie in der Säule zurückgehalten. Diese Interaktion beruht auf den physikalischen Eigenschaften (im Wesentlichen dem Siedepunkt) der Analyten und dem verwendeten Säulenmaterial. Durch die Wahl der Kapillarbeschichtung, der Länge der Kapillarsäule und des Temperaturprogramms zum Aufheizen der Säule lassen sich die zu untersuchenden Substanzen des Gemisches trennen und einzeln quantifizieren. Als Detektor können dabei unterschiedliche Methoden genutzt werden. Der Flammenionisationsdetektor (FID) ist eine relativ simple Methode, um organische Verbindungen quantifizieren zu können. Es können aber auch andere Detektoren wie Wärmeleitfähigkeitsdetektoren oder Massenspektrometer verwendet werden.

2. Ziel des Versuchs

Im vorliegenden Versuch soll die Luft-Wasser-Verteilung von MTBE und ETBE in Abhängigkeit der Temperatur untersucht und die zugehörige Henry-Konstante bestimmt werden. Die Versuche sollen außerdem Einblicke in die folgenden Bereiche vermitteln:

- Definition, Geltungsbereich, Einflussparameter und Bestimmungsmöglichkeit der Henry-Konstante
- Gaschromatographie als Beispiel einer analytischen Trennmethode
- FID als wichtige Detektionsmethode in der Umweltanalytik und Unterschied zu anderen Detektoren
- Relevanz der Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter für die Wasseranalytik und allgemein das Verhalten bestimmter Stoffe in der Umwelt
- Arbeit mit leicht flüchtigen Verbindungen und Besonderheiten in der Handhabung

3. Versuchsdurchführung

3.1 Allgemeiner Tagesablauf

- Bestimmung der exakten Volumina der verwendeten Vials und deren Trocknung
- Herstellung von Stammlösungen
- Probenvorbereitung
- Messungen der Proben
- Auswertung der GC/FID-Messungen mittels vorhandener Software

3.2 Bestimmung der Vial-Volumina

Die Volumina der für den Versuch verwendeten Vials müssen exakt bestimmt werden, da die Volumina nicht exakt gleich sind und die genauen Volumina für die spätere Auswertung wichtig sind. Alle 27 verwendeten Vials werden mittels eines wasserfesten Stifts beschriftet, um ein späteres Vertauschen auszuschließen. Zu Beginn wird die Leermasse der Vials bestimmt (± 0.1 mg). Danach werden die Vials komplett mit Millipore-Wasser gefüllt und erneut gewogen. Mittels der Dichte von Wasser bei der verwendeten Wassertemperatur wird das Volumen aus der gemessenen Gewichts-differenz bestimmt (Dichtetabelle von Wasser im Labor vorhanden).

3.3 Herstellen der Stammlösungen

Stellen Sie eine methanolische Stammlösung mit den entsprechenden Verbindungen her. Hierzu werden je 200 μL der Reinsubstanzen von MTBE und ETBE in einen 10 mL Kolben gegeben und danach mit Ethanol aufgefüllt.

3.4 Probenvorbereitung

Stellen Sie 500 mL einer wässrigen Standard-Lösung (500 μL der zuvor hergestellten Stammlösung in 500 ml Millipore-Wasser) her. Das Wasser sollte eisgekühlt sein, um Evaporationsverluste zu vermeiden. Befüllen Sie danach die Vials nach dem unten aufgeführten Schema in Abbildung 1. Die Lösung muss schnell mittels einer Vollpipette in die entsprechenden Vials abgefüllt und diese direkt nach dem Einfüllen verschlossen werden. Beim Befüllen muss trotzdem vorsichtig verfahren werden und die Vials

vorsichtig vom Boden aus mit der Pipette befüllt oder die Lösung an der Glaswandung der Vials entlang eingefüllt werden.

Nachdem alle Vials befüllt wurden, ordnen Sie die Vials nach Temperatur und stellen sie für mindestens 1 ½ Stunden in ein auf 30 °C, 35 °C bzw. 40 °C temperiertes Wasserbad. Wichtig dabei ist, dass der gesamte Headspacebereich unterhalb der Wasseroberfläche liegt, damit er optimal temperiert werden kann.

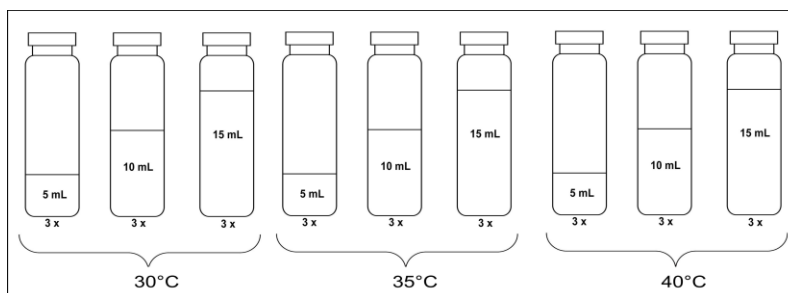


Abbildung 1 Schema der anzusetzenden Volumenverhältnisse.

3.5 Messung der Proben

Nach der Einführung in die Gerätesoftware beginnen Sie mit den Messungen. Wichtig zu beachten ist dabei, dass die Vials bei der Entnahme einer Probe entweder im Wasserbad verbleiben oder, falls ein Durchstechen des Septums mit der zu verwendenden gasdichten Spritze schwierig ist, möglichst ohne Erschütterungen entnommen werden, um eine Beeinflussung des Gleichgewichtes zu vermeiden! Der Deckel des Wasserbades sollte nur möglichst kurz zur Entnahme der Vials geöffnet werden, um ein Auskühlen des Wasserbades zu verhindern! Zur Injektion der Proben wird eine gasdichte Headspace-spritze genutzt. Mit dieser entnehmen Sie 500µL der Gasphase und spritzen sie nun möglichst schnell ins GC-System. Die Injektion sollte dabei für alle Proben möglichst gleich durchgeführt werden.

3.6 Auswertung:

Zur Integration Ihrer Peaks verwenden Sie eine Auswertesoftware des jeweiligen Gerätes. Bestimmen Sie die Henry-Konstanten von MTBE und ETBE mittels der Methode von Robbins³ und vergleichen Sie die von Ihnen erhaltenen Werte mit dem Wert von Robbins³, sowie mit den Werten von Arp². Stellen Sie die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante beider Verbindungen graphisch dar und werten Sie diese aus.

4. Antestat

Für das Antestat vorzubereiten sind folgende Themen:

- Grundlagen der Henry-Konstante
- Grundlagen der verwendeten Stoffe
- Grundlagen der Gaschromatographie (Aufbau, Trennprinzip, Funktionsweise des Detektors, ...)
- Van-Deemter-Gleichung
- Auswertung des Versuches / Berechnungen, die für die Auswertung nötig sind

5. Bericht

Im Protokoll sollen folgende Punkte behandelt werden:

- Theoretische Grundlagen aus dem Antestat komplett ansprechen
- Material & Methoden (Geräteliste, Chemikalien, Durchführung, ...)
 - man sollte das Experiment anhand der Beschreibung im Protokoll durchführen können
 - bei Geräten und Parametern bitte auf Vollständigkeit und bei den Chemikalien auch Informationen über Hersteller ergänzen
 - Formeln zur Berechnung am besten in diesem Teil erklären
- Ergebnisse und Auswertung (inklusive aller Messtabellen und Grafiken)
 - es muss nachvollziehbar sein, wie die Ergebnissen berechnet werden
 - Ergebnisse nicht nur in Grafiken darstellen, sondern auch im Text beschreiben und Vergleiche zwischen Temperaturen, etc.
 - Standardabweichungen der Messungen sind zu berechnen und in den Grafiken einzuzeichnen
- Diskussion der Versuchsergebnisse mit möglichen Fehlerquellen und deren Einfluss auf die Ergebnisse. Diskussion der eigenen experimentell bestimmten Ergebnisse mit Literaturwerten
- Fazit / Schlussfolgerung des Versuchs
- Literaturverzeichnis

6. Anhang:

- Tabelle mit der Dichte von Wasser
- Artikel: Arp² und Robbins³
- Sicherheitsdatenblätter der verwendeten Verbindungen

7. Betreuung:

M.Sc. Florian Metzelder

florian.metzelder@uni-due.de

S05 V02 E31

8. Literatur:

- (1) Squillace, P. J.; Pankow, J. F.; Korte, N. E.; Zogorski, J. S.; US Geological Survey: Denver, **1998**, pp 6.
- (2) Arp, H. P. H.; Schmidt, T. C. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 5405-5412.
- (3) Robbins, G. A.; Wang, S.; Stuart, J. D. *Analytical Chemistry* 1993, *65*, 3113-3118.

9. Grundlegendes zu Henrys Gesetz:

Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM, 2nd ed.; Wiley: New York, 2003. Chapter

10. Weiterführende Literatur (bei Interesse):

- Gossett, J.M. Measurement of Henry's law constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* (**1987**), *21*, p. 202ff.
- Dewulf, J.; van Langenhove, H.; Everaert, P. Determination of Henry's Law coefficients by combination of the equilibrium partitioning in closed systems and solid-phase microextraction techniques. *Journal of Chromatography A* (**1999**), *830*, pp. 353ff.

- Staudinger, J.; Roberts, P.V. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere* (2001), 44, p. 561ff.