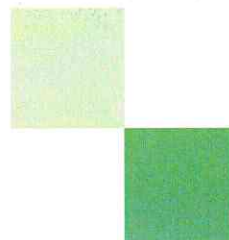




UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Dissertation 05/2006

**Entwicklung und Anwendung neuer Techniken zur
Extraktion organischer Kontaminanten aus verschiedenen
Matrizes**

Manuela Schellin

ISSN 1860-0387

**Entwicklung und Anwendung neuer Techniken zur Extraktion
organischer Kontaminanten aus verschiedenen Matrices**

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie
der Universität Leipzig
eingereichte

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplomchemikerin Manuela Schellin

geboren am 06. Februar 1979 in Halle/Saale

Leipzig, den 06. März 2006

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis März 2006 in der Abteilung Organische Analytik des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle angefertigt und von Prof. Dr. Bärbel Schulze in Kooperation mit Dr. habil. Peter Popp betreut.

Prof. Dr. Bärbel Schulze danke ich für die Betreuung der Dissertation und für die Möglichkeit, die praktischen Arbeiten am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Peter Popp für die jederzeit gewährte Unterstützung, die ständige Diskussionsbereitschaft, die vielen praktischen Tipps und Hinweise, sowie für die Freiräume zur Gestaltung des Themas.

Dipl. Ing. Coretta Bauer möchte ich für die Durchführung der HPLC-Tandem-MS Messungen danken.

Den Mitarbeitern der Abteilung Organische Analytik des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe sowie für die vielfältige praktische Hilfe.

Ich danke Dominik van Pinxteren für den Beistand in jeglicher Hinsicht.

Abschließend möchte ich meiner Familie herzlich für ihre Unterstützung danken.

Bibliographische Beschreibung

Manuela Schellin

Entwicklung und Anwendung neuer Techniken zur Extraktion organischer Kontaminanten aus verschiedenen Matrices

Universität Leipzig, Dissertation

131 S, 130 Lit., 54 Abb., 30 Tab., Anhang

Referat:

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und den Einsatz von neuen, umweltfreundlichen Probenvorbereitungsmethoden.

Im ersten Teil der Arbeit erfolgte die Anwendung einer membran-basierten Extraktionsmethode, der membranunterstützten Lösungsmittlextraktion (im englischen: membrane-assisted solvent extraction; MASE) auf ein breites Spektrum organischer Verbindungen, angefangen von polychlorierten Biphenylen über Organophosphorpestizide bis zu polaren Phenolen und Chlorphenolen. Nach der Optimierung der Extraktionsparameter wurden Leistungsparameter wie Nachweisgrenzen, Präzision und Wiederfindungen für alle Analyten bestimmt.

Die Bestimmung dieser Kontaminanten in matrixbelasteten Flüssigproben (Flusswasser, Wein, Saft) und auch in Sedimentproben (nach Überführung der Analyten in eine wässrige Phase) zeigte die gute Anwendbarkeit der Membranen für Realproben. Die Analyse wurde mit einer Large-Volume-Injektion-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (LVI-GC-MS) Kombination durchgeführt. Ein Vergleich der MASE mit einer anderen neuen Extraktionsmethode, der Stir Bar Sorptiven Extraktion, erfolgte für hochkomplexen brasilianischen Zuckerrohrsaft. Mit beiden Techniken konnte eine Vielzahl organischer Kontaminanten in gut übereinstimmenden Ergebnissen nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde das Membranverfahren miniaturisiert und bezüglich der PCBs mit der originalen MASE verglichen. Mit der miniaturisierten Variante der MASE wurde eine bessere Anreicherung der Analyten erzielt. Dadurch konnte die LVI durch eine konventionelle heiße Injektion ersetzt werden. Diese Injektionsform eröffnete die Möglichkeit der simultanen Bestimmung flüchtiger und schwerflüchtiger organischer Komponenten.

Im letzten Teil der Arbeit erfolgte die Entwicklung und Anwendung von Silikonschläuchen zur empfindlichen Bestimmung organischer Verbindungen. Neben der LVI-GC-MS kam die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)-Tandem-Massenspektrometrie, die eine strukturspezifische und empfindliche Analysenmethode besonders für polare Stoffe repräsentiert, zum Einsatz. Auch die Schlauchextraktion wurde für Flusswasserproben getestet. Bei Anwendung der HPLC-Tandem-MS wurden vergleichende Untersuchungen zur Extraktion mit Silikonschläuchen und einer direkten Wasserinjektion vorgenommen, wobei zwei verschiedene Quantifizierungsmethoden verwendet wurden. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse verdeutlichte die Anwendbarkeit der Silikonschläuche für flüssige Realproben. Der Einsatz der Schlauchextraktion zeigte sich besonders gut für Proben mit einer hohen Komplexität geeignet, da Ionensuppressionseffekte, wie sie bei der direkten Injektion wässriger Proben auftreten können, durch die Abtrennung der Matrix mit den Silikonschläuchen eliminiert werden.

Bibliographic Description

Manuela Schellin

Development and Application of New Techniques for the Extraction of Organic Contaminants in Different Matrices

University of Leipzig, Doctoral Thesis

131 P, 130 Ref., 54 Fig., 30 Tab., Annex

Abstract:

This work describes the development and application of new environmental friendly extraction techniques.

The first part of the work emphasizes the application of membrane-assisted solvent extraction (MASE) for the determination of a broad range of organic compounds, including polychlorinated biphenyls (PCBs), organophosphorus pesticides (OPPs), polar phenols and chlorophenols. After the optimization of the extraction parameters, for all the analytes figures of merit, such as limits of detection, precision and recovery were determined. The investigation of these compounds in complex liquid samples (river water, wine, juice) and sediment samples (after the transfer of the analytes to the liquid phase) proved the good applicability of the membranes for real samples. Analysis was performed by means of large-volume injection combined with gas chromatography-mass spectrometry (LVI-GC-MS). A comparison of MASE and another new extraction method, the stir bar sorptive extraction was performed for a high complex brazilien sugar cane juice sample. With both methods several organic contaminants were determined and the results showed a good agreement. Furthermore, a miniaturization of the membrane system was developed and compared with the original version of MASE concerning the PCBs. The miniaturized MASE led to a higher enrichment of the analytes which gave the possibility of the change from the large-volume injection to a conventional hot injection, maintaining a good overall sensitivity. With the miniaturized MASE a simultaneous determination of volatile and non-volatile organic compounds could be performed.

The last part of the work describes the development and application of silicone tubes for a sensitive determination of organic compounds. Besides the use of LVI-GC-MS, high performance liquid chromatography (HPLC) in combination with tandem-mass spectrometry was employed. The use of HPLC-Tandem-MS gave the possibility for a selective and sensitive analysis especially for polar compounds. The extraction by means of silicone tubes was tested for river water samples. For the investigations with HPLC-Tandem-MS the use of the silicone tubes was compared with a direct aqueous injection applying two different quantitation methods. The good agreement of the results proved the applicability of the silicone tubes for complex liquid samples. The application of the tubes is especially suitable for samples with a high complexity, because ion-suppression problems can be eliminated due to the separation of the matrix with the tubes.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1 Probenvorbereitungstechniken in der analytischen Chemie	3
2.1.1 Einführung	3
2.1.2 Kurzdarstellung gebräuchlicher Extraktionstechniken	5
2.1.2.1 Flüssig-flüssig Extraktion	5
2.1.2.2 Festphasenextraktion	5
2.1.2.3 Headspace-Methoden	6
2.1.2.4 Festphasenmikroextraktion	6
2.1.2.5 Stir Bar Sorptive Extraktion	7
2.1.3 Einsatz von Membranen zur Trennung von Stoffgemischen	8
2.1.3.1 Einführung	8
2.1.3.2 Thermodynamische und kinetische Aspekte von Verteilung und Stofftransport durch eine unporöse Membran	10
2.1.3.3 Anwendungen der Membranextraktion in der Analytik	14
2.1.3.3.1 Membran-Einlass-Massenspektrometrie	14
2.1.3.3.2 Membranen zwischen Gas- und Flüssigphasen	15
2.1.3.3.3 Membranen in Passivsammlern	16
2.1.3.3.4 Membranvermittelte flüssig-flüssig Extraktion	16
2.1.3.3.5 Membranunterstützte Lösungsmittlextraktion (MASE)	18
2.1.4 Extraktionstechniken basierend auf Siloxan-Materialien	20
2.1.4.1 Einführung	20
2.1.4.2 Theoretische Betrachtungen	21
2.1.4.3 Applikationen der SBSE	22
2.1.4.4 Einsatz weiterer Polysiloxanmaterialien	24
2.2 Analystechniken: Gaschromatographie und Hochleistungsflüssig- chromatographie	25
2.2.1 Injektionstechniken in der Gaschromatographie	25
2.2.1.1 Split/Splitlos-Injektion	25
2.2.1.2 Temperaturprogrammierte Verdampfung (PTV-Injektion)	25

2.2.2 GC-MS-Kopplung	26
2.2.3 HPLC-MS-Kopplung	27
2.2.4 Triple Quadrupol Massenspektrometrie (Tandem-MS)	28
3 EXPERIMENTELLER TEIL	29
3.1 Chemikalien	29
3.2 Proben	29
3.3 Membranmodul (MASE)	30
3.4 Modul zur Schlauchextraktion	30
3.5 Analytik	31
3.5.1 GC-MS und GC-ECD	31
3.5.2 HPLC-Tandem-MS	33
3.6 Injektion: Large-Volume-Injektion (LVI) und splitlose Injektion	34
3.7 Bestimmung der Leistungsparameter	34
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	36
4.1 Erste Optimierungen	36
4.1.1 Optimierung der Glasliner für die Large-Volume-Injektion	36
4.1.2 Konditionierung der Membranbeutel	38
4.2 Membranunterstützte Flüssigextraktion (MASE)	40
4.2.1 Anwendung der MASE auf polychlorierte Biphenyle	40
4.2.1.1 Wahl des Extraktionsmittels	41
4.2.1.2 Vergleich unterschiedlicher Extraktionstemperaturen	42
4.2.1.3 Vergleich unterschiedlicher Schüttelgeschwindigkeiten	43
4.2.1.4 Optimierung der Extraktionszeit	43
4.2.1.5 Einfluss von Matrixkomponenten	45
4.2.1.6 Bestimmung von Präzision, Linearität und Nachweisgrenzen	46
4.2.1.7 Vergleich der MASE mit anderen Methoden	48
4.2.1.8 Analyse von Realproben	49
4.2.1.9 Qualitativer Vergleich der Membranextraktion mit einer flüssig-flüssig Extraktion anhand einer PCB- belasteten Sedimentprobe	51
4.2.2 Anwendung der MASE auf Organophosphorpestizide	54

4.2.2.1 Einfluss von Salzzugabe und pH-Wert	56
4.2.2.2 Optimierung der Extraktionsbedingungen	57
4.2.2.3 Einfluss von Huminsäure	58
4.2.2.4 Bestimmung von Präzision, Linearität und Nachweisgrenzen	59
4.2.2.5 Analyse von Realproben	60
4.2.3 Anwendung der MASE auf Phenole und Chlorphenole	62
4.2.3.1 Auswahl des Extraktionsmittels	63
4.2.3.2 Einfluss von Salzzugabe und der Absenkung des pH-Wertes	64
4.2.3.3 Optimierung der Extraktionszeit	65
4.2.3.4 Bestimmung von Präzision, Linearität und der Nachweisgrenzen und Vergleich mit anderen Techniken	66
4.2.3.5 Analyse von Realproben	67
4.2.4 Vergleich der MASE mit der SBSE anhand brasilianischer Zuckerrohrsaftproben (Garapa)	70
4.2.4.1 Optimierung der Extraktionsparameter für die MASE	71
4.2.4.2 Methodenoptimierung für die SBSE	73
4.2.4.3 Kalibrierung und Nachweisgrenzen	73
4.2.4.4 Analyse von brasilianischen Zuckerrohrsaftproben	75
4.2.5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der membranunterstützten Lösungsmittlextraktion (MASE)	77
4.3 Miniaturisierte membranunterstützte Lösungsmittlextraktion (mini-MASE)	79
4.3.1 Anwendung der mini-MASE auf PCBs	79
4.3.1.1 Dimensionen und Füllvolumina der Membranbeutel	79
4.3.1.2 Modifizierung der kleinen Membranbeutel	82
4.3.1.3 Optimierung des Extraktionsmittels	83
4.3.1.4 Bestimmung der Leistungsparameter	84
4.3.2 Anwendung der mini-MASE auf VOCs	85
4.3.2.1 Auswahl des Extraktionsmittels	86
4.3.2.2 Optimierung des Extraktionsvolumens	86
4.3.2.3 Optimierung der Extraktionsbedingungen	87
4.3.2.4 Mehrfachextraktion	89
4.3.2.5 Bestimmung der Leistungsparameter	90
4.3.2.6 Vergleich der MASE mit Headspace-Messungen	91

4.3.2.7 Anwendung für eine simultane Bestimmung der VOCs und der PCBs	93
4.3.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der miniaturisierten membranunterstützten Lösungsmittlextraktion (mini-MASE)	94
4.4 Extraktion mit Silikonschläuchen (silicone tubes)	95
4.4.1 Schlauchextraktion (tube extraction) in Kombination mit LVI-GC-MS	95
4.4.1.1 Wahl der geeigneten Desorptionsmittel	96
4.4.1.2 Aussalzeffekt und pH-Wert	97
4.4.1.3 Optimierung der Extraktionszeit	98
4.4.1.4 Optimierung der Desorptionszeit	99
4.4.1.5 Vergleich der theoretischen und der experimentell ermittelten Wiederfindung	101
4.4.1.6 Mehrfachdesorption	103
4.4.1.7 Verzögerte Desorption	105
4.4.1.8 Bestimmung der Leistungsparameter	105
4.4.1.9 Analyse einer Realprobe	107
4.4.2 Schlauchextraktion (tube extraction) in Kombination mit HPLC-Tandem-MS	109
4.4.2.1 Bestimmung einiger Messparameter für die HPLC-Tandem-MS	111
4.4.2.2 Wahl des Lösungsmittels	111
4.4.2.3 Aussalzeffekt	112
4.4.2.4 Optimierung der Extraktionszeit	113
4.4.2.5 Optimierung der Desorptionszeit	114
4.4.2.6 Bestimmung der Leistungsparameter	115
4.4.2.7 Untersuchung von Ionensuppressionseffekten	116
4.4.2.8 Analyse von Realproben	118
4.4.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der Schlauchextraktion	122
5 ZUSAMMENFASSUNG	123
6 LITERATUR	126
7 ANHANG	I

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

API	Atmospheric Pressure Ionisation = Atmosphärendruckionisation
ASE	Accelerated Solvent Extraction = beschleunigte Lösungsmittlextraktion
CE	Collision Energy = Kollisionsenergie
CIS	Cold Injection System = Kaltaufgabesystem
DP	Declustering Potential
ECD	Electron Capture Detector = Elektroneneinfangdetektor
EP	Entrance Potential
EPA	Environmental Protection Agency = amerikanische Umweltbehörde
ESI	Elektrospray-Ionisierung
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisationsdetektor
FLD	Fluoreszenzdetektor
FP	Focussing Potential
GC	Gaschromatograph
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HPLC	High Performance Liquid Chromatography = Hochleistungsflüssigchromatographie
HS	Headspace = Dampfraum
LVI	Large-Volume-Injektion
LM	Lösungsmittel
LMPE	Liquid Phase Micro Extraction = Flüssigphasenmikroextraktion
LLE	Liquid-Liquid Extraktion = Flüssig-flüssig Extraktion
MASE	Membrane-Assisted Solvent Extraction = Membranunterstützte Lösungsmittlextraktion
MESI	Membrane Extraction with a Sorbent Interface = Membranextraktion mit Adsorbens-Fokussierung
MIMS	Membrane Introduction Mass Spectrometry = Membraneinlass- Massenspektrometrie
Mini-MASE	Miniaturized Membrane-Assisted Solvent Extraction = miniaturisierte membranunterstützte Lösungsmittlextraktion

MMLLE	Microporous Membrane Liquid-Liquid Extraction
MPS	Multi Purpose Sampler
MRM	Multi-Reaktion-Monitoring
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
NWG	Nachweisgrenze
OPP	Organophosphorpestizide
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PAT	Purge-And-Trap
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsiloxan
PTV	Programmed Temperature Vaporisation = temperaturprogrammierte Verdampfung
PVC	Polyvinylchlorid
PP	Polypropylen
R	Recovery (auch als Extraktionsausbeute oder Wiederfindung bezeichnet)
RP	Reversed Phase = Umkehrphase
RSD	Relative Standard Deviation = Relative Standardabweichung
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraktion
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate = Natriumdodecylsulfat
SIM	Single Ion Monitoring
SLM	Supported Liquid Membrane Extraction
SPE	Solid Phase Extraction = Festphasenextraktion
SPMD	Semi-Permeable Membrane Device
SPME	Solid Phase Micro Extraction = Festphasenmikroextraktion
TD	Thermodesorption
UFZ	Umweltforschungszentrum
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile Organic Compounds = leichtflüchtige organische Verbindungen
WDF	Wiederfindung (auch als Extraktionsausbeute oder Recovery bezeichnet)
WHO	World Health Organisation = Weltgesundheitsorganisation

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Bestimmung organischer Schadstoffe in der Umwelt repräsentiert ein dominantes Thema in der analytischen Chemie. Sowohl die zunehmende Bedeutung des Umweltschutzes in vielen Ländern als auch die wachsenden Erkenntnisse über Toxizität und Langzeitwirkungen von Umweltchemikalien und deren Abbauprodukten führen zu immer neuen analytischen Problemstellungen. Die Herausforderungen an Extraktions- und Analysentechniken werden durch gesetzliche Festlegungen von Grenzwerten verdeutlicht. Für Pflanzenschutzmittel, die aufgrund ihrer weit verbreiteten Anwendung eine wichtige Gruppe unter den Umweltchemikalien darstellen, liegt der Grenzwert bei 0,1 µg/L für die Einzelsubstanz und bei 0,5 µg/L für die Summe aller Substanzen. Neben Pestiziden steht die Bestimmung persistenter organischer Verbindungen im Mittelpunkt, die, obwohl sie zum Großteil schon lange nicht mehr eingesetzt werden, noch in der Umwelt vorkommen. Hauptsächlich akkumulieren diese persistenten Stoffe im Gewebe lebender Organismen und werden über die Luft, durch das Wasser und über wandernde Arten über internationale Grenzen hinweg befördert und in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen angereichert. Weiterhin spielen polare organische Verbindungen eine Rolle in der Umwelt. In vielen industriellen Prozessen, wie in der Produktion von Plastik und Farbstoffen, in der Papierherstellung und in der Landwirtschaft werden beispielsweise Phenole und Chlorphenole sowohl eingesetzt als auch erzeugt. Diese Stoffe stellen aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit und Reaktivität besondere Anforderungen an die Probenvorbereitung und die Detektion.

Etablierte Probenvorbereitungsmethoden für Flüssigproben sind die flüssig-flüssig Extraktion und die Festphasenextraktion. Neben einem hohen Zeitaufwand und vielen manuellen Einzelschritten, die mit Analytverlusten oder Fehlereintrag verbunden sein können, stellt die große Menge an meist toxischen organischen Lösungsmitteln, die bei diesen Verfahren benötigt werden, das Hauptproblem dar.

Die Entwicklung neuer Techniken, die ohne Lösungsmittel oder mit sehr geringen Lösungsmittelmengen auskommen und dabei schnell und automatisierbar sind, rückt immer stärker in den Vordergrund. Zu diesen Methoden, für die der Begriff „green analytical chemistry“ geprägt wurde (Anastas, 1999), gehören auch membran-basierte Extraktionsmethoden. Membranen können als selektive Barrieren zwischen zwei Phasen gewählt werden und bieten damit einen breiten Einsatzbereich. Besonders geeignet erweisen sich Membranmethoden für Proben mit einer komplexen Matrix. Mit der am UFZ entwickelten Form der Membranextraktion, der membranunterstützten Lösungsmittelextraktion (im englischen: membrane-assisted solvent extraction; MASE) stand

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

zu Beginn der Arbeit eine halb-automatische Technik, angewandt auf semipolare Verbindungen, zur Verfügung, die ein hohes Entwicklungspotential bot. Auch Silikonmaterialien eignen sich für die schnelle, lösungsmittelarme Extraktion organischer Kontaminanten aus Flüssigproben. Die bekanntesten Techniken, die auf Silikonmaterialien beruhen, sind die Festphasenmikroextraktion (im englischen: Solid Phase Micro Extraktion; SPME) und die Stir Bar Sorptive Extraktion (SBSE). Alle diese Extraktionstechniken werden in der Regel mit chromatographischen Bestimmungsmethoden gekoppelt, die sich aufgrund ihrer Selektivität und ihres Nachweisvermögens in der Analytik organischer Schadstoffe durchgesetzt haben. Neben der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) kommt immer stärker die Hochleistungsflüssigchromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (HPLC-MS) zum Einsatz. Während die GC für verdampfbare, temperaturstabile Substanzen geeignet ist, eröffnet sich mit der HPLC in Verbindung mit der Triple Quadrupol Massenspektrometrie (abgekürzt: Tandem-MS oder MS/MS) eine strukturspezifische und empfindliche Nachweismethode für polare und ionische Stoffe. Aus diesen hier aufgeführten Gesichtspunkten erklärt sich die Notwendigkeit der Entwicklung und Anwendung von neuen, lösungsmittelsparenden Extraktionsmethoden und deren Kopplung mit empfindlichen Analysentechniken.

Ziel der Arbeiten war es:

- die 2001 entwickelte membranunterstützte Lösungsmittelextraktion (MASE) weiter zu optimieren
- den Anwendungsbereich der MASE auf Substanzen in einem breiten Polaritätsbereich auszuweiten, mit besonderem Schwerpunkt auf die Extraktion polarer Analyten
- stark matrixbelastete Realproben mit der MASE zu untersuchen und einen Methodenvergleich mit der SBSE vorzunehmen
- das Verfahren zu miniaturisieren und damit alternative Anwendungen ohne Einsatz der Large-Volume-Injektion (LVI) zu ermöglichen (z.B. Analyse von VOCs)
- die Effektivität der Extraktion mit Silikonschläuchen (tube extraction) zu testen und das Verfahren mit der LVI-GC-MS sowie der HPLC-Tandem-MS zu erproben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Probenvorbereitungstechniken in der analytischen Chemie

2.1.1 Einführung

Nur wenige Proben können in ihrem ursprünglichen Zustand in das Analysensystem eingebracht werden, deshalb spielt die Probenvorbereitung in der analytischen Chemie eine essentielle Rolle. Die Probenvorbereitung ist oftmals der aufwendigste und am meisten fehlerbehaftete Teil des Analysenverfahrens. Die Hauptziele sind die Abtrennung von Matrixbestandteilen, da die meisten analytischen Instrumente mit der Probenmatrix nicht kompatibel sind, und die Aufkonzentrierung bzw. Verdünnung der Analyten. Neben Matrixabtrennung und Anreicherung hat die Probenvorbereitung eine Verbesserung der Selektivität, Wiederholbarkeit und Zuverlässigkeit zum Ziel. Weiterhin sollte eine ideale Probenvorbereitung eine einfach zu handhabende, schnelle und preiswerte Technik darstellen und die Möglichkeit zu einer Automatisierung geben. Ein besonderer Fokus liegt auf dem Einsatz und der Entwicklung lösungsmittelfreier oder -sparender Methoden. Eine Vielzahl an Übersichtsartikeln beschreibt und vergleicht die Grundlagen der unterschiedlichen Methoden (Smith, 2003; Pawliszyn, 2003; Hyötyläinen und Riekkola, 2004). Major (2003) präsentiert in einem Übersichtsartikel die 39 gegenwärtig am häufigsten eingesetzten Techniken. Bei der Wahl einer geeigneten Technik spielen verschiedene Merkmale eine Rolle, unter anderem der Aggregatzustand der Probe, die Matrixbelastung, die Eigenschaften der zu untersuchenden Analyten und das nachfolgende Analysenverfahren.

Generell können Extraktionsmethoden in erschöpfende (exhaustive) und nicht-erschöpfende (non-exhaustive) Methoden unterteilt werden. Erschöpfende Techniken benötigen keine Kalibrierung über das Gesamtsystem, da die Analyten vollständig in die Extraktionsphase überführt werden. Dies ist durch den Einsatz von großen Volumina an Extraktionsmittel, wie beispielsweise bei der flüssig-flüssig Extraktion, oder durch Mehrfachextraktionen möglich. Um die große Menge an Extraktionsmittel zu vermindern und die benötigte Zeit bis zum vollständigen Transfer der Analyten zu minimieren, werden solche statische Verfahren (Batch-Verfahren) durch dynamische Verfahren ersetzt, bei denen die Probenphase und/oder die Extraktionsphase aneinander vorbei fließen und somit der Transport der Analyten schneller vollzogen wird. Die Festphasenextraktion bedient sich dieses Prinzips, indem große Probevolumina über eine kleine Kartusche fließen, die das Adsorbensmaterial enthält.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Alternativ kann auch die (vorzugsweise feste) Probe in einem Gefäß gepackt sein und das Extraktionsmittel darüber fließen und dabei die Analyten herauslösen. In der Soxhlet-Methode werden kontinuierlich Analyten aus der festen Matrix durch das siedende Lösungsmittel entfernt. Viele Verfahren nutzen eine erhöhte Lösungsmittelleffizienz, indem sie bei hohen Temperaturen und Drücken arbeiten; ein Beispiel dafür ist die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (im englischen: Accelerated Solvent Extraction; ASE). Im Gegensatz zu solchen erschöpfenden Methoden werden in den letzten Jahren mehr und mehr Verfahren angewandt, die auf der Einstellung von Gleichgewichten beruhen. Diese Techniken zeichnen sich durch eine Verkleinerung der Apparatur bis zur Miniaturisierung aus. Damit ist neben einer schnelleren Durchführung der Extraktion eine Reduzierung des benötigten Probe- und Lösungsmittelvolumens verbunden. Von den im Folgenden aufgeführten Techniken gehören die Festphasenmikroextraktion (im englischen: Solid Phase Micro Extraction; SPME) und die Stir Bar Sorptive Extraktion (SBSE) zu diesen so genannten Mikroextraktionstechniken. Das Extraktionsprinzip entspricht dem der erschöpfenden Techniken; die Extraktionsphase wird mit der Probenphase in Kontakt gebracht und der Transport der Analyten zwischen den Phasen erfolgt. Allerdings führt die Extraktion zu der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Phasen. Da die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts für die einzelnen Analyten sehr unterschiedlich ist, wird die Gleichgewichtseinstellung aller Komponenten meist nicht abgewartet, sondern nach einem festen Zeitregime die Extraktion abgebrochen. Übliche Extraktionszeiten liegen beispielsweise bei der SPME zwischen 10 und 60 Minuten.

Das fundamentale thermodynamische Prinzip aller Extraktionstechniken beruht auf der Verteilung eines Analyten zwischen mindestens zwei Phasen; der Probe und der Extraktionsphase. Bei Flüssigkeiten wird die Verteilung eines Analyten zwischen zwei Phasen (I und II) durch den Nernst'schen Verteilungssatz beschrieben, der bei Erreichen des Gleichgewichtes gilt:

$$K_{I/II} = \frac{a_I}{a_{II}} = \frac{c_I}{c_{II}} = \frac{m_I}{m_{II}} \cdot \frac{V_{II}}{V_I} \quad (2.1)$$

Die Aktivitäten (a) können für ideale Lösungen der Konzentration (c) gleichgesetzt werden. (V) entspricht dem Volumen und (m) der Masse. Der Verteilungskoeffizient (K) ist eine thermodynamische Größe, die von einer Vielzahl von Parametern abhängig ist, unter anderem von Temperatur, Druck und pH-Wert. Die Gleichung 2.1 verdeutlicht weiterhin, dass eine

erschöpfende Extraktion auch durch ein genügend großes Volumen an Extraktionsmittel erzielt werden kann.

Im Folgenden werden einige der wichtigsten Techniken, die zur Probenvorbereitung von Flüssigproben zum Einsatz kommen, kurz vorgestellt.

2.1.2 Kurzdarstellung gebräuchlicher Extraktionstechniken

2.1.2.1 Flüssig-flüssig Extraktion

Die flüssig-flüssig Extraktion (im Englischen: liquid-liquid-extraction, abgekürzt LLE) beruht auf der Verteilung eines Analyten zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen. Die LLE kann durch die Variation verschiedener Lösungsmittel, Änderungen des pH-Wertes und Zugabe von Salz (Aussalzeffekt) eine hohe Selektivität erreichen. Probleme können hinsichtlich einer schlechten Phasentrennung (Emulsions- oder Schaumbildung) besonders bei stark matrixhaltigen Realproben auftreten. Weiterhin beinhaltet die LLE viele einzelne Schritte und ist schwer zu automatisieren. Einer der entscheidendsten Nachteile ist der hohe Verbrauch an toxischen organischen Lösungsmitteln. Eine miniaturisierte Variante der LLE ist die in-vial-liquid-liquid-Extraktion (in-vial LLE). Für diese Technik wird ein geringeres Probenvolumen (ca. 1 ml) in ein Autosampler-Glasgefäß gegeben und mit einigen hundert Mikrolitern organischen Lösungsmittel extrahiert.

2.1.2.2 Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion (SPE) stellt eine häufig angewandte Alternative zur LLE dar. Bei der SPE wird die flüssige Probe auf ein in einer Kartusche, Disk oder Membran befindliches Adsorbens geleitet. Die Anreicherung der Analyten basiert auf Oberflächenwechselwirkungen zwischen Analyt und Adsorbens. Diese Wechselwirkungen lassen sich prinzipiell in Physisorption und Chemisorption unterteilen. Bei der Physisorption werden zwischen Analyt und Adsorbens physikalische Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen) ausgebildet, die relativ schwach und reversibel sind. Der Betrag der freiwerdenden Adsorptionswärme liegt dabei üblicherweise unter 50 kJ/mol. Die Chemisorption führt aufgrund einer festen Bindung zwischen Analyt und Adsorbens oft zu irreversiblen Wechselwirkungen. Der Betrag der freiwerdenden Adsorptionswärme kann bei der

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Chemisorption 500 kJ/mol überschreiten (Atkins, 1988). Die Desorption der Analyten erfolgt mit einigen Millilitern eines organischen Lösungsmittels. Die SPE beinhaltet eine Vielzahl von Arbeitsschritten (Konditionierung des Adsorbens, Anreicherung, Spülen, Trocknen) was sie zu einer meist zeitaufwendigen Methode macht. Der Trend geht in Richtung der miniaturisierten SPE die on-line mit dem Analysensystem gekoppelt werden kann (Louter et al., 1996; Majors, 2001).

2.1.2.3 Headspace-Methoden

Headspace (HS)-Methoden beruhen auf der Gleichgewichtseinstellung eines Analyten zwischen der Probe und ihrem Dampfraum. Die einfachste Möglichkeit ist die statische Headspace-Extraktion, bei der die Probe in einem verschlossenen Gefäß temperiert, und ein Teil des Dampfraums auf die Trennsäule transferiert wird. Diese wenig aufwendige Technik eignet sich für die Bestimmung flüchtiger Stoffe und wird beispielsweise für die Bestimmung von Alkohol im Blut angewandt. Um die Analyten nahezu vollständig aus der Probe zu entfernen, kann bei dem statischen Headspace-Verfahren auch mehrmals hintereinander der Dampfraum der Probe entnommen und injiziert werden. Aus der Summe der Peakflächen kann dann auf den Ausgangsgehalt der Analyten in der Probe geschlossen werden. Zur Verbesserung der Empfindlichkeit dient die Purge-and-Trap (PAT) Technik. Dabei wird die Probe mit einem Inertgas durchspült. Der Gasstrom reißt die flüchtigen Analyten mit, die im Folgenden auf einem Adsorbens aufgefangen werden. Durch Aufheizen des Adsorbens werden die Analyten in den Injektor des Analysensystems überführt. Neben einem höheren apparativen Aufwand benötigt die PAT eine Trocknung des Gasstroms.

2.1.2.4 Festphasenmikroextraktion

Zu den neuen Extraktionstechniken gehört die 1989 von Pawliszyn und Mitarbeitern beschriebene und seit 1993 kommerziell erhältliche Festphasenmikroextraktion (im englischen: Solid Phase Micro Extraction; SPME) (Belardi und Pawliszyn, 1989). Die SPME-Grundeinheit besteht aus einer Quarzfaser, die mit verschiedenen Volumina (typisch: 7-100 µl) eines Extraktionsmittels beschichtet ist. Neben Polydimethylsiloxan sind auch andere für polarere oder flüchtigere Analyten besser geeignete Faserbeschichtungen erhältlich. Zur Extraktion der Analyten aus der Probe wird entweder der beschichtete Teil der SPME-Nadel in die Probenlösung direkt eingetaucht oder in den Gasraum über der Probe

exponiert. Letzteres setzt eine genügende Flüchtigkeit der Analyten voraus. Bei Einsatz der meisten Polymermaterialien, wie Polydimethylsiloxan und Polyacrylat, lösen sich die Analyten in dem Material. Diese Absorption ist ein deutlich schwächerer Prozess als die Adsorption, demzufolge kann die Desorption unter sanften Bedingungen, das heißt bei geringeren Temperaturen und kürzeren Zeiten, erfolgen. Die Analyse erfolgt meist gaschromatographisch, kann aber auch zur Kopplung mit der HPLC mit einem Lösungsmittel erfolgen. Die Vorteile der SPME sind neben der Einfachheit der Methodik vor allem die Zeiteffizienz und das Fehlen von Lösungsmitteln zur Extraktion (bei einer Kopplung mit der Gaschromatographie). Aufgrund der einmaligen Einstellung eines Gleichgewichtes der Analyten zwischen der Faserbeschichtung und dem Extraktionsmedium, erfolgt keine quantitative Extraktion der Analyten. Auch wenn ein vollständiger Analyttransfer von der Faserbeschichtung in das chromatographische System gewährleistet ist, sind dennoch Nachteile im Nachweisvermögen im Vergleich zu erschöpfenden Extraktionstechniken (z.B. Purge-and-Trap) zu erwarten.

2.1.2.5 Stir Bar Sorptive Extraktion

Die Stir Bar Sorptive Extraktion (SBSE) wurde 1999 erstmals von Balthussen et. al. vorgestellt. Diese Technik besteht aus einem Glasmagneten, der mit Polydimethylsiloxan ummantelt ist. Dieser Rührstab wird in eine flüssige Probe exponiert. Das Extraktionsprinzip entspricht dem der SPME; zwischen der Polymerphase und der flüssigen Probe stellt sich ein Gleichgewicht ein. Aber im Gegensatz zur SPME, die mit einem Extraktionsvolumen von ca. 0,5 µl PDMS arbeitet, kommen in der SBSE größere Volumina zwischen 55 und 219 µl zum Einsatz. Dieses höhere Volumen ermöglicht eine stärkere Anreicherung der Analyten im PDMS Material, was zu einer besseren Empfindlichkeit führt. Die Desorption erfolgt entweder thermisch oder mit einer geringen Menge an Lösungsmittel. Im Gegensatz zur SPME ist eine Automatisierung der SBSE zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich. Die Rührstäbchen (im englischen: Stir Bars) sind unter dem Namen Twister kommerziell erhältlich.

In dieser Arbeit werden zwei Extraktionstechniken neu- bzw. weiterentwickelt; der Einsatz von Membranen in der Probenvorbereitung und die Applikation von Silikonmaterialien,

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

ähnlich dem Prinzip der SBSE, für die Extraktion organischer Analyten aus flüssigen Proben. Die Grundlagen dieser beiden Techniken werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

2.1.3. Einsatz von Membranen zur Trennung von Stoffgemischen

2.1.3.1 Einführung

Die Stofftrennung mit Membranen stellt eine attraktive Alternative zu konventionellen Trennprozessen wie Destillation oder Kristallisation dar. Unter einer Membran versteht man eine räumliche Barriere, die zwei Phasen voneinander trennt (Abb. 2.1) und dem Durchtritt verschiedener Teilchensorten einen unterschiedlichen Widerstand entgegensetzt (Staude, 1992). Für den Stofftransport durch eine Membran sind Triebkräfte erforderlich, welche sich durch eine Konzentrationsdifferenz beiderseitig der Membran ergeben. Auch Unterschiede in Druck, elektrischem Potential oder Temperatur zwischen den Phasen können den Transport von Materie durch die Membran bewirken. Eine Anreicherung wird erzielt, wenn einige Komponenten bevorzugt von der Donorphase (Probenlösung) durch die Membran in die Akzeptorphase (gasförmiges oder flüssiges Extraktionsmittel) transportiert werden.

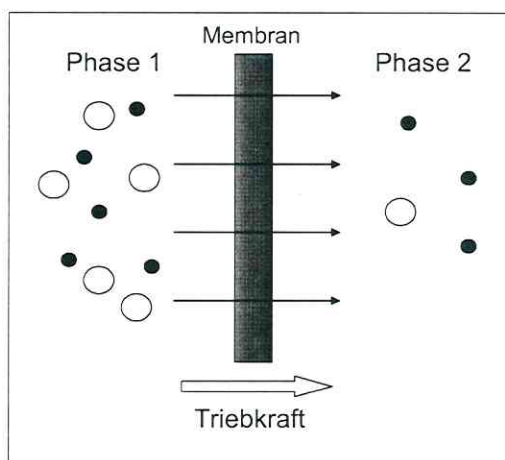


Abb. 2.1: Stofftransport durch eine Membran, Phase 1: Donorphase, Phase 2: Akzeptorphase (van de Merbel, 1999)

Der Einsatz von Membranen ist vor allem in medizinischen und technischen Gebieten von großer Bedeutung. Das wahrscheinlich wichtigste medizinische Verfahren basierend auf der Stofftrennung mit Membranen ist die Dialyse, eine Blutreinigung, bei der niedermolekulare Schadstoffe aus dem Blut der Patienten entfernt werden. In technischen Bereichen spielen

Membranverfahren unter anderem bei der Umkehrosmose eine große Rolle. Dabei wird auf die höher konzentrierte Lösung ein Druck ausgeübt, der größer als der natürliche osmotische Druck ist, und die Wassermoleküle passieren daraufhin die Membran in Richtung der niedriger konzentrierten Lösung. Für die Trennung ionischer Stoffe hat sich die Elektrodialyse bewährt, bei der durch Anlegen einer Spannung positiv oder negativ geladene Teilchen zum Transport durch die Membran veranlasst werden. Neben der Anwendung in medizinischen und technischen Gebieten gewinnt der Einsatz von Membranen zur Trennung von Stoffgemischen auch in der analytischen Chemie eine immer stärkere Bedeutung (Paul, 1997).

Als Ausgangsstoffe zur Membranherstellung dienen meist synthetische oder natürliche Polymere, wie Zellulose, Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polydimethylsiloxan (PDMS), aber auch anorganische Stoffe wie Keramik, Palladium oder Al_2O_3 . Man kann Membranen aufgrund ihrer Struktur in poröse und unporöse Membranen unterteilen. Eine poröse Membran hat in ihrer Oberfläche Öffnungen, die größer sind als der Platzbedarf, den die membranbildenden Moleküle benötigen. Der Wert kann $\geq 20 \text{ \AA}$ sein (Staudé, 1992). Membranen mit einem kleineren Porendurchmesser werden als unporös oder dicht bezeichnet. Bei porösen Membranen stehen beide Seiten der Membran durch die Poren in einem physikalischen Kontakt. Eine Trennung der Analyten erfolgt aufgrund der Porengröße der Membran. Hochmolekulare Stoffe werden zurückgehalten, während genügend kleine Moleküle die Membran passieren können. Das Prinzip ist ähnlich dem eines Siebes, und eine Anreicherung kann mit porösen Membranen nicht erreicht werden. Als Beispiel für den Einsatz poröser Membranen sei die Filtration genannt. Eine Steigerung der Selektivität kann durch den Einsatz von Polymeren mit ionischen Gruppen erreicht werden. Durch die Anwesenheit von positiv oder negativ geladenen Gruppen an der Oberfläche der Membranporen basiert die Trennung der Stoffe zusätzlich zur Molekülgröße auf der Ladung der Stoffe. Hinsichtlich ihres Aufbaus kann eine poröse Membran symmetrisch oder asymmetrisch sein. Im Gegensatz zu symmetrischen Membranen weisen die Poren bei asymmetrischen Membranen nicht durchgehend den gleichen Durchmesser auf. Eine Einteilung des Membranmaterials erfolgt in Homogenität und Heterogenität. Homogene Membranen sind aus einem Polymer oder einem Gemisch kompatibler Polymere in einer homogenen Lösung hergestellt, heterogene Membranen sind zumindest zweiphasig. In ihrem elektrochemischen Verhalten wird zwischen ionischen (Polymere mit ionischen Gruppen) und ungeladenen Membranen unterschieden. Bei unporösen Membranen besteht die Membran aus einer Flüssigkeit oder einem Polymer. Flüssige Membranen (z.B. n-Oktan) ermöglichen eine

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

schnellere Diffusion und sind durch die große Auswahl verschiedener Lösungsmittel vielseitiger, haben aber eine kürzere Lebensdauer als feste Membranen. Weitere Einteilungen und Charakterisierungen von Membranen sind von Staude (1992) zusammengefasst.

2.1.3.2 Thermodynamische und kinetische Aspekte von Verteilung und Stofftransport durch eine unporöse Membran

Im Folgenden sollen die mathematischen Zusammenhänge des Stofftransports durch eine unporöse Membran erläutert werden. Ausgehend von einem Konzentrationsgradienten (Differenz im chemischen Potential) beiderseitig der Membran bietet das Lösungs-Diffusionsmodell die Grundlage dafür. Die Membran wird als eine dichte Schicht angesehen, in der verschiedene Analyten unterschiedliche Löslichkeiten haben. Die Analyten lösen sich in dem Membranmaterial und diffundieren durch die Hohlräume in den kettenförmigen Molekülsträngen in Richtung abnehmender Konzentration. In Kapitel 2.1.1 ist die Verteilung eines Analyten zwischen zwei Phasen durch das Nernst'sche Verteilungsgleichgewicht beschrieben. Betrachtet man den Transport eines Analyten durch eine unporöse Membran, spielt zusätzlich die Überführung des Analyten aus der Membran in die Akzeptorphase eine Rolle und ein weiteres Verteilungsgleichgewicht muss berücksichtigt werden (Ho et al., 2002). Dieser Transport durch ein Dreiphasensystem ist vergleichbar mit einer flüssig-flüssig Extraktion gefolgt von einer Rückextraktion und kann durch die folgenden Verteilungssätze ausgedrückt werden, wobei K dem Verteilungskoeffizient zwischen den jeweiligen Phasen und c der Analytkonzentration in der jeweiligen Phase entspricht.

$$K_{\text{Membran} / \text{Donor}} = \frac{c_{\text{Membran}}}{c_{\text{Donor}}} \quad 2.2$$

$$K_{\text{Akzeptor} / \text{Membran}} = \frac{c_{\text{Akzeptor}}}{c_{\text{Membran}}} \quad 2.3$$

Nach dem Masseerhaltungsgesetz gilt die folgende Massenbilanz:

$$n^0 = n_{\text{Donor}} + n_{\text{Membran}} + n_{\text{Akzeptor}} \quad 2.4$$

wobei n^0 die Ausgangsstoffmenge in der Probe (Donorphase) repräsentiert. Die anderen Stoffmengen gelten in den jeweiligen Phasen unter Gleichgewichtsbedingungen. Da der Zusammenhang $n = c \cdot V$ besteht, kann die Gleichung folgendermaßen umgeformt werden:

$$c^0 V_{Donor} = c_{Donor} V_{Donor} + c_{Membran} V_{Membran} + c_{Akzeptor} V_{Akzeptor} \quad 2.5$$

n = Stoffmenge

V = Volumen

Weiterhin kann der Verteilungskoeffizient $K_{Donor / Akzeptor}$ als Produkt der Verteilungskoeffizienten $K_{Membran / Donor}$ und $K_{Akzeptor / Membran}$ beschrieben werden:

$$K_{Akzeptor / Donor} = K_{Membran / Donor} \cdot K_{Akzeptor / Membran} = \frac{c_{Akzeptor}}{c_{Donor}} \quad 2.6$$

Wenn man nun Gleichung 2.6 nach c_{Donor} umstellt und Gleichung 2.2 nach $c_{Membran}$ auflöst und die Massenbilanz umformt erhält man den Zusammenhang:

$$n_{Akzeptor} = \frac{K_{Akzeptor / Donor} \cdot V_{Akzeptor} \cdot c^0 \cdot V_{Donor}}{K_{Akzeptor / Donor} \cdot V_{Akzeptor} + K_{Membran / Donor} \cdot V_{Membran} + V_{Donor}} \quad 2.7$$

Diese Gleichung fasst die Abhängigkeit der Anreicherung eines Stoffes in der Akzeptorphase von der Ausgangskonzentration des Stoffes, den Volumina der einzelnen Phasen und den Verteilungskoeffizienten zusammen. Um eine starke Anreicherung eines Stoffes in der Akzeptorphase zu erzielen, müssen beide Verteilungskoeffizienten $K_{Membran / Donor}$ und $K_{Akzeptor / Membran}$ hohe Werte besitzen. Die Verteilungskoeffizienten unterliegen jeweils starken Einflüssen von Temperatur und Druck. Mit diesen hier dargestellten Betrachtungen können Extraktionsausbeuten (als Quotient aus der Stoffmenge in der Akzeptorphase zu der ursprünglichen Stoffmenge in der Donorphase) und Anreicherungs faktoren berechnet werden. Voraussetzung ist allerdings die Bekanntheit oder die Möglichkeit der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten.

Die Kinetik der Verteilungsvorgänge kann jedoch nicht aus diesen thermodynamischen Zusammenhängen abgeleitet werden. Dafür müssen Diffusionsprozesse, wie sie in den

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Fick'schen Gesetzen beschrieben werden, herangezogen werden. Das erste Fick'sche Gesetz definiert die Geschwindigkeit des Diffusionsvorganges, ausgelöst durch einen Konzentrationsgradienten als:

$$J_i = -D(\delta c_i / \delta x) \quad 2.8$$

Der diffuse Stofftransport J [mol/(cm*s)] einer Komponente i ist demzufolge proportional zu dem Gradienten der Konzentration dieses Stoffes δc [mol/cm³] entlang der Diffusionsstrecke δx [cm] mit dem Diffusionskoeffizient D [cm²/s] als Proportionalitätsfaktor. Der Diffusionskoeffizient ist eine Materialkonstante, deren starke Temperaturabhängigkeit durch eine der Arrhenius-Gleichung entsprechende Beziehung ausgedrückt wird.

$$D = D_0 * e^{-E_a / RT} \quad 2.9$$

E_a ist die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist positiv, so dass die Diffusion mit zunehmender Temperatur steigt. Bei einer genaueren Betrachtung der Diffusion müssen die Grenzfilme an der Membran berücksichtigt werden. Somit bestimmen die folgenden Schritte die Permeation:

1. der Stoffübergang aus der Donorlösung an den Grenzfilm,
2. die Sorption in die Membran,
3. Diffusion durch die Membran,
4. Desorption in den Grenzfilm und
5. Stoffübergang in den Akzeptorstrom

Dabei ist die Diffusion durch die Membran der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine detaillierte Betrachtung dieser Widerstände wurde von verschiedenen Autoren vorgenommen mit der Beobachtung, dass durch eine schnelle Strömung oder intensives Rühren diese Widerstände herabgesetzt werden können (Pratt und Pawliszyn, 1992).

Für die Löslichkeit eines Stoffes in der Membran gilt:

$$c_{iM} = c_i * S \quad 2.10$$

c_{iM} = Konzentration in der Membran

S = dimensionsloser Löslichkeitskoeffizient

Wie auch die Diffusion ist die Löslichkeit ein stark temperaturabhängiger Prozess. Das Temperaturverhalten wird durch den folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$S = S_0 * e^{-\Delta H / RT} \quad 2.11$$

Durch das negative Vorzeichen der Lösungsenthalpie ΔH wird ausgedrückt, dass das Lösen einer Komponente in einem organischen Material ein exothermer Vorgang ist. Im Gegensatz zur Diffusion nimmt die Löslichkeit einer Komponente im Polymermaterial mit steigender Temperatur ab. Unter Einbeziehung der Löslichkeit aber unter Vernachlässigung der Widerstände in den Grenzfilmen wird für den Stoffstrom der folgende Zusammenhang erhalten:

$$J_i = -D * S(c_{iD} - c_{iA}) / L \quad 2.12$$

c_{iD} = Konzentration in der Donorphase [mol/cm³]

c_{iA} = Konzentration in der Akzeptorphase [mol/cm³]

L = Membrandicke [cm]

Das Produkt aus D und S wird als Permeabilität P bezeichnet.

Die zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils des betrachteten Analyten wird mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad 2.13$$

$c(x,t)$: Konzentration des Analyten zu der Zeit t am Ort x

Aus der Integration dieser Differentialgleichung wird die in der Akzeptorphase angereicherte

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Analytmenge als Funktion der Extraktionsdauer erhalten.

Aus diesen theoretischen Aspekten lässt sich festhalten, dass neben stoffspezifischen Eigenschaften wie Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient die Konzentration des Analyten und die Membrandimensionen den Stofftransport bestimmen. Im Unterschied zu porösen Membranen können mit dichten Membranen auch Verbindungen gleicher Größe getrennt werden, wenn sie verschiedene physiochemische Eigenschaften besitzen. Eine Anreicherung der Komponenten in der Akzeptorphase ist durch eine Verhinderung der Rückextraktion in die Donorphase möglich. Alle diese Verteilungs-, Diffusions- und Löslichkeitsvorgänge werden durch die Temperatur stark beeinflusst. Neben der Temperatur können sich weitere Parameter, wie pH-Wert und Salzzugabe auf die Effizienz der Membran auswirken. Dadurch und durch die Wahl verschiedener Membranmaterialien und Akzeptorphasen ergibt sich die Vielfältigkeit der Membranextraktion.

2.1.3.3 Anwendungen der Membranextraktion in der Analytik

In der analytischen Chemie ist eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten der Membranextraktion mit analytischen Trenn- und Detektionsmethoden beschrieben (van de Merbel et al., 1993; Jönsson und Mathiasson, 2000; Moreno Cordero et al., 2000). Auf die einzelnen Analysenverfahren wird im Kapitel 2.2 noch genauer eingegangen.

2.1.3.3.1 Membran-Einlass-Massenspektrometrie

Eine schnelle und apparativ einfache Anwendung ist bekannt als Membran-Einlass-Massenspektrometrie (im englischen: Membrane Introduction Mass Spectrometry; MIMS), bei der die durch eine Membran wandernden Verbindungen direkt in das Hochvakuum eines Massenspektrometers überführt werden. Dabei agieren die Membranen gleichzeitig als Anreicherungsmedium und als Probenaufgabesystem und führen zu sehr kurzen Probenvorbereitungs- und Analysenzeiten (Huybrechts et al., 2003). Ein hoher Probendurchsatz und Echtzeit-Messungen werden mit MIMS ermöglicht. Westover et al. (1974) beschrieben eine der ersten Anwendungen der MIMS, um Spuren organischer Verbindungen aus Wasser zu separieren. Silikongummi erwies sich dabei als am besten geeignetes Membranmaterial. Harland und Nicholson (1993) setzten die MIMS zur kontinuierlichen Überwachung von chlorinierten Aliphaten und Aromaten in Meerwasser ein.

Diese robuste Analysetechnik kann mit verschiedenen Arten von Massenspektrometern gekoppelt werden und erlaubt sowohl Elektronenstoß- als auch chemische Ionisation. Wenn die Proben jedoch sehr komplex sind, kann das Fehlen einer chromatographischen Trennung zu Problemen führen. Für Isomere und anderen Komponenten mit überschneidenden Massenfragmenten ist keine zuverlässige Quantifizierung möglich (Huybrechts et al., 2003).

2.1.3.3.2 Membranen zwischen Gas- und Flüssigphasen

Eine Membran kann eine Flüssigkeit von einem Gasstrom trennen (Blanchard und Hardy, 1986). Dabei werden Membranen entweder als eine flache Folie zwischen zwei Phasen oder als Hohlfaser eingesetzt. Die Hohlfasern sind so konstruiert, dass Donor- und Akzeptorphase aneinander vorbei fließen können (Gabelmann und Hwang, 1999). Besonders für flüchtige Verbindungen eignet sich ein Gasstrom als Akzeptorphase. Ein Membranmodul zur Bestimmung von flüchtigen organischen Substanzen (VOCs) in Wasser wurde von Hauser und Popp (2001, a) vorgestellt. Die VOCs diffundieren aus dem Wasser durch eine Silikonmembran in einen Luftstrom, der nach einem Fokussierungsschritt in ein GC-FID System geleitet wird. Dieses dynamische Membranmodul wurde für die Vor-Ort Analyse von kontaminiertem Grundwasser in der Leipziger Region eingesetzt. Mitra et al. (1996) bedienten sich eines ähnlichen Membransystems, ausgestattet mit einer Silikonhohlfaser-Membran für die kontinuierliche Überwachung von VOCs in der Luft.

Für eine weitere Anreicherung können die Verbindungen nach ihrer Permeation durch die Membran in einen Gasstrom über eine gekühlte Adsorbensfalle geleitet und dort gesammelt werden. Nach einer gewissen Fokussierungszeit erfolgt die thermische Desorption und somit der direkte Transfer der Analyten in das Analysensystem. Pawliszyn et al. setzten PDMS-Materialien als Adsorbensfalle ein und stellten fest, dass bei Verwendung einer großen Schichtdicke auf die Kühlung der Falle verzichtet werden konnte und das Modul somit für die mobile Analytik geeignet ist. Dieses System ist in der Literatur als „Membrane Extraction with a Sorbent Interface“ (MESI) bekannt (Yang et al., 1994; Luo et al. 1995). Bei dieser Anordnung ist eine schnelle Dosierung der geringen Probenmenge möglich, was eine Kopplung der lösungsmittelfreien MESI mit sehr schmalen GC-Säulen, belegt mit dünner stationärer Phase (schnelle GC), erlaubt (Segal et al. 2000).

2.1.3.3.3 Membranen in Passivsammlern

Weiterhin werden Membranen in Passivsammeltechniken eingesetzt. Passivsammler für wässrige Medien bestehen aus einer Sammel-Phase, die eine hohe Affinität zu den zu analysierenden Komponenten aufweist, und einer Membran als Diffusionsbarriere. Man geht davon aus, dass die Analyten bei Erreichen der Sammel-Phase sofort von derselben aufgenommen werden. Unter dieser Voraussetzung geht die Analytkonzentration an der Sammelphase gegen Null und ein Konzentrationsgefälle wird ausgebildet, welches die Triebkraft der Diffusion darstellt. Passivsammler erlauben ein kontinuierliches Monitoring von Kontaminanten ohne aufwendige elektronische Ausrüstung. Oft erfolgt ihr Einsatz zur Langzeitüberwachung von bestimmten Substanzen, beispielsweise bei der Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen am Arbeitsplatz. Eine weitere wichtige Modifikation von Passivsammlern wurde von Huckins et al. (1993) als „semi-permeable membrane device“ (SPMD) beschrieben. SPMDs werden eingesetzt, um die Bioverfügbarkeit hydrophober Substanzen in wässrigen Kompartimenten zu studieren. Das Modul besteht aus einer Polyethylen-Flachmembran, die mit einem hochmolekularen Lipid (Triolein) gefüllt ist und wird meist zu Langzeitmessungen (typisch: 30 Tage) in aquatischen Systemen exponiert. Die Anreicherung der Komponenten erfolgt gemäß ihrem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten. SPMDs akkumulieren sehr lipophile Substanzen und repräsentieren somit Biokonzentrationen in aquatischen Organismen (Gorecki und Namiesnik, 2002).

2.1.3.3.4 Membranvermittelte flüssig-flüssig Extraktion

Andere Techniken, zusammengefasst unter dem Überbegriff „membranvermittelte flüssig-flüssig Extraktion“ verwenden Membranen als Trennmedium zwischen zwei flüssigen Phasen. Dabei kann die Membran sowohl ein Feststoff als auch eine Flüssigkeit sein. Melcher et al. (1990) beschreiben den Einsatz von Silikongummi als Membran zur Extraktion organischer Kontaminanten aus wässrigen Proben. Die Analyse von Chlorbenzolen und Organochlorpestiziden erfolgte unter Anwendung von Hexan als Akzeptorlösung und der Kopplung mit einem GC-ECD. Ein ähnliches Modul wurde zur Überwachung von Chlorphenolen in Abwasser eingesetzt (Melcher et al., 1992). In diesem vollautomatischen System wurde die Silikonhohlfaser von wässriger Natronlauge umflossen und über ein Injektionsventil in ein HPLC-UV-System überführt. Im Jahr 1986 beschrieb Audunsson den Einsatz von flüssigen Membranen in der analytischen Probenvorbereitung. Jönsson und

Mathiasson (1999 a, b) entwickelten diese Arbeiten weiter und etablierten die so genannte „Supported Liquid Membrane“-Extraktion (SLM). SLM basiert auf einem 3-Phasen System mit einer organischen Phase zwischen zwei wässrigen Phasen. Die organische Phase besteht aus einer porösen Membran, die mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. n-Undekan) betränkt ist. In der Akzeptorlösung herrscht ein anderer pH-Wert als in der Donorphase vor. Beispielsweise werden basische Analyten, wie Amine aus einer Donorphase mit hohem pH-Wert in eine saure Akzeptorlösung überführt. Die ungeladenen Analyten passieren die Membran und werden in der Akzeptorphase durch Protonierung an einem Rücktransport gehindert. Auf diese Weise kann eine hohe Anreicherung erzielt werden. Das gleiche Prinzip kann für Säuren angewandt werden, dann mit einer sauren Donor- und basischen Akzeptorphase. Dieses System eignet sich für polare, ionisierbare Substanzen. Die Extraktionseffizienz kann durch die Zugabe von Additiven zur Membran noch gesteigert werden. Beispielsweise resultiert die Zugabe von Tri-n-Octylphosphinoxid (TOPO) bei der SLM-Extraktion von Dicarbonsäuren in einer signifikant verbesserten Ausbeute für die polaren Säuren (Shen et al., 1994). Auch Metalle lassen sich unter Zugabe eines Komplexbildners zur Membranphase sehr effektiv mit SLM extrahieren (Papantoni et al., 1995). SLM wird gewöhnlich als Durchflusssystem mit direktem Transfer der Akzeptorphase in das Analysensystem (meist HPLC) konstruiert. Eine verbesserte Wiederfindung kann durch mehrmalige Extraktion der Probe bei stagnierender Akzeptorphase erhalten werden (Lindegard et al., 1994). Für die Extraktion von unpolaren organischen Analyten eignet sich die „Microporous Membrane Liquid Liquid Extraction“ (MMLLE) (Jönsson und Mathiasson (1999 a). Statt einer wässrigen Akzeptorphase wird ein organisches Lösungsmittel verwendet, welches gleichzeitig die Poren der Membran füllt. Ungeladene Analyten werden durch die Membran in die organische Akzeptorphase transportiert. Zhou et al. (2003) optimierten die MMLLE für die Extraktion von Herbiziden in wässrigen Proben. Eine automatisierte Variante der Membranextraktion bietet die „Extraction Syringe“ (ESy). Bezüglich der Anreicherung der Analyten basiert das System auf dem gleichen Prinzip wie die MMLLE. Über der Kanüle einer Spritze ist eine mit organischem Lösungsmittel befüllte poröse PP-Hohlfaser montiert, und die wässrige Probe wird außen an der Hohlfaser vorbei gepumpt. Nach der Anreicherung wird die Spritze pneumatisch entspannt und das organische Extraktionsmittel direkt in den Gaschromatographen überführt (Nordberg und Thordarson, 2003). Eine andere interessante Anwendung der Membranextraktion beschreiben Zhang, Pörschmann und Pawliszyn (1996). Die Autoren ummantelten eine SPME Faser mit einer porösen Hohlfasermembran (Zellulose), um hochmolekulare Komponenten auszuschließen. Dieses Modul wurde für die Extraktion

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

von PAK aus komplexen Wasserproben eingesetzt und resultierte in einer selektiven Anreicherung der PAK bei Zurückhaltung der höhermolekularen Huminsäuren. Diese Anwendung zeigt eine Kopplungsmöglichkeit verschiedener moderner Extraktionstechniken. Eine weitere neuere Membrantechnik wurde unter der Bezeichnung „Liquid Phase Micro Extraction“ (LPME) von Rasmussen und Pedersen-Bjergaard beschrieben (1999). Bei der LPME befindet sich die Probe in einem 4 ml Extraktionsgefäß und eine poröse Polypropylen-Hohlfaser, imprägniert mit einem viskosen organischem Lösungsmittel, wird U-förmig in das Extraktionsvial eingebracht. 25 µl eines Lösungsmittels, das als Akzeptorphase dient, werden mit einer Mikro-Spritze in die Hohlfaser überführt. Nach dem Extraktionsprozess wird die Akzeptorphase durch Anlegen eines geringen Drucks oder mit einer Spritze direkt in das Analysensystem oder ein Autosampler Gläschen überführt (Ho et al., 2002; Rasmussen und Pedersen-Bjergaard, 2004). Das System kann als Zweiphasensystem oder Dreiphasensystem eingesetzt werden. In einem Zweiphasensystem sind das Lösungsmittel, mit dem die Membran getränkt ist und die Akzeptorphase meist identisch, aber in jedem Fall nicht mit Wasser mischbar. In dem Dreiphasensystem ist die Akzeptorphase wässrig. Neben der Bestimmung von Pestiziden in Wasser (Wang et al., 1998; Hou und Lee, 2004) wird die LPME hauptsächlich zur Aufbereitung sehr komplexer biologischer Proben genutzt. Ein Haupteinsatzgebiet ist die Extraktion von Pharmazeutika aus Urin und Plasma (Rasmussen et al., 2000). Müller et al. (2003) beschreiben ein der LPME ähnliches System. Allerdings befindet sich in diesem Modul eine Einbuchtung an einem Ende der Hohlfaser, welche diese offen hält. Dadurch kann sich das Lösungsmittel während der Extraktion mitbewegen und wird nicht schon während des Schüttelns in die Kanüle der Spritze gedrückt. Außerdem eliminiert diese Konstruktion die Bildung von Luftblasen während der Extraktion.

2.1.3.3.5 Membranunterstützte Lösungsmittlextraktion (MASE)

Von Hauser und Popp wurde 2001 ein Verfahren mit der Bezeichnung membranunterstützte Lösungsmittlextraktion, im Englischen „membrane-assisted solvent extraction“ (MASE) vorgestellt (Hauser und Popp, 2001 b). Diese Technik basiert auf einer flüssig-flüssig Extraktion unter Verwendung kleiner Lösungsmittelmengen, mit einem unporösen Polymer (Polyethylen) als Trennmembran. Die 0,05 mm dicke Flachmembran wurde zwischen 10 ml einer wässrigen Probe und 800 µl n-Heptan als Akzeptorphase platziert. Die Extraktion fand zwischen 10 Minuten und 22 Stunden auf einem horizontalen Schüttler statt. Nach der Extraktion wurde die Akzeptorphase mit einer Spritze entnommen und in ein Autosampler-

Gläschen überführt. Die Analyse erfolgte mit GC-MS via Large-Volume-Injektion. 100 oder 400 µl des organischen Extraktes wurden mit einer Geschwindigkeit von 62 µl/min in einen Gaschromatographen ausgestattet mit einem ECD injiziert. Die Technik wurde für eine empfindliche Bestimmung von Chlororganika in wässrigen Proben eingesetzt. Die Validierungsergebnisse zeichneten sich durch Nachweisgrenzen von 10-25 ng/L, Wiederfindungen zwischen 81 und 105% und relative Standardabweichungen der Peakflächen unter 13% (n=6) aus. Die Analyse von Grundwasserproben zeigte die gute Anwendbarkeit der MASE.

In Zusammenarbeit mit der Firma Gerstel (Mülheim an der Ruhr) wurde 2002 ein neues Membranmodul entwickelt (Hauser et al., 2002). Diese Anordnung bestand aus einem handelsüblichen 20 ml Headspace-Gläschen, welches mit 15 ml Probe befüllt wurde. Die Membran bestand aus 0,05 mm dickem unporösem Polypropylen und wurde zu einem Beutel mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Länge von 4 cm geformt und verschweißt. Polypropylen gewährleistet eine hohe Festigkeit und pH- Stabilität und ist für ein breites Spektrum an Lösungsmitteln einsetzbar. Der Membranbeutel wurde mit einem Viton- oder Teflonring an einem Trichter fixiert und in die wässrige Probe getaucht. Dann erfolgte das Befüllen der Membranbeutel mit 500 µl n-Hexan. Die organische Phase wurde nach der Extraktion manuell mit einer Spritze entnommen und in ein Autosampler-Gläschen überführt. 10 µl des Extraktes wurde via LVI in das GC-MS System transferiert. Eine Optimierung der Parameter erfolgte für Triazine, Hexachlorcyclohexane und Phenantren. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte für diese Analyten sehr schnell. Eine Extraktionszeit von 30 Minuten war ausreichend und ergab Extraktionsausbeuten zwischen 60 und 90%. Bei guten Präzisionswerten wurden Nachweisgrenzen zwischen 10 und 100 ng/L erzielt. Die hohe Empfindlichkeit dieser statischen Methode lässt sich mit einer Anreicherung der Analyten durch Überführung in ein kleines Volumen an Extraktionsmittel und mit der LVI erklären. Eine Extraktion von Flusswasserproben mit der MASE und einer in-vial LLE zeigte ähnliche Konzentrationen der Zielanalyten. Mittlerweile sind diese Membranbeutel mit einer Wandstärke von 30 µm bei der Firma Gerstel kommerziell erhältlich.

2.1.4 Extraktionstechniken basierend auf Siloxan-Materialien

2.1.4.1 Einführung

Das in analytischen Applikationen am häufigsten eingesetzte Silikonmaterial ist Polydimethylsiloxan (PDMS), ein Polymer, das auch als stationäre Phase in der Gaschromatographie bekannt ist (Baugh, 1993). In Kapitel 2.1.2.4 wurde beschrieben, dass sich die Analyten bei Einsatz von PDMS in dem Polymermaterial lösen und diese Absorption ein deutlich schwächerer Prozess als die Adsorption ist. Die Desorption kann unter sanfteren Bedingungen, entweder mit einem Lösungsmittel oder thermisch erfolgen. Aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen kommt es selten zu Memory Effekten, also zu Rückständen von Analyten im PDMS Material nach der Desorption. Weitere Vorteile von PDMS liegen in der hohen Stabilität gegenüber Wasser, hohen Temperaturen und vielen organischen Lösungsmitteln. Diese mechanische Stabilität wird durch eine überkreuzte Vernetzung, so genanntes „Crosslinking“ erreicht. Aufgrund der hohen Kapazität dieses Polymers gibt es kaum Verdrängungseffekte. Alle Analyten haben einen spezifischen Verteilungskoeffizienten bezüglich der wässrigen Probe und dem Polymermaterial. Dies macht es möglich, Spurenkomponenten neben hohen Matrixkonzentrationen zu bestimmen. PDMS ist leicht und reproduzierbar zu synthetisieren. Die Degradationsprodukte von PDMS sind sehr spezifisch und somit bei Gebrauch eines Massenspektrometers gut zuzuordnen. Bei Verwendung des Single-Ion Monitoring (SIM) können diese Störungen unter Umständen ausblendet werden. Die Struktur von PDMS (Abbildung 2.2) verdeutlicht dessen Eignung besonders zur Extraktion unpolarer Verbindungen.

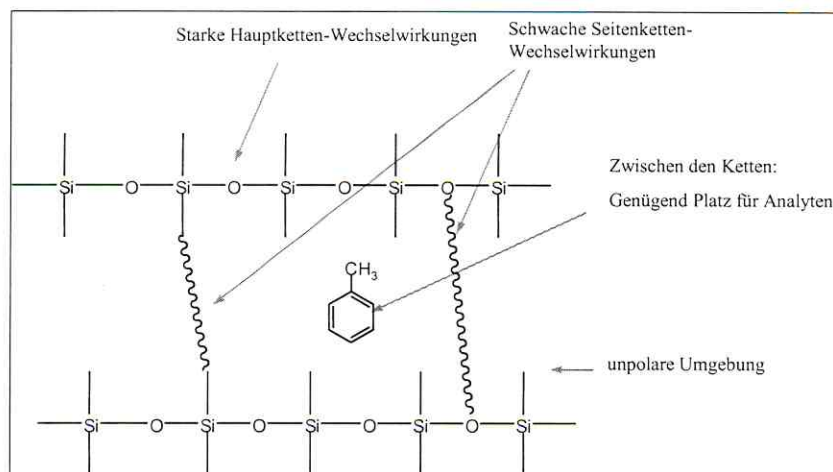


Abb. 2.2: Struktur von Polydimethylsiloxan (PDMS)

Neben der Festphasenmikroextraktion (SPME) ist der Haupteinsatzbereich von PDMS-Materialien in der Stir Bar Sorptiven Extraktion (SBSE) zu finden.

2.1.4.2 Theoretische Betrachtungen

Anders als bei dem Dreiphasensystem der MASE, bei dem die Kenntnis der jeweiligen Verteilungskoeffizienten zwischen den Phasen erforderlich ist, um Aussagen bezüglich der Extraktionsausbeute zu treffen, findet bei der SBSE die Verteilung des Analyten nur zwischen zwei Phasen, der wässrigen Probe und der Silikonphase, statt. Man bedient sich bei der Abschätzung von Extraktionsausbeuten der Annahme, dass der Verteilungskoeffizient zwischen PDMS und Wasser durch den bekannten Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($K_{O/W}$ –Wert) ausgedrückt werden kann. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, die theoretisch erwartete Extraktionsausbeute unkompliziert zu bestimmen. In den folgenden Gleichungen wird dieser Zusammenhang beschrieben. Grundlage für die Berechnungen ist wieder der Nernst'sche Verteilungssatz, der bei Gleichgewichtsbedingungen gilt:

$$K_{O/W} \approx K_{E/W} = \frac{C_E}{C_W} = \frac{m_E}{m_W} \cdot \frac{V_W}{V_E} \quad 2.14$$

$$\beta = \frac{V_W}{V_E} \quad 2.15$$

$$\frac{K_{E/W}}{\beta} = \frac{m_E}{m_W} = \frac{m_E}{m_0 - m_E} \quad 2.16$$

$$R = \frac{m_E}{m_0} = \frac{K_{E/W}}{\beta} / \left(1 + \frac{K_{E/W}}{\beta}\right) = 1 / \left(\frac{\beta}{K_{E/W}} + 1\right) \quad 2.17$$

mit:

$K_{O/W}$ = Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

$K_{E/W}$ = Verteilungskoeffizient zwischen der Extraktionsphase (PDMS) und Wasser

c_E = Konzentration des Analyten in der Extraktionsphase

c_W = Konzentration des Analyten in der wässrigen Phase

m_E = Masse des Analyten in der Extraktionsphase

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

m_w = Masse des Analyten in der wässrigen Phase

m_0 = ursprüngliche Gesamtmasse des Analyten in der wässrigen Phase

V_E = Volumen der Extraktionsphase

V_w = Volumen der wässrigen Phase

R = Recovery (auch als Extraktionsausbeute oder Wiederfindung bezeichnet)

β = Phasenverhältnis

Aus Gleichung 2.17 geht hervor, dass die Wiederfindung von nur zwei Termen abhängt, dem Phasenverhältnis β , und damit von den Volumina der Phasen, und dem Verteilungskoeffizient, ausgedrückt durch den $K_{o/w}$ -Wert. Sehr große β -Werte, resultierend aus einem geringen Volumen an Extraktionsmittel gegenüber der Probe, führen zu einer niedrigen Extraktionsausbeute. Für sehr große Verteilungskoeffizienten spielt das Phasenverhältnis allerdings keine Rolle mehr; die Extraktionsausbeute geht in diesen Fällen gegen 100%. Es muss wieder der Temperatureinfluss auf die Einstellung des Gleichgewichtes berücksichtigt werden. Kinetische Betrachtungen des Extraktionsprozesses sind mit den Fick'schen Gesetzen möglich (siehe Kapitel 2.1.3.2).

2.1.4.3 Applikationen der SBSE

In einem Übersichtsartikel beschreiben Balthussen und Mitarbeiter (2002) wichtige Applikationen der SBSE. Meist erfolgt nach der Extraktion eine thermische Desorption der Analyten durch den Transfer der Twister in eine Thermodesorptionseinheit (TD), die mit einem Gaschromatographen verbunden ist. Es besteht aber auch die Möglichkeit einer Lösungsmitteldesorption und der anschließenden Kopplung mit der Flüssigchromatographie. Ein Schwerpunkt liegt auf dem Einsatz der SBSE für komplexe Proben, wie beispielsweise Lebensmittelproben. Tredoux et al. (2000) beschrieben den Einsatz der SBSE zur Überwachung von Benzoesäure in Softdrinks. Es wurde bei einem pH-Wert von 2 gearbeitet, um die Überführung der Säure in ihre ungeladene Form zu gewährleisten. Um Matrixeffekte zu minimieren, wurde die Probe für die Quantifizierung 1:10 verdünnt und das Standardadditionsverfahren eingesetzt. Die offizielle Methode zur Bestimmung von Benzoesäure in solchen Matrices beinhaltet die sukzessive Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (unter anderem mit Dichlormethan) gefolgt von einer Überführung der Benzoesäure in den Trimethylsilylester und der nachfolgenden Analyse mit GC-MS. Im

Gegensatz dazu repräsentiert die SBSE-TD-GC-MS eine schnellere Methode mit weniger Verlustmöglichkeiten. Eine weitere Arbeit beschreibt die Bestimmung von Aromastoffen in Erdbeerjoghurt mittels SBSE (Balthussen, 2000). Die Joghurtprobe wurde 1:1 mit Wasser verdünnt und 60 Minuten mit einem Twister extrahiert. Eine Vielzahl der Aromastoffe konnte identifiziert werden. Eine andere Anwendung von Balthussen (2002) zeigte die Bestimmung organischer Chlorverbindungen in Weinproben unter Einsatz der SBSE. Vier Organochlorverbindungen konnten mit einem Standardadditionsverfahren im sub-ppt-Bereich quantifiziert werden. Sandra et al. (2001) nutzten die SBSE, um Fungizide in Wein zu bestimmen. In zwei weiteren Applikationen (Ochiai et al., 2001; Nakamura et al., 2001) wurde die SBSE zur Bestimmung von Fremdaromen in Trinkwasser eingesetzt. Neben den natürlich auftretenden Komponenten Geosmin und 2-Methylisoborenol, die verantwortlich für einen erdigen Geschmack des Wassers sind, sollte Trichloranisol, eine Verbindung, die durch Biomethylierung von 2,4,6-Trichlorphenol gebildet wird, untersucht werden. Die Geruchs- und Geschmacksschwelle dieser Komponenten liegen im unteren ng/L Bereich. Mit der SBSE wurden für diese geruchsintensiven Komponenten Nachweisgrenzen von 0,02 bis 0,04 ng/L mit RSD Werten von 0,6-7% erzielt.

Der Einsatz der SBSE zur Bestimmung von PAK, PCBs und Pestiziden in wässrigen Umweltproben wurde von Popp et al. (2001) beschrieben. Für die Bestimmung von PAK in Wasser wurden die Twister nach der Extraktion mit einem geringen Volumen an Lösungsmittel desorbiert und in ein HPLC System überführt. Unter Verwendung eines Fluoreszenzdetektors wurden Nachweisgrenzen von 0,2 bis 2 ng/L erhalten. Auch Kolaghar et al. (2002) beschrieben die sehr nachweisstarke Bestimmung von PAK in Wasser unter Anwendung der SBSE. Die hervorragende Eignung der SBSE wurde weiterhin durch die empfindliche Bestimmung von 25 PCBs (Nachweisgrenzen zwischen 0,05 und 0,15 ng/L) bestätigt (Popp et al., 2005 a). Montero et al. (2005) analysierten mit Hilfe der SBSE Phenole und Chlorphenole in See- und Grundwasser. Nach einem Derivatisierungsschritt erfolgte die Extraktion der derivatisierten Phenole mit den Twistern und schließlich die Überführung der Twister in ein Thermodesorption-GC-MS-System. Eine weitere interessante Anwendung zeigte die Bestimmung von 15 PAK in brasilianischen Mate-Tee-Proben mit der SBSE kombiniert mit der Flüssigchromatographie und Fluoreszenz-Detektion (Zuin et al., 2005). In 11 untersuchten Teeproben wurden diese PAK detektiert. Ein Vergleich mit einer LLE bezüglich der beiden am stärksten belasteten Proben (Gesamtkonzentration an PAK ca. 2 µg/L) zeigte eine sehr gute Übereinstimmung beider Methoden.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In vielen Arbeiten wird die SBSE mit der SPME verglichen und alle Ergebnisse verdeutlichen die höhere Empfindlichkeit der SBSE (Balthussen et al, 1999; Popp et al., 2003). Die besseren Ergebnisse der SBSE im Vergleich zur SPME begründen sich in einer höheren Ausbeute bei Anwendung der SBSE und der damit verbundenen höherer Stabilität der gesamten Methode. Der Einsatz von Twistern im Headspace-Regime wurde von Bicchi et al. (2000) untersucht. Sie extrahierten flüchtige organische Komponenten mit verschiedenen Polaritäten sowohl mit HS-SPME als auch mit HS-SBSE. Der Vergleich ergab erwartungsgemäß eine höhere Empfindlichkeit der HS-SBSE.

2.1.4.4 Einsatz weiterer Polysiloxanmaterialien

Neben den kommerziell erhältlichen Twistern, bestehend aus reinem PDMS, wurden von Popp und Mitarbeitern auch andere Silikonmaterialien für die Extraktion organischer Substanzen eingesetzt. In den im Folgenden vorgestellten Arbeiten basiert die Extraktion organischer Kontaminanten auf Polysiloxanmaterialien. Im Gegensatz zu PDMS bestehen die Molekülgruppen an den Siliziumatomen nicht ausschließlich aus Methylgruppen, es kann sich auch um andere Kohlenwasserstoff-Strukturen, zum Beispiel zyklische Gruppen, handeln. Während die Twister sehr teuer sind (ca. 30 Euro pro Stück), ist der Kostenaufwand für diese Polysiloxan-Materialien gering (ca. 5 Cent pro Einheit).

Für die Extraktion von PAK aus Wasser wurden 1 cm lange Silikonstäbe (Rods) mit einem Volumen von 8 µl eingesetzt. Nach einer 3 stündigen Extraktion wurden die Stäbe mit 100 µl eines Acetonitril-Wassergemisches im Ultraschallbad desorbiert. Die Analyse erfolgte mit der Flüssigchromatographie und Fluoreszenz-Detektion. Die Extraktionsausbeuten der PAK lagen zwischen 62 und 92%. Ein großer Vorteil lag in der geringen Abweichung zwischen den verschiedenen Stäben. Die Nachweisgrenzen der Methode lagen zwischen 0,5 und 1 ng/L (Popp et al., 2004). Eine andere Anwendung beschreibt die Kombination dieser Silikonstäbe mit der Thermodesorption GC-MS (Montero et al., 2004). 8 cm lange Silikonstäbe mit einem Volumen von 250 µl kamen zum Einsatz. Ein Vergleich zwischen Twister und den Silikonstäben wurde für PCBs und Chlorbenzole vorgenommen. Die Ergebnisse, die mit beiden Extraktionsmedien erhalten wurden, waren hinsichtlich Wiederfindung, Präzision und Nachweisgrenzen vergleichbar. Die Stabilität der Silikonstäbe war höher, da dieses Extraktionsmedium nicht aus zerbrechlichem Material besteht. Die Extraktion einer kontaminierten Realwasserprobe zeigte mit beiden Verfahren übereinstimmende Ergebnisse.

2.2 Analystechniken: Gaschromatographie und Hochleistungsflüssigchromatographie

Sowohl membran-basierte Extraktionsmethoden als auch Silikonmaterialien sind kombinierbar mit verschiedenen Trenn- und Analysenmethoden. Die etablierteste und auch in dieser Arbeit vorwiegend zum Einsatz kommende Methode ist die Gaschromatographie, die eine Trennmethode für verdampfbare, temperaturstabile Substanzen mit Molmassen bis 500 g/mol und Siedepunkten bis 400 °C repräsentiert (Gottwald, 1995). Die Hochleistungsflüssigchromatographie stellt eine Trennmethode für weniger flüchtige, thermolabile und polare Stoffe dar (Aced und Möckel, 1991). Auf die analytischen Techniken wird im Folgenden nur insofern eingegangen, als sie für die beschriebenen methodischen Entwicklungen relevant sind.

2.2.1 Injektionstechniken in der Gaschromatographie

2.2.1.1 Split/Splitlos-Injektion

Bei der Gaschromatographie wird die flüssige oder gasförmige Probe über ein Glasverdampferöhrchen, das häufig als Liner bezeichnet wird, auf die chromatographische Trennsäule überführt. Die konventionelle Injektionstechnik stellt die split/splitlos Injektion dar, bei der ca. 1 µl einer Flüssigprobe in den heißen Liner überführt und schlagartig verdampft wird. Dabei wird entweder die gesamte injizierte Probenmenge auf die Säule überführt (splitloser Betrieb) oder ein Teil der Probe mit einem Teil des Trägergases aus dem System herausgetrieben (split Betrieb). Die split Technik kommt bei konzentrierten Proben zum Einsatz, um eine Überlastung der Trennsäule zu vermeiden. Ein Problem dieser heißen Injektionstechniken stellt die selektive Verdampfung leichtflüchtiger Analyten in der heißen Spritzennadel dar, was zu Diskriminierungseffekten höhersiedender Komponenten führen kann.

2.2.1.2 Temperaturprogrammierte Verdampfung (PTV-Injektion)

Eine weitere Möglichkeit der Überführung der flüssigen Probe in das gaschromatographische System bietet die PTV-Injektion. Die Bezeichnung PTV ist auf den englischen Ausdruck "Programmed Temperature Vaporization" zurückzuführen. Im Gegensatz zu den klassischen, heißen Dosierungstechniken, erfolgt die Dosierung der Probe bei der PTV-Injektion in den

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

kalten Injektor eines Gaschromatographen, dessen Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels gehalten wird. Anschließend wird dieser zeitprogrammiert auf eine definierte Endtemperatur aufgeheizt. Durch die kalte Probenaufgabe, bei der das Lösungsmittel langsam verdampft, ist das maximal injizierbare Probenvolumen größer als bei einem heißen split/splitlos Injektor. Durch die kalte Injektion treten keine Diskriminierungseffekte höhersiedender Komponenten auf. Die thermische Belastung der Analyten ist geringer, da sie bei ihrem Siedepunkt verdampfen und nicht in einen viel heißeren Injektor überführt werden. Neben diesen Vorteilen erlaubt die PTV-Injektion die Dosierung großer Probevolumina (Large-Volume-Injektion, LVI) bis etwa 1000 µl. Die LVI bietet damit die Möglichkeit einer Aufkonzentrierung der Analyten im Liner, resultierend in besseren Nachweisgrenzen. Während der Injektion werden die Analyten an einem geeigneten Adsorbens oder durch eine spezielle Linergeometrie angereichert, während das Lösungsmittel zum geöffneten Splitausgang ausgetragen wird. Nach der Ausblendung des Lösungsmittels wird der Splitausgang geschlossen, der Liner aufgeheizt und somit die Analyten in einem splitlosen Modus auf die Trennsäule überführt. Bei sehr langsamer Injektion (10 µl/min) und Einbau einer speziellen Rückspülung ist auch die direkte Injektion von Wasserproben möglich (Teske et al., 1997). Für die Large-Volume-Injektion mit PTV-Injektor ist eine sehr aufwendige Optimierung der Injektionsbedingungen (Injektortemperatur, Liner-Packung, Säulenfluss, Injektionsgeschwindigkeit, Lösungsmittelausblendzeit) nötig. Leichtflüchtige Substanzen können mit dieser Injektionstechnik nicht bestimmt werden, der Siedepunktunterschied zwischen Lösungsmittel und dem leichtflüchtigsten Analyten sollte 150 °C betragen (Grob, 1995). Für matrixbelastete Proben empfiehlt sich die LVI nach einem vorangegangenen Extraktionsschritt, beispielsweise einer in-vial Extraktion.

2.2.2 GC-MS-Kopplung

In Verbindung mit einem massenselektiven Detektor (MSD) erweist sich die GC als äußerst effektive Analysenmethode für die Trennung und Detektion komplexer organischer Gemische (Santos et al., 2002). Nach der Auftrennung der Analyten, aufgrund ihrer unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der stationären Phase, erfolgt deren direkte Überführung in die Ionenquelle des Massenspektrometers, an der ein Vakuum anliegt. In der Ionenquelle entstehen unter Elektronenbeschuss der Analyten eine Vielzahl von geladenen Molekülfragmenten. Massenanalysatoren, häufig Quadrupole, trennen diese Ionen entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Dabei wird zwischen dem scan Modus, der einen weiten Massebereich vermisst oder dem SIM Modus, der eine empfindlichere

Detektion einzelner Ionenspuren bietet, unterschieden. Spektrenbibliotheken ermöglichen eine gute Zuordnung der Fragmente zu bestimmten Substanzen.

2.2.3 HPLC-MS-Kopplung

In den letzten Jahren hat sich die HPLC in Kombination mit einem Massenspektrometer zu einer sehr leistungsfähigen Technik entwickelt. Besonders der Einsatz eines Triple Quadrupol-Massenspektrometers mit Atmosphärendruck-Ionisation (API) stellt eine strukturspezifische und empfindliche Nachweismethode für polare und ionische Stoffe dar. Bei der HPLC-MS findet die Ionisierung der Analyten in der flüssigen Phase vor deren Eintritt in das Vakuum statt. Diese räumliche Trennung von Ionisierung und massenspektrometrischer Detektion bietet die Grundlage für die Kopplung mit der HPLC, bei der Lösungsmittelflüsse von ca. 0,5 ml/min üblich sind. Unter Anwendung der weit verbreiteten Ionisierung mit Elektrospray (ESI) werden die Analyten im elektrischen Feld in die Gasphase transferiert und gelangen nach der Abtrennung des Lösungsmittels in das Hochvakuum des Massenanalysators. In Abbildung 2.3 ist die Überführung der Ionen in das Hochvakuum des Massenanalysators vereinfacht dargestellt. Die Ladungsdichte der an der ESI-Nadel erzeugten Tröpfchen wird durch Verdampfung des Lösungsmittels erhöht, bis durch eine Coulomb-Explosion die Ionen emittiert werden. Diese treten dann durch das Orifice in das MS ein.

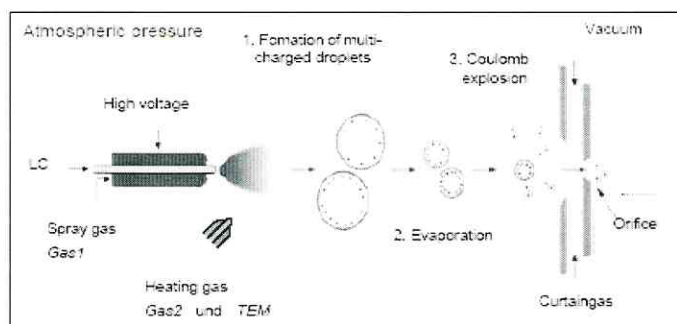


Abb. 2.3: Prinzip der Elektrosprayionisierung (ESI) (Applied Biosystems, Darmstadt)

Bei der ESI handelt es sich um eine „weiche“ Ionisierung, so dass in Anhängigkeit von der anliegenden Spannung vorrangig einfache Molekülionen ($[M+H]^+$, $[M-H]^+$) oder simple Adduktionen ($[M+Na]^+$, $[M+NH_4]^+$) gebildet werden. Bei großen Molekülen (bis 4000 amu)

mit mehreren funktionellen Gruppen werden aber auch Mehrfachladungen erzeugt (Aiban, 1999).

2.2.4 Triple Quadrupol Massenspektrometrie (Tandem-MS)

Ein Tandem-MS besteht aus drei in Serie geschalteten Quadrupolen. Im ersten Quadrupol werden entweder ein breiter Massenbereich (scan) oder einzelne Ionen (SIM) ausgewählt. Der zweite Quadrupol dient als Stoßkammer und ermöglicht eine gezielte Fragmentierung ausgewählter Massen durch Zusammenstöße mit einem Kollisions-Gas (Stickstoff). Der dritte Quadrupol kann wieder im scan oder im SIM Modus Ionen detektieren. Bei der Tandem-MS können die Spektren mit vier verschiedenen Detektionstechniken, die unter anderem von Koal (2003) detailliert beschrieben sind, erzeugt werden. Die selektivste und empfindlichste Möglichkeit repräsentiert der Multi-Reaktion-Monitoring (MRM)-Modus. Im ersten und dritten Quadrupol (Q1 und Q3) sind jeweils feste Massenzahlen eingestellt und es erfolgt nur dann eine Detektion, wenn aus bestimmten Ausgangsionen (Precursor) bestimmte Produktionen gebildet werden. Unter Anwendung solch selektiver Detektionstechniken kann die Tandem-MS auch als eigenständiges analytisches Verfahren eingesetzt werden, da mehrere Analyten simultan detektiert werden können, sofern sie verschiedene Ionenspuren besitzen. Diese Variante wird beispielsweise zur Identifizierung und Quantifizierung von Reinstsubstanzen angewandt. Eine Kopplung mit der HPLC ist allerdings für komplexe Proben unvermeidbar, wobei nicht die Auftrennung der einzelnen zu untersuchenden Analyten, sondern die Abtrennung von unerwünschten Matrixbestandteilen im Vordergrund steht. Matrixkomponenten, wie Salze und Huminsäuren, können den Ionisierungsprozess in der Ionenquelle in der Weise beeinflussen, dass es zu Signalunterdrückung (Ionensuppression) oder zu Signalverstärkung kommt (Müller et al., 2002; Souverain et al., 2004; Antignac et al., 2005). Eine äußerst effiziente Abtrennung der Matrix und Anreicherung der Analyten wird erzielt, indem der HPLC-Tandem-MS verschiedene Extraktionstechniken als Probenvorbereitungsschritt vorangestellt werden. Dabei wird häufig die SPE angewandt (Reemtsma, 2001), aber auch der Einsatz neuerer Techniken, wie der „Liquid Phase Membrane Extraction“ ist möglich (Quintana et al., 2004).

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, Methanol, Chloroform und Ethylacetat sowie Natriumchlorid, Natriumdodecylsulfat (SDS) und Ammoniumformiat wurden von Merck (Darmstadt) bezogen. Cyclopentan stammte von der Firma Fluka (Buchs, Schweiz). Ein PCB-Standard in Acetonitril, ein PCB-Standard in iso-Oktan sowie der interne Standard 2,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl wurden von Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg) erhalten. Die PCB-Standardlösungen besaßen eine Konzentration von 10 ng/µl. Die Organophosphorpestizide wurden als Festsubstanzen von der Firma Riedel-de-Haen (Seelze) bezogen. Der interne Standard Parathion-(diethyl-²H₁₀) war ein Produkt von Promochem (Wesel). Ein Phenol-Standard mit einer Konzentration von 500 mg/L je Phenol wurde von Supelco (Bellfonte, PA, USA) bezogen. Auch die Triazine, die Hexachlorcyclohexane, Pentachlorbenzol und die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden als Reinsubstanzen von Supelco (Bellfonte, PA, USA) erhalten. Für die HPLC-Tandem-MS Untersuchungen wurde die Stammlösung, die die Pestizide in einem Konzentrationsbereich zwischen 200 und 2000 µg/L enthielt, von der Firma Dr. Ehrenstorfer erhalten.

Von den Reinsubstanzen wurden Stammlösungen in Methanol oder Acetonitril mit einer Konzentration von 10 µg/µl hergestellt. Alle Standardlösungen wurden im Kühlschrank bei 10 °C aufbewahrt. Für die Kalibrationen wurden wässrige Standards durch Dotierung geeigneter Aliquote des verdünnten und unverdünnten Standards in bidestilliertem Wasser (Milli-Q; Millipore, Eschborn) hergestellt, so dass der Anteil an organischem Lösungsmittel unter 0,1% lag.

3.2 Proben

Flusswasserproben aus der "Weißen Elster" wurden in Leipzig gesammelt. Weißwein "Müller Thurgau" (Rheinsberg Kellerei GmbH Bingen), Rotwein "La Corrida" (Baron Pilsars de Pilar, Weinkellerei GmbH, Bernkastel-Kues) und Apfelsaft (Libehna Fruchtsaft GmbH Raguhn) wurden in einem Supermarkt gekauft. Grundwasserproben für die Bestimmung der Phenole und Chlorphenole wurden aus verschiedenen ehemaligen Tagebauten des Großraums Bitterfeld entnommen. Auch die für die VOC-Analytik untersuchten Flusswasserproben

EXPERIMENTELLER TEIL

stammten aus dem Bitterfelder Raum. Alle Proben wurden bei 10 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

3.3 Membranmodul (MASE)

Der Membranmodul und der Ablauf des Extraktionsvorganges sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Membranbeutel besitzen eine Wandstärke von 0,03 mm, einen Innendurchmesser von 6 mm und ihre Länge beträgt 4 cm. Diese Beutel werden an einem Trichter mit einem Teflonring fixiert und in das Extraktionsgefäß, in dem sich 15 ml der wässrigen Probe befinden, gehängt. Das Glasgefäß wird verschlossen und in den Probengeber überführt. Alle weiteren Schritte erfolgen voll automatisch mit dem MPS 2 Probengeber (Gerstel, Mülheim). Der Membranbeutel wird mit 800 µl eines organischen Lösungsmittels befüllt und anschließend in den Schüttler des Probengebers (Agitator) überführt. Nach dem Extraktionsprozess wird die organische Phase mit einer Spritze entnommen und entweder direkt in den Gaschromatographen überführt oder in ein Autosampler-Gläschen transferiert, um eine Mehrfachinjektion zu ermöglichen.

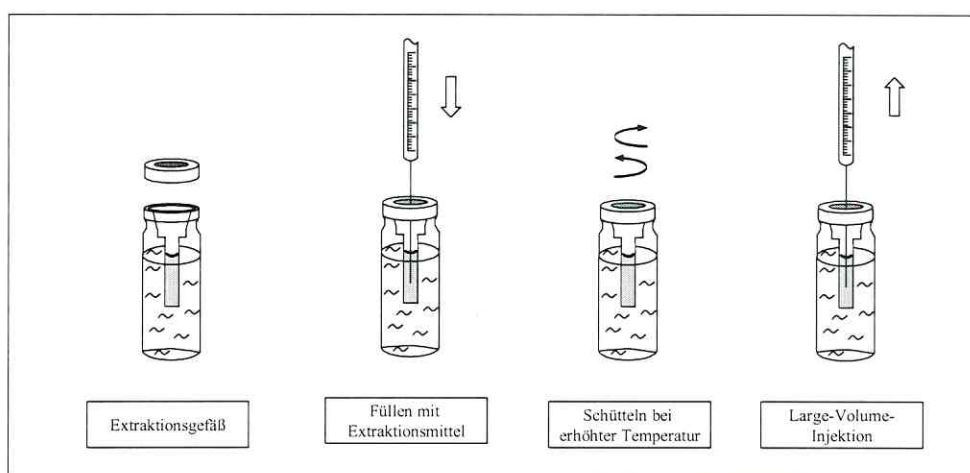


Abb. 3.1: Schema der membranunterstützten Lösungsmittel-extraktion (MASE)

3.4 Modul zur Schlauchextraktion

In Abbildung 3.2 ist der Ablauf der Schlauchextraktion dargestellt. 10 ml der wässrigen Probe werden in ein 15 ml Glasgefäß gefüllt. Die Silikonschläuche werden mit einer Pinzette in die wässrige Probe gegeben. Die Extraktion erfolgt bei Raumtemperatur mit einem horizontalen

Schüttler bei 200 UPM. Nach einer definierten Zeit werden die Schläuche mit einer Pinzette entnommen, kurz auf fusselfreiem Zellstoff abgetupft und in ein 250 µl Glasinsert eines 2 ml Autosampler-Gläschens überführt. Mit einer Glasspritze werden 200 µl eines organischen Desorptionsmittels zugegeben, und die Desorption erfolgt bei 45 °C im Agitator des MPS 2 Autosamplers.

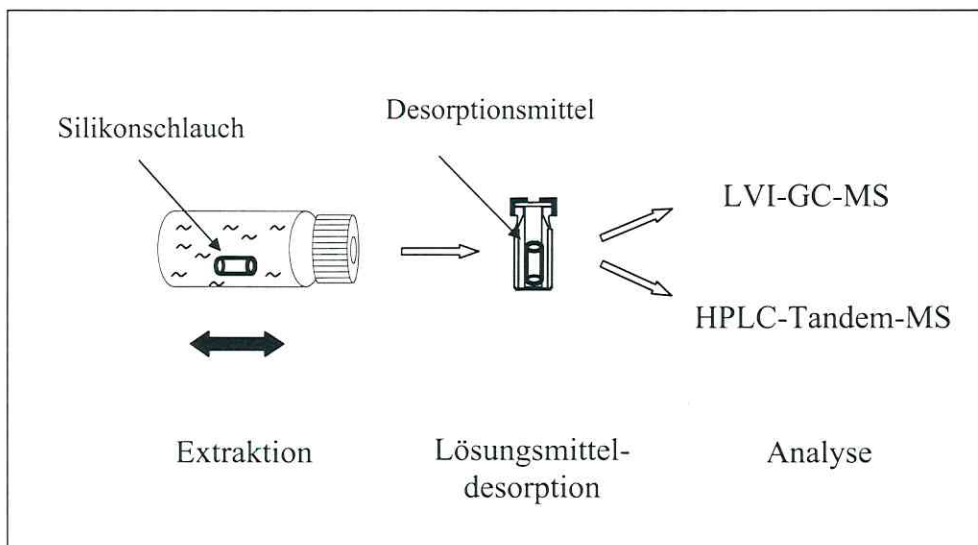


Abb. 3.2: Schema der Schlauchextraktion

3.5 Analytik

3.5.1 GC-MS und GC-ECD

Die Messungen erfolgten sowohl mit der Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) oder einem Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) als auch mit der Hochleistungsflüssigchromatographie, gekoppelt mit einem Tandem-Massenspektrometer (HPLC-Tandem-MS).

Die GC-MS Untersuchungen bei Einsatz der MASE und der Schlauchextraktion wurden an einem HP 6890 Gas Chromatographen und einem HP 5973 Massenspektrometer (Agilent Technologies, Waldbronn) unter Verwendung verschiedener Kapillarsäulen und Temperaturprogramme ausgeführt (Tabelle 3.1). Die SPB 5 und HP 5 Säulen bestanden aus PDMS mit einem Phenylgruppenanteil von 5%. Die HP 35 Säule besaß einen Phenylgruppenanteil von 35% und somit eine höhere Polarität. Als Trägergas wurde jeweils Helium mit einem konstanten Säulenfluss von 1 ml/min eingesetzt, der Säulendruck betrug 53

EXPERIMENTELLER TEIL

kPa. Die Ionenquelle des MS arbeitete mit Elektronenstoßionisation bei 70 eV. Die Temperatur der Ionenquelle lag bei 230 °C und die Temperatur des Quadrupols bei 150 °C.

Tab. 3.1: Kapillarsäulen- und MS-Parameter für die MASE und die Schlauchextraktion in Verbindung mit der Gaschromatographie

a) PCB mit MASE		
Kapillarsäule	Temperaturprogramm	MS
SPB 5 (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:0,25µm)	50 °C-15°C/min-200 °C (1min)- 8°C/min-300 °C (3min)	Transferkapillare: 300 °C
b) OPP mit MASE		
Kapillarsäule	Temperaturprogramm	MS
SPB 5 (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:0,25µm)	100 °C (1min)-5°C/min-180 °C (3min)-8°C/min -280°C	Transferkapillare: 280 °C
c) Phenole mit MASE		
Kapillarsäule	Temperaturprogramm	MS
HP 35 (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:0,25µm)	50 °C (6 min)-5°C/min-75°C-20°C/min-280 °C (3min)	Transferkapillare: 280 °C
d) Organika im Zuckerrohrsaft mit MASE		
Kapillarsäule	Temperaturprogramm	MS
HP 5 – MS (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:0,25µm)	50 °C (2 min)-30°C/min-170 °C (8 min)-5°C/min-195 °C 30°C/min-280 °C (8 min)	Transferkapillare: 280 °C
e) Organika mit Schlauchextraktion		
Kapillarsäule	Temperaturprogramm	MS
HP 5 – MS (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:0,25µm)	50 °C -8°C/min-150 °C 5°C/min-280 °C	Transferkapillare: 280 °C

Die Untersuchungen der PCBs und VOCs mit der miniaturisierten MASE wurden mit einem Gaschromatographen HP 5890 (Agilent Technologies) und einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) durchgeführt. Vergleichsweise wurden VOC-Untersuchungen mit der HS-GC-MS (GC: HP 6890, MS: HP 5973 von Agilent Technologies) vorgenommen. Bei Verwendung des ECD wurde Wasserstoff mit einem Trägergasstrom von 1 ml/min (PCB) und 0,9 ml/min (VOC) eingesetzt. Die Temperatur des ECD betrug 300 °C. Die chromatographischen

Bedingungen zur Bestimmung der PCBs entsprachen denen in Tabelle 3.1 a) und die Temperatur des Injektors war auf 280 °C gesetzt. Die Bedingungen der VOC-Analytik sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Säulen bestanden jeweils aus PDMS mit einem Phenylgruppenanteil von 5%. Für die Headspace-Untersuchungen wurden 10 ml der Probe in 20 ml Glasgefäße gegeben und bei 80°C eine Stunde gerührt. 1 ml des Dampfraumes wurde bei einer Temperatur von 100 °C in den GC überführt.

Tab. 3.2: Kapillarsäulen- und MS-Parameter für die miniaturisierte MASE in Verbindung mit der Gaschromatographie

	GC-ECD	HS-GC-MS
Kapillarsäule	HP 624 (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:1,4µm)	DB 624 (Länge:30 m, Innendurchmesser:0,25mm, Filmdicke:1,4µm)
Temperaturprogramm	35 °C(1min)-2°C/min-47 °C (2min) 5°C/min-57°C-12°C/min-220°C	35 °C (3 min)- 8°C/min-90°C (4min) 6 °C/min-120 °C-15°C/min-250 °C (2min)
Injektor	250 °C	-
Detektor	ECD: 300 °C	MS: Transferkapillare: 280 °C

3.5.2 HPLC-Tandem-MS

Das HPLC-Tandem-MS System bestand aus einer 1100 Series-HPLC-Anlage (Agilent Technologies, Waldbronn) mit einer binären Pumpe (G1312A) und einem Triple Quadrupol Massenspektrometer API 2000 (Applied Biosystem, Darmstadt), das mit einer Elektrospray-Ionenquelle ausgestattet war. Das Ionenspray wurde bei einer Spannung von 5500 Volt betrieben. Der Druck der Gase in der Ionenquelle betrug 60 psi. Der Druck des Curtain-Gases lag bei 35 psi. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 500 °C. Alle Messungen erfolgten im positiven Ionisierungsmodus.

Als Trennsäule für die HPLC diente eine RP-C₁₈ Aqua-Säule der Firma Phenomenex (Torrance, USA) mit einer Länge von 50 mm, einem Innendurchmesser von 2 mm, einer Partikelgröße von 5µm und einem Porendurchmesser von 125 Å. Der Säulenofen war auf 21.5°C temperiert und der Säulenfluss betrug 0,2 ml/min. Die mobile Phase bestand aus 55%MeOH, 45%Wasser und als Puffer wurde Ammoniumformiat in einer Konzentration von 2 mmol/L zugegeben. Die Trennung erfolgte isokratisch und die Flussrate des Eluenten betrug 0,2 ml/min.

3.6 Injektion: Large-Volume-Injektion (LVI) und splitlose Injektion

Als Injektionstechnik kam bei der Verwendung der GC-MS sowohl für die MASE als auch für die Schlauchextraktion die Large-Volume-Injektion (LVI) zum Einsatz. Verwendet wurde das Kaltaufgabesystem der Firma Gerstel (CIS 4) mit einem septumfreien Aufgabekopf. Die Kühlung erfolgte mit flüssigem Stickstoff und später mit einem Peltier-Element. Es wurde ausschließlich im Lösungsmittelausblendungs-Modus gearbeitet. Der Vordruck im Injektor lag zwischen 5 und 10 kPa und der Heliumfluss bei 100 ml/min. Wenn nicht explizit anders angegeben wurde bei der MASE ein Volumen von 100 μ l und bei der Schlauchextraktion ein Volumen von 50 μ l injiziert. Die Injektion erfolgte bei 45 °C mit einer Geschwindigkeit von 0,8 bis 1 μ l/s. Für die Analytik der Phenole und Chlorphenole (Kap. 4.2.3) wurde die Injektionstemperatur auf 30 °C abgesenkt. Die Zeit der Lösungsmittelausblendung lag bei 4,8 Sekunden, beziehungsweise bei 3,6 Sekunden (Phenole und Chlorphenole). Der Injektor wurde jeweils mit der höchstmöglichen Geschwindigkeit von 12 °C/s auf 280°C aufgeheizt. Nach einer Minute wurde der Splitausgang geöffnet und es erfolgte eine weitere Temperaturerhöhung auf 300°C, um Überreste im Liner durch den Splitausgang auszutragen. Linertypen und Füllmaterialien wurden ausführlich optimiert (Kap. 4.1.1).

Für die heiße splitlose Injektion bei der mini-MASE wurde 1 μ l des Extraktionsmittels in einen Glasliner, dessen Boden mit Glaswolle versehen war, eingesetzt. Das Volumen des Glasliners betrug 1 ml und eine splitlos-Zeit von einer Minute wurde gewählt.

Die Injektionsvolumina bei der HPLC lagen zwischen 5 und 100 μ l.

3.7 Bestimmung der Leistungsparameter

Die Berechnung der Extraktionsausbeute erfolgte entsprechend Gleichung 2.17 in Kapitel 2.1.4.2 als Quotient aus der Masse des Analyten in der Extraktions- oder Akzeptorphase und der ursprünglichen Gesamtmasse des Analyten in der wässrigen Phase. Die Extraktionsausbeute trägt auch die Bezeichnung Wiederfindung oder, aus dem Englischen, Recovery. Für deren Bestimmung wurde die Konzentration der Analyten in dem entsprechenden Extraktionsmittel hergestellt, die in der Akzeptorphase bei 100%igem Transfer der Analyten vorliegen würde. Diese Lösungen wurden gemessen und die erhaltenen Peakflächen mit denen des extrahierten wässrigen Standards verglichen. Die Bestimmung der Extraktionsausbeute bei der Silikonextraktion erfolgte auf die gleiche Weise; es wurde ein Analytgemisch in dem jeweils eingesetzten Desorptionsmittel hergestellt, welches die Konzentration besaß, die bei einer 100%igen Extraktion der Analyten mit dem

Silikonschlauch und einer 100%iger Desorption in die Desorptionslösung vorliegen würde. Ein weiterer wichtiger analytischer Parameter ist die Präzision. Sie wird durch die relative Standardabweichung (RSD) der Peakflächen von mindestens drei aufeinander folgenden Messungen beschrieben. Die Präzision wurde als Wiederholbarkeit bestimmt, indem die Ergebnisse, die unter denselben Bedingungen erhalten wurden (gleicher Operator, gleiche Apparatur, Messungen innerhalb eines kurzen Zeitintervalls), miteinander verglichen wurden. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte durch das Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1. Für einen Großteil der Analyten wurden jedoch Signale zu den jeweiligen Retentionszeiten der Analyten gefunden. In diesen Fällen wurden die Nachweisgrenzen nach einer sechsfachen Extraktion von undotiertem Wasser aus der Summe des Mittelwertes der Blindwerte und der dreifachen Standardabweichung wie folgt berechnet:

$$c_{NG} = \overline{c_{BL}} + 3 * \sigma \quad 3.1$$

mit c_{NG} = Konzentration an der Nachweisgrenze

$\overline{c_{BL}}$ = Mittelwert der Konzentration des Blindwertes

σ = Standardabweichung der Konzentration des Blindwerte

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im folgenden Teil der Arbeit wird die Entwicklung und Optimierung der neuen Probenvorbereitungstechniken und deren Kopplung mit modernen Analysentechniken beschrieben. Die Anwendung und Weiterentwicklung der membranunterstützten Lösungsmittelextraktion (MASE) und der Einsatz von Silikonschläuchen als Extraktionsmaterialien standen dabei im Vordergrund.

4.1 Erste Optimierungen

In den ersten Untersuchungen zur membranunterstützten Lösungsmittelextraktion (MASE) wurde die Trennung und Detektion der Analyten mit einem GC-MS System durchgeführt. Die Injektion erfolgte mittels einer Large-Volume-Injektion, deren Funktionsweise in Kapitel 2.2.1.2 erläutert ist. Um die Analyten bestmöglich in das chromatographische System zu überführen, wurde im ersten Schritt der Arbeit eine Optimierung der Glasliner für diese Injektionstechnik vorgenommen. Weiterhin mussten auch die Membranbeutel vor ihrem Einsatz auf ihre notwendige Konditionierung überprüft werden.

4.1.1 Optimierung der Glasliner für die Large-Volume-Injektion

Für die Large-Volume-Injektion ist eine aufwendige Optimierung einiger Parameter erforderlich. Die geeigneten Werte bezüglich Injektionsgeschwindigkeit, Injektortemperatur, Säulenfluss und Lösungsmittelausblendzeit wurden in Vorversuchen bestimmt und sind in Kapitel 3.6 aufgelistet. Im Folgenden wird die Optimierung des Linertyps und des Füllmaterials beschrieben.

Bei der PTV-Injektion kommen Liner mit einem geringen Durchmesser (1,2 mm) zum Einsatz, die ein geringes Volumen von ca. 115 µl besitzen. Diese Geometrie erlaubt ein schnelles Aufheizen des Injektionssystems. Bei der kalten Injektion großer Probemengen muss verhindert werden, dass Probentropfen durch den Liner "durchfallen" und zum Splitausgang ausgetragen werden. Deshalb werden Liner verwendet, die mit Glaswolle oder verschiedenen anderen Adsorbentien gefüllt sind. Bei unzureichender Inertheit des Liners können aber durch diese Füllungen ungewünschte Reaktionen der Analyten auftreten. Eine andere Möglichkeit, um zu verhindern, dass ein Teil der Probe verloren geht, ist die Verwendung von Glaslinern die zur Hälfte mit Verwirbelungseinstichen durchzogen

(geriffelt) sind. Diese Liner gewährleisten durch ihre größere Oberfläche einen längeren Kontakt mit den Analyten und halten diese an ihrer Glasoberfläche zurück. Um die verschiedenen Linertypen auf ihre Anwendbarkeit auf die PCBs zu überprüfen, wurden leere, geriffelte Liner mit Linern, die verschiedene Füllmaterialien beinhalten, verglichen (Abb. 4.1).

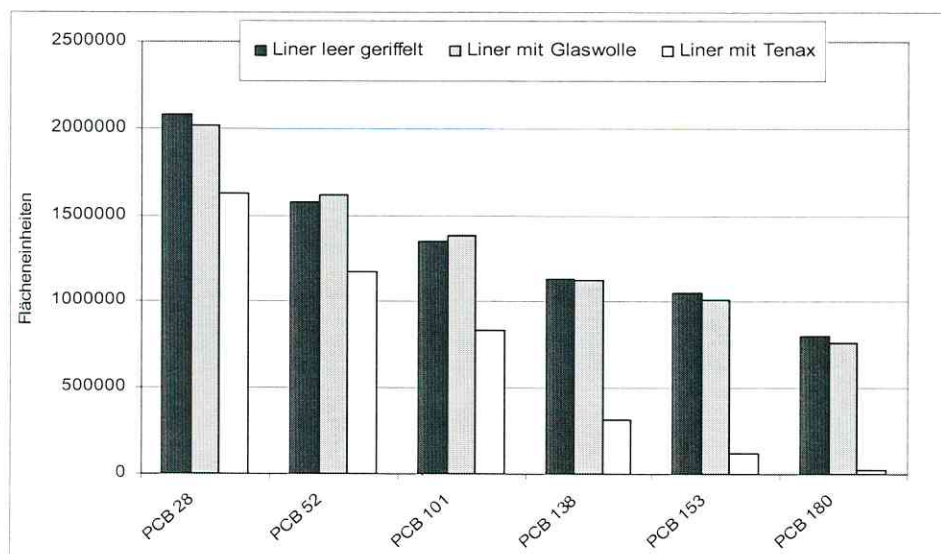


Abb. 4.1: Vergleich verschiedener Linerfüllungen für die LVI-Injektion, Injektionsvolumen: 100 µl, c=1 µg/L je PCB

Die mit Tenax gefüllten Liner waren für die schwerflüchtigen PCBs nicht geeignet. Tenax wird häufig als Adsorptionsmaterial für leichtflüchtige Komponenten eingesetzt, Analyten mit höheren Siedepunkten werden bei Verwendung dieses Adsorbens nur zu einem gewissen Teil wieder thermisch desorbiert. Engewald et al. (1999) beobachteten eine unvollständige Desorption bei Anwendung von Tenax als Linerfüllung für Komponenten ab einem Siedepunkt von 245 °C. Dies trifft auch für die schwerflüchtigen PCBs, deren Siedepunkte zwischen 300 und 400 °C liegen, zu. Weiterhin wird aus Abbildung 4.1 die abnehmende Desorption mit steigendem Siedepunkt der Analyten deutlich, der mit einem höheren Chlorierungsgrades verbunden ist. Die Ergebnisse der leeren geriffelten Liner unterschieden sich kaum von den mit Glaswolle gefüllten Linern. Da in Vorversuchen gute Erfahrungen mit den leeren geriffelten Linern gemacht wurden, und da bei diesen Linern auch nicht das Problem der Zersetzung oder Adsorption der Analyten an dem Füllmaterial bestand, wurden diese Liner zunächst für alle weiteren Untersuchungen bezüglich der PCBs eingesetzt.

In der Anwendung der MASE auf die Organophosphorpestizide (Kap. 4.2.2) wurden die kommerziell erhältlichen, halbgeriffelten Liner mit selbstangefertigten, durchgängig

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

geriffelten Glaslinern verglichen. Es hat sich gezeigt (Abb. 4.2), dass bei Einsatz von Glaslinern, die vollständig mit Verwirbelungseinstichen durchzogen waren, bessere Ausbeuten erhalten wurden (Ausnahme: Fenamiphos), da die Analyten stärker an der geriffelten Glaswand zurückgehalten wurden.

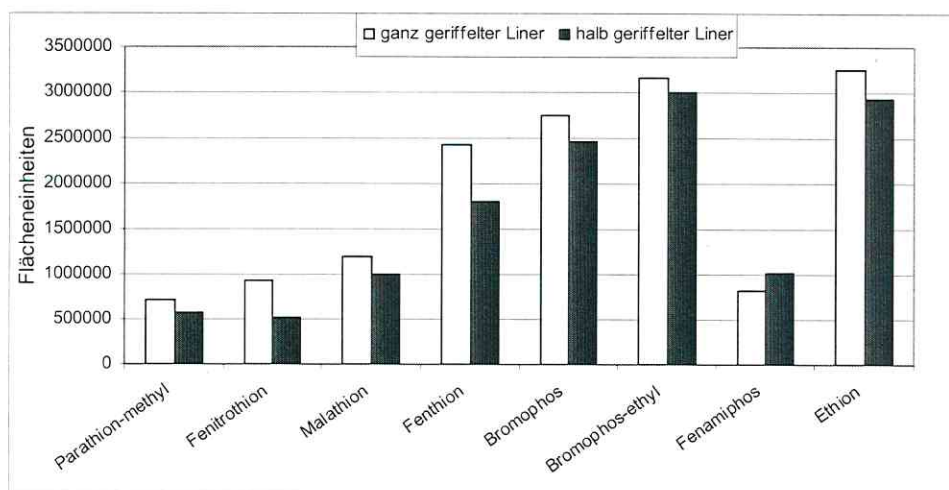


Abb. 4.2: Vergleich von halbgeriffelten mit durchgängig geriffelten Linern, Injektionsvolumen: 100 µl, c=1 µg/L je OPP

Auch für die Extraktion der Phenole und Chlorphenole wurden mit den halbgeriffelten Glaslinern größere Peakflächen erhalten. Somit kamen in allen weiteren Anwendungen der LVI die durchgängig geriffelten Liner zum Einsatz.

4.1.2 Konditionierung der Membranbeutel

Für die MASE wurden die von der Firma Gerstel kommerziell erhältlichen Membranbeutel aus nichtporösem Polypropylen eingesetzt. Polypropylen ist ein synthetischer Feststoff, der sich durch seine hohe Festigkeit und chemische Stabilität auszeichnet. Vor ihrer Verwendung wurde die notwendige Konditionierung der Membranbeutel überprüft. Dafür wurden neue, unbehandelte Membranbeutel mit ausgeheizten und in Cyclohexan extrahierten Membranbeuteln verglichen. Weiterhin wurden benutzte, zweifach mit Cyclohexan gereinigte Membranbeutel untersucht. In den Chromatogrammen und Massenspektren hat sich gezeigt, dass die Belastung mit Phthalaten bei Verwendung der extrahierten Membranbeutel am geringsten ist. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Membranbeutel neu oder benutzt sind, sie können sogar mehrmals wieder verwendet werden. Sie müssen allerdings vor ihrem Einsatz

durch Befüllen mit einem Lösungsmittel auf ihre Dichtigkeit getestet werden. Da ein zusätzliches Ausheizen der Membranen bei 80 °C für 24 Stunden nicht zu einer weiteren Verringerung des Hintergrundrauschens führte, wurden in dieser Arbeit Membranbeutel verwendet, die zweimal bei Raumtemperatur mit Cyclohexan extrahiert wurden. Abbildung 4.3 repräsentiert ein Chromatogramm von undotiertem Wasser nach der eben beschriebenen Optimierung der Membranbeutel im scan Modus. Die Hintergrundbelastung der aus dem Membranmaterial koextrahierten Alkane und Phthalate ist bei Anwendung des SIM Modus stark reduziert und stört bei der Auswertung der Chromatogramme nicht.

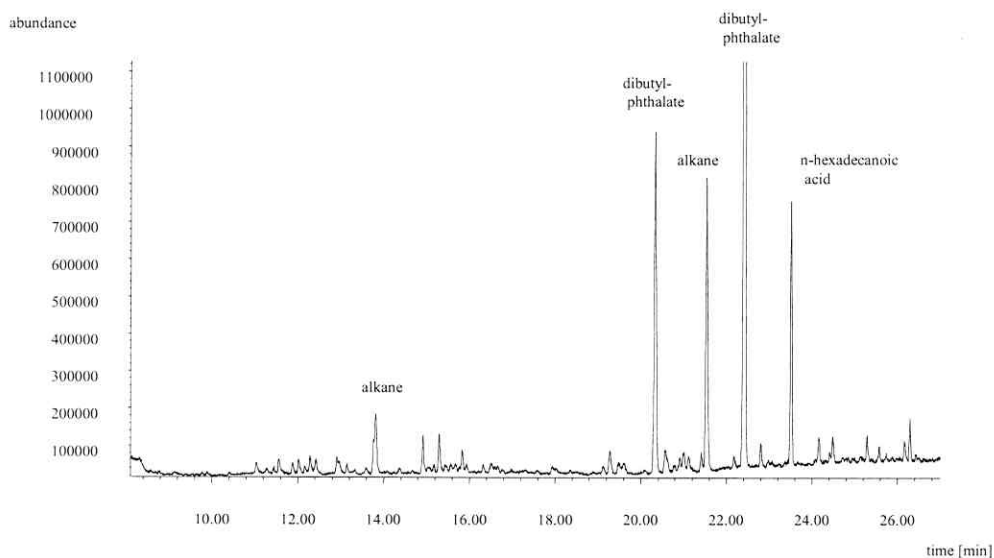


Abb. 4.3: Koextrahierte Matrixkomponenten bei Extraktion von undotiertem Wasser, Extraktion: 45 °C, 30 min, 100µl Injektionsvolumen, scan Modus

In einer weiteren Untersuchung wurde ein und derselbe Membranbeutel für die Extraktion eines PCB-Standards siebenmal hintereinander eingesetzt. Nach jeder Anwendung erfolgte eine zweifache Reinigung des Membranbeutels mit Cyclohexan. Es ergaben sich immer die gleichen Peakflächen für die Analyten (Abbildung 4.4). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Membranbeutel mindestens siebenmal benutzt werden können, ohne an Effizienz zu verlieren. Aus diesen Untersuchungen geht weiterhin hervor, dass keine Memory-Effekte auftreten, also dass nach der Reinigung der Membranen alle Analyten aus dem Material entfernt sind.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

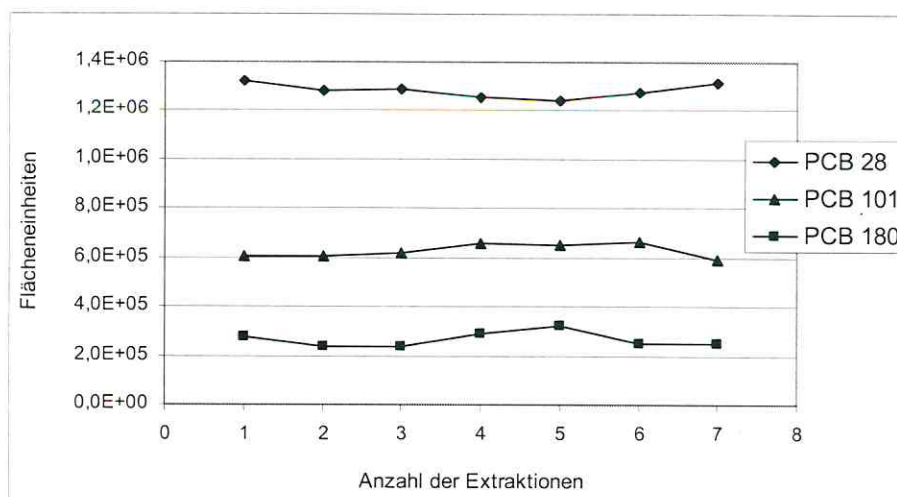


Abb. 4.4: Siebenfache Extraktion einer PCB-Mischung bei Verwendung ein- und desselben Membranbeutels ($c=1\mu\text{g/L}$ je PCB, Extraktion: 45°C , 30 min, $100\mu\text{l}$ Injektionsvolumen)

4.2 Membranunterstützte Flüssigextraktion (MASE)

4.2.1 Anwendung der MASE auf polychlorierte Biphenyle

Die MASE wurde zunächst für die Extraktion ausgewählter unpolarer organischer Verbindungen aus Wasser eingesetzt. 6 polychlorierte Biphenyle (PCBs) dienen als Modellsubstanzen. PCBs wurden aufgrund ihrer guten technischen Eigenschaften (inert, temperaturstabil, gute Wärmeleitfähigkeit) unter anderem als Dielektrika, Zusätze in Leim, als Weichmacher und zum Brandschutz eingesetzt. Trotz ihres Herstellungsverbotes (1983) und Einsatzverbotes (1989) spielen PCBs in der Umwelt immer noch eine Rolle, denn es sind inerte, persistente Substanzen, die wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften vor allem in Lipiden akkumulieren. Sie gehören zu den so genannten endokrinen disruptiven Substanzen und stehen damit in Verdacht, die hormonellen Abläufe im menschlichen Organismus negativ zu beeinflussen. Die Probenvorbereitung von PCBs wird oft mit der LLE oder der SPE ausgeführt (Font et al., 1996). Allerdings kommen auch neuere Methoden, wie SPME, SBSE und in-vial LLE zum Einsatz (Ahmed, 2003). Weiterhin können die PCBs über eine direkte Injektion der wässrigen Probe bei Anwendung der PTV-Injektion in das Analysensystem eingebracht werden. Ziel dieser Arbeit war es, die membranunterstützte Lösungsmittelextraktion in Kombination mit Large-Volume-Injektion-GC-MS für die

Bestimmung der PCBs zugänglich zu machen. Im Folgenden wird die Optimierung der Methode beschrieben. Alle Optimierungsschritte wurden mit einem wässrigen PCB-Standard durchgeführt, der die in Tabelle 4.1 aufgelisteten PCBs in einer Konzentration von je 1 µg/L enthielt. Die Kalibrierung wurde unter Zuhilfenahme eines internen Standards ausgeführt. Der interne Standard 2,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl wurde dem wässrigen Standardgemisch vor der Extraktion zugegeben. Des Weiteren erfolgten die Bestimmung der Leistungsparameter, wie Extraktionsausbeute, Nachweisgrenze und Präzision und ein Vergleich mit anderen neueren Extraktionsverfahren. Zusätzlich wurde die optimierte Methode auf Realproben angewandt und ein qualitativer Vergleich mit einer in-vial LLE durchgeführt. Nähere Angaben zu den PCBs, die in die Untersuchungen einbezogen worden, sind in Tabelle 4.1 zu finden. Die ausgewählten SIM-Ionen entsprechen charakteristischen Molekülfragmenten, die bei der Elektronenstoßionisation entstehen.

Tab. 4.1: PCBs mit ihren log $K_{o/w}$ -Werten, ihren Strukturen und SIM-Ionen

Nummer (Ballschmitter)	log $K_{o/w}$	Name (Struktur)	SIM Ionen
28	5,74	2,4,4' - Trichlorbiphenyl	256, 186, 75
52	6,25	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	292, 220, 110
101	6,85	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	362, 254, 127
138	7,00	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	360, 290, 145
153	7,44	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	360, 290, 145
180	8,28	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	394, 324, 162
118 Int. Standard [#]	6,25	2,3',4,4',5 - Pentachlorbiphenyl	326, 254, 184

[#] wurde der wässrigen Probe zugegeben (i.S. für die Kalibrierung)

4.2.1.1 Wahl des Extraktionsmittels

Im Rahmen der LVI ist man an Lösungsmittel gebunden, die flüchtig genug sind, während des ersten Injektionsschrittes ohne zu kondensieren zum Splitausgang ausgetragen zu werden. Allerdings sollte ein genügend großer Unterschied in den Siedepunkten von Analyten und Lösungsmittel bestehen, damit eine Abtrennung des Lösungsmittels überhaupt möglich ist. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die niedrigste einzustellende Temperatur des MPS 2 Schüttlers bei 30 °C liegt, deshalb muss der Siedepunkt des Extraktionsmittels ausreichend darüber liegen. Hinsichtlich des Membranmaterials eignen sich Lösungsmittel,

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

die nicht mit Wasser mischbar sind, damit ein Transfer des Lösungsmittels durch die Membran in die wässrige Lösung minimiert wird. In ersten Anwendungen der MASE wurden n-Heptan und n-Hexan eingesetzt. Letzteres führte aufgrund wechselnder Verdampfungsverluste teilweise zu unreproduzierbaren Ergebnissen. Für die Extraktion der unpolaren PCBs wurde Cyclohexan als Akzeptorphase gewählt.

4.2.1.2 Vergleich unterschiedlicher Extraktionstemperaturen

Im ersten Optimierungsschritt wurde der Einfluss der Extraktionstemperatur auf die Extraktion untersucht, da wie in Kapitel 2.1.3.2 erläutert, der Diffusionskoeffizient durch eine Temperaturerhöhung steigt, während die Löslichkeit der Analyten im Polymermaterial abnimmt. Für diese Untersuchungen wurden die Peakflächen, die den Extraktionsausbeuten proportional sind, in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur bei einer Extraktionszeit von 30 Minuten bestimmt (Abb. 4.5).

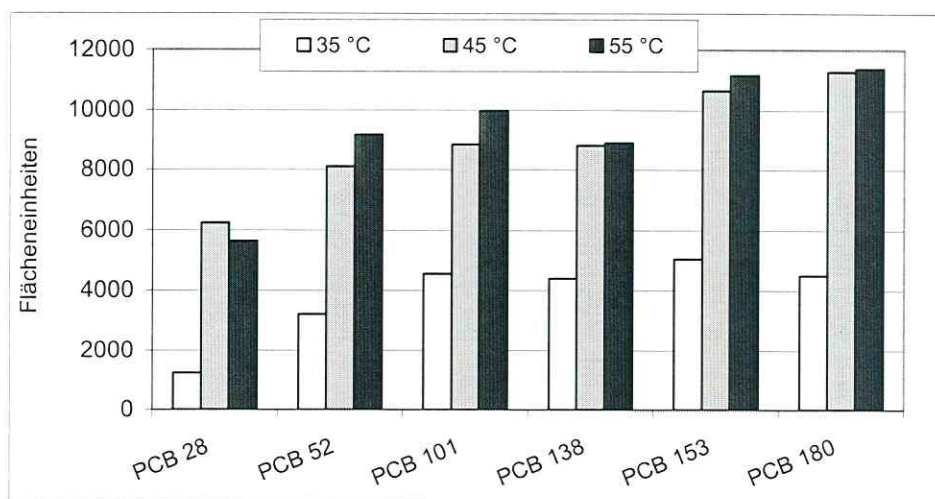


Abb. 4.5: Optimierung der Extraktionstemperatur, Extraktion: 30 Minuten, 750 UPM, 100 µl Injektionsvolumen, 1 µg/L je PCB

Eine starke Zunahme der Peakflächen wurde bei einer Erhöhung der Extraktionstemperatur von 35 °C auf 45 °C beobachtet. Bei diesem Temperatursprung scheint der Anstieg des Diffusionskoeffizienten zu dominieren. Eine weitere Erhöhung auf 55 °C führt zu keiner signifikanten Veränderung. Das lässt den Schluss zu, dass bei dieser Temperatur die schnellere Diffusion durch eine verminderte Löslichkeit der Analyten im Polymermaterial ausgeglichen wird. Der Einfluss einer weiteren Temperaturerhöhung wurde nicht untersucht,

denn mit Erhöhung die Temperatur ist auch mit einem Verlust an Extraktionsmittel durch Verdampfung zu rechnen. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit einer Extraktionstemperatur von 45°C durchgeführt.

4.2.1.3 Vergleich unterschiedlicher Schüttelgeschwindigkeiten

Um den Transport der Analyten durch die Membran zu verbessern, wurde die Probe im Agitator des MPS 2 Probengebers geschüttelt und die Schüttelgeschwindigkeit zwischen 250 und 750 Umdrehungen pro Minute (UPM) variiert. Die Extraktionstemperatur wurde auf 45 °C gesetzt, während die Extraktionszeit bei 30 Minuten lag. Abbildung 4.6 zeigt, dass sich der Transport der 6 PCBs durch die Membran mit steigender Geschwindigkeit erhöht. Deshalb wurde für alle weiteren Messungen die höchstmögliche Schüttelgeschwindigkeit von 750 UPM gewählt.

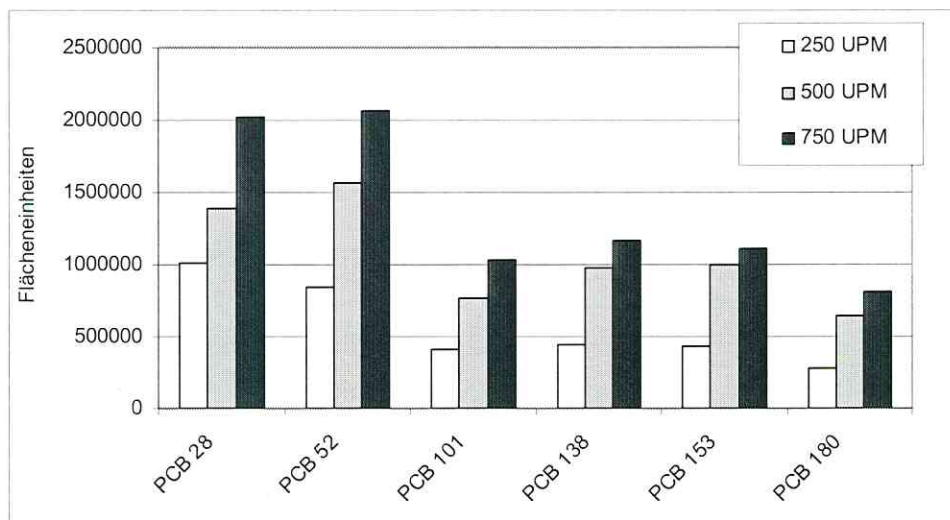


Abb. 4.6: Optimierung der Schüttelgeschwindigkeit, Extraktion: 45°C, 30 Minuten, 100 µl Injektionsvolumen, 1 µg/L je PCB

4.2.1.4 Optimierung der Extraktionszeit

Bei der Untersuchung verschiedener Extraktionszeiten wurden die optimierte Extraktionstemperatur von 45 °C und die Schüttelgeschwindigkeit von 750 UPM gewählt. In Abbildung 4.7 sind die Extraktionsausbeuten der einzelnen PCBs in Abhängigkeit von der Extraktionszeit dargestellt. Für die Bestimmung der Extraktionsausbeuten wurde ein PCB-Standard in Cyclohexan hergestellt, dessen Konzentration dem 100%igem Transfer der

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Analyten in das Lösungsmittel entsprach ($c = 1 \mu\text{g/L}$). In Abbildung 4.7 wird deutlich, dass sich nach 30 Minuten Extraktionszeit näherungsweise ein Plateau einstellt. Dabei wurden Extraktionsausbeuten zwischen 39% (PCB 180) und 82% (PCB 28) erreicht.

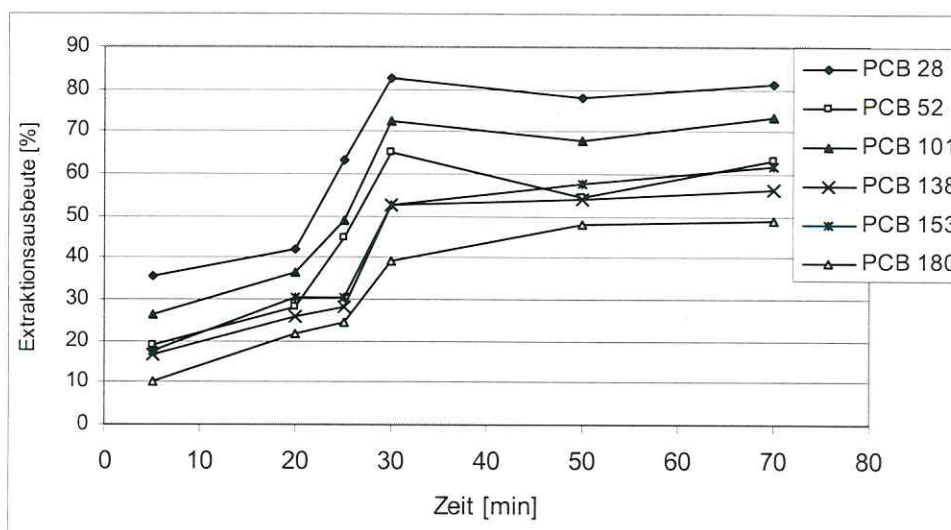


Abb. 4.7: Optimierung der Extraktionszeit, Extraktion: 45 °C, 750 UPM, 100 μl Injektionsvolumen, 1 $\mu\text{g/L}$ je PCB

Bei der geringen Wasserlöslichkeit der PCBs war jedoch zu erwarten, dass das Gleichgewicht stark auf der Seite der organischen Phase liegt. Da die nach 30 Minuten erzielte Extraktionsausbeute des am wenigsten wasserlöslichen heptachlorierten Biphenyls am niedrigsten war, war zu erwarten, dass die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam abläuft und noch nicht vollzogen war. In einer bis auf 3 Stunden ausgedehnten Zeitprofilstudie wurde ersichtlich, dass die Ausbeute kontinuierlich und langsam anstieg und sich nach ca. 3 Stunden für alle PCBs einem Wert von 100% annäherte. Da nach einer Extraktionszeit von 30 Minuten reproduzierbare Messungen möglich waren und Schnelligkeit ein Anspruch an die MASE war wurde mit dieser Zeit in den folgenden Untersuchungen weitergearbeitet. Eine weitere Möglichkeit, um eine höhere Ausbeute zu erzielen, besteht in der mehrfachen Extraktion ein- und derselben Probe. Eine dreifache Extraktion eines wässrigen Standards (jeweils bei 30 Minuten, 45 °C, 750 UPM), resultierte in Extraktionsausbeuten von 7 bis 10% im zweiten und von 2 und 3% im dritten Extrakt, wobei diese Steigerung der Ausbeute einen solchen Mehraufwand nicht rechtfertigen würde.

4.2.1.5 Einfluss von Matrixkomponenten

Für die Extraktion der PCBs wurden der Einfluss von Salz (NaCl) und die Zugabe von Methanol zum wässrigen Standard untersucht. Die erhaltenen Extraktionsausbeuten sind der Extraktionsausbeute der "reinen" Probe gegenübergestellt (Abb. 4.8). Die Messungen wurden je dreimal wiederholt, die RSD Werte der Peakflächen lagen zwischen 2 und 16%.

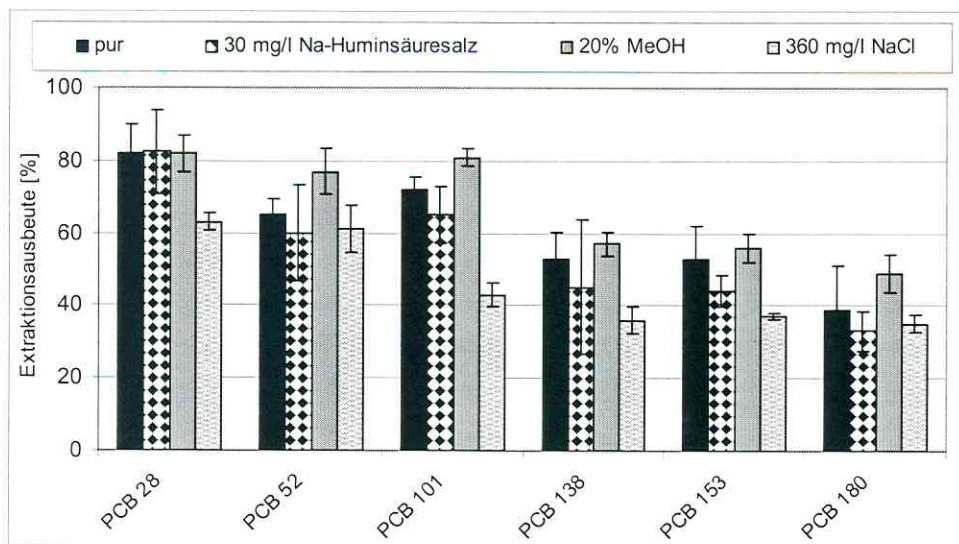


Abb. 4.8: Einfluss eines Na-Huminsäuresalzes, Methanol und NaCl auf die MASE, Extraktion: 30 Minuten, 45°C, 750 UPM, 100 µl Injektionsvolumen, 1 µg/L je PCB

Wie in Abbildung 4.8 zu erkennen ist, steigt die Extraktionsausbeute bei Erhöhung des Methanolgehaltes auf 20% zwischen 1 und 10%, wobei der Einfluss auf die stärker chlorierten PCBs größer ist. Eine Erklärung für die höhere Wiederfindung könnte die verminderte Adsorption der Analyten an die Glaswand des Extraktionsgefäßes der organischen Komponenten bei einem höheren Methanolgehalt sein. Die Zugabe von Salz bis zur Sättigung der Lösung bringt keine Erhöhung der Extraktionsausbeute mit sich, es erfolgt sogar eine Abnahme. Andere Autoren beschreiben, beispielsweise bei Anwendung der SPME, einen leicht positiven Einfluss auf die Extraktion unpolarer Substanzen bei Zugabe von Salz in geringen Mengen, aber eine Abnahme der Extraktionsausbeute bei Zugabe größerer Mengen (Shu et al., 2003; Lambropoulou und Albanis, 2001). Eine Erklärung für die Abnahme der Extraktionsausbeute ist der „Öl-Effekt“ (Zuin et al., 2005). Die Anwesenheit von Salz fördert den Transport der unpolaren Substanzen an die Wasseroberfläche und führt somit zu einer Verringerung der Wechselwirkungen der Analyten mit dem

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Extraktionsmedium. Auf eine Salzaddition zur Probe wurde demzufolge verzichtet. Die Zugabe eines Natrium-Huminsäuresalzes in einer Konzentration von 30 mg/L führte nur zu einer geringen Abnahme der Extraktionsausbeute, und zeigt, dass es einen unbedeutenden Einfluss von organischen Bestandteilen auf die Extraktion gibt. Als Konsequenz wurden alle weiteren Untersuchungen mit der unmodifizierten Probe durchgeführt.

4.2.1.6 Bestimmung von Präzision, Linearität und Nachweisgrenzen

Unter den optimierten Extraktionsbedingungen (45 °C, 750 UPM, 30 Minuten Extraktionszeit) wurden die in den folgenden Tabellen aufgeführten Leistungsparameter bestimmt. Für die Bestimmung der Präzision, als relative Standardabweichung der Peakflächen, betrug die Konzentration des PCB Standards 1 µg/L je PCB. Für diese Applikation wurde sowohl die Präzision bei mehrmaliger Verwendung ein- und desselben Membranbeutels bestimmt, als auch die relative Standardabweichung der Peakflächen bei Verwendung von 3 verschiedenen Membranbeuteln berechnet (Tab. 4.2). Die Werte lagen für ein- und demselben Membranbeutel unter 2% und für drei verschiedene Membranbeutel zwischen 4 und 12% und damit im akzeptierbaren Bereich.

Tab. 4.2: Bestimmung der Präzisionen (optimierte Bedingungen, $c=1\text{ }\mu\text{g/L}$, 100 µl Injektionsvolumen)

PCB	RSD [%] (1 Beutel) $n = 3$	RSD [%] (3 Beutel) $n = 6$
28	1,1	7,8
52	0,7	4,3
101	1,2	3,7
138	1,0	7,3
153	1,2	9,1
180	1,7	12,2

Die Kalibrierung erfolgte, indem sieben Standardlösungen im Bereich von 0,02 bis 20 µg/L unter optimierten Extraktionsbedingungen (30 min, 45 °C, 750 UPM) analysiert wurden. Die Kalibration wurde für zwei verschiedene Injektionsvolumina, 100 und 400 µl aufgenommen (Tab. 4.3). Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Der interne Standard 2,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl wurde jedem wässrigen Standard in einer Konzentration von 1 µg/L

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

zugegeben und in die Kalibrierung mit einbezogen, indem die jeweilige Peakfläche des Analyten durch die Peakfläche des internen Standards geteilt wurde.

Tab. 4.3: Korrelationskoeffizienten und Geradengleichungen der Kalibrationen für die beiden Injektionsvolumina, 7 Konzentrationspunkte zwischen 0,02 bis 20 µg/L

PCB	Injektion: 100 µl		Injektion: 400 µl	
	R ²	Geradengleichung	R ²	Geradengleichung
28	0,9986	$y = 1,3296x + 0,1945$	0,9971	$y = 1,0544x + 0,0719$
52	0,9995	$y = 1,1471x + 0,1246$	0,9987	$y = 0,8952x + 0,0849$
101	0,9988	$y = 0,7385x + 0,1047$	0,9994	$y = 0,633x + 0,0084$
138	0,9956	$y = 0,7892x + 0,0347$	0,9981	$y = 0,6795x - 0,0125$
153	0,9946	$y = 0,778x + 0,042$	0,9999	$y = 0,6719x + 0,0221$
180	0,9948	$y = 0,6299x + 0,0166$	0,9981	$y = 0,5292x - 0,0096$

Die Nachweisgrenzen wurden entsprechend Kapitel 3.7 aus sechs Extraktionen mit undotiertem Wasser bestimmt und aus der Summe des Mittelwertes der Blindwerte und ihrer dreifachen Standardabweichung berechnet. Bei den jeweiligen Injektionsvolumina von 100 µl und 400 µl ergaben sich die in Tabelle 4.4 aufgeführten Werte, wobei die Linearität in einem Konzentrationsbereich zwischen der Nachweisgrenze und 25 µg/L (100 µl Injektionsvolumen) beziehungsweise 5 µg/L (400 µl) untersucht wurde.

Tab. 4.4: Nachweisgrenzen und linearer Bereich für die beiden Injektionsvolumina

PCB	Injektion: 100 µl		Injektion: 400 µl	
	NWG [ng/l]	linearer Bereich [µg/l]	NWG [ng/l]	linearer Bereich [µg/l]
28	4	0,004 - 25	2	0,002 - 5
52	11	0,011 - 25	3	0,003 - 5
101	9	0,009 - 25	3	0,003 - 5
138	21	0,021 - 25	9	0,009 - 5
153	22	0,022 - 25	10	0,010 - 5
180	27	0,027 - 25	10	0,010 - 5

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.2.1.7 Vergleich der MASE mit anderen Methoden

Um die bestimmten Leistungsparameter beurteilen zu können, wurden die Ergebnisse, die mit der MASE erhalten wurden, mit aus der Literatur entnommenen Ergebnissen neuerer lösungsmittelfreien oder lösungsmittelsparender Techniken verglichen (Tabelle 4.5). Dafür wurden neben der Festphasenmikroextraktion (SPME) und der Stir Bar Sorptiven Extraktion (SBSE) eine in-vial Extraktion und eine direkte Wasserextraktion zur Bestimmung von PCBs herangezogen.

Tab. 4.5: Vergleich der MASE mit anderen, in der Literatur beschriebenen Methoden

Analysentechnik	SPME (30 µm PDMS) GC-MS	SBSE (500 µm PDMS) GC-MS	in-vial Extraktion (300 µl Injektion) GC-ECD	Direkte H ₂ O- Injektion (500 µl) GC-ECD	MASE (100-400 µl Injektion) GC-MS
LM-verbrauch	---	----	< 1 ml	----	< 1 ml
Probe- volumen	30 ml	10 ml	ca. 1 ml	ca. 1 ml	15 ml
Ausbeute in Wasser	---	50-60%	81-110%	47-56%	40-82%
NWG	50-100 ng/l	sub ng/l	30-40 ng/l	50 ng/l	2 -27 ng/l
RSD	n=4 8-14%	n=5 < 7%	n=4 1-5%	n=4 2-9%	n=6 4-12%
Literatur	Cortazar et al., 2002	Benijts et al., 2001	Teske, 1999		Schellin und Popp, 2003

Der Lösungsmittelverbrauch war bei allen Methoden sehr gering, beziehungsweise es wurde lösungsmittelfrei gearbeitet. Das benötigte Probenvolumen lag bei allen Techniken unter 30 ml. Die Extraktionsausbeute, die mit den verschiedenen Techniken erreicht wurde, lag für die SBSE bei 50-60%, bei der in-vial Extraktion bei 81-110% und bei der direkten Wasserextraktion bei 47-56% und in dem gleichen Bereich wie die Ergebnisse der MASE. Auch hinsichtlich der Nachweisgrenzen (2 bis 27 ng/L) kann die Methode der membranunterstützten Lösungsmittelextraktion von PCBs aus Wasser mit anderen Extraktionsmethoden konkurrieren. Bei Verwendung der SPME lagen die Nachweisgrenzen zwischen 50 und 100 ng/L. Beim Einsatz der SBSE wurden Nachweisgrenzen im unteren ppt-Bereich erhalten. Auch Popp et al. (2005) bestätigten die hervorragende Anwendbarkeit der SBSE; bei Einsatz von mit 0,5 mm PDMS beschichteten Twistern wurden 25 PCBs sehr empfindlich (Nachweisgrenzen zwischen 0,05 und 0,15 ng/L) bei sehr guter Präzision

bestimmt. Die in-vial Extraktion lieferte Nachweisgrenzen von 30 bis 40 ng/L. Bei der Direktinjektion von Wasser unter Anwendung der Large- Volume- Injektion wurden Nachweisgrenzen von ca. 50 ng/l erreicht (Dissertation Teske, Universität Leipzig, 1999). Auch die relativen Standardabweichungen der MASE sind vergleichbar mit denen der anderen Methoden (insgesamt zwischen 1 und 14%). Ein Vergleich von MASE mit standardisierten Methoden der amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) für die Bestimmung von PCBs in Trinkwasser zeigte den hohen Lösungsmittel- und Probenverbrauch der in den EPA Methoden eingesetzten LLE oder SPE. (z.B. 1 Liter Probe, 300 ml Dichlormethan). Die Nachweisgrenzen, die mit den EPA Methoden erreicht werden (EPA Methoden Nr. 508 und 525), lagen zwischen 0,004 und 0,15 µg/L und somit über denen der MASE.

4.2.1.8 Analyse von Realproben

Um die Anwendbarkeit der MASE auf komplexe Matrices zu überprüfen wurden eine Wasserprobe aus dem Fluss "Weiße Elster" (in Leipzig), eine Weißweinprobe, eine Rotweinprobe und eine Apfelsaftprobe untersucht. In keiner der Proben wurden PCBs detektiert. Deshalb wurden alle Proben auf eine Konzentration von 0,5 µg/L je PCB aufgestockt. Die Quantifizierung erfolgte anhand der Kalibrierdaten für den wässrigen Standard. Das Injektionsvolumen betrug 400 µl. Die Ergebnisse sind als Mittelwert aus 3 Messwerten in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tab. 4.6: Wiederfindungen der PCBs in aufgestockten Realproben.

PCB	auf- gestockt	Flusswasser		Weißwein		Rotwein		Apfelsaft	
	Konz [µg/L]	Konz. [µg/L]	WDF [%]	Konz. [µg/L]	WDF [%]	Konz. [µg/L]	WDF [%]	Konz. [µg/L]	WDF [%]
28	0,50	0,44	88	0,57	114	0,53	107	0,44	88
52	0,50	0,43	86	0,53	107	0,53	107	0,43	86
101	0,50	0,45	92	0,53	105	0,52	104	0,45	92
138	0,50	0,48	96	0,52	105	0,51	102	0,48	96
153	0,50	0,44	88	0,51	101	0,51	102	0,44	88
180	0,50	0,50	100	0,46	92	0,50	100	0,50	100

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Wiederfindungen wurden bestimmt, indem die Extraktionsausbeuten des wässrigen Standards als 100% angenommen wurden und die Ergebnisse der Realproben dazu ins Verhältnis gesetzt wurden. Die Ergebnisse in Tabelle 4.6 zeigen Wiederfindungswerte zwischen 88 und 114%. Die Rotweinprobe wurde zu einem späteren Zeitpunkt erneut mit PCBs aufgestockt (mit einer Konzentration von 1 µg/L) und analysiert. Bei dieser höheren Konzentration lagen die Wiederfindungen zwischen 100 und 107%. Die Wiederfindungen der Analyten in den Weinproben betrugen im Durchschnitt etwas über 100%. Dies lässt sich mit dem Alkoholanteil in diesen Proben erklären, der, wie sich bei den Optimierungen in 4.2.1.5 zeigte, die Extraktionsausbeute geringfügig erhöht. Die Extraktion der PCBs aus vier verschiedenen Matrices zeigte, dass die unporöse Membran nicht nur Partikel sondern auch Farbstoffe weitgehend ausschließt, denn es wurden klare Extrakte erhalten. Dies ist besonders gut anhand der Rotweinprobe zu erkennen (Abb. 4.9).



Abb. 4.9: Rotweinprobe mit Membranbeutel und erhaltenes klares Extrakt (rechts)

Aus den Chromatogrammen in Abbildung 4.10 ist ersichtlich, dass sich ein Standard und eine Rotweinprobe (beide auf 0,5 µg/L aufgestockt und unter den optimierten Extraktionsbedingungen gemessen) auch hinsichtlich der Begleitkomponenten wenig unterschieden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

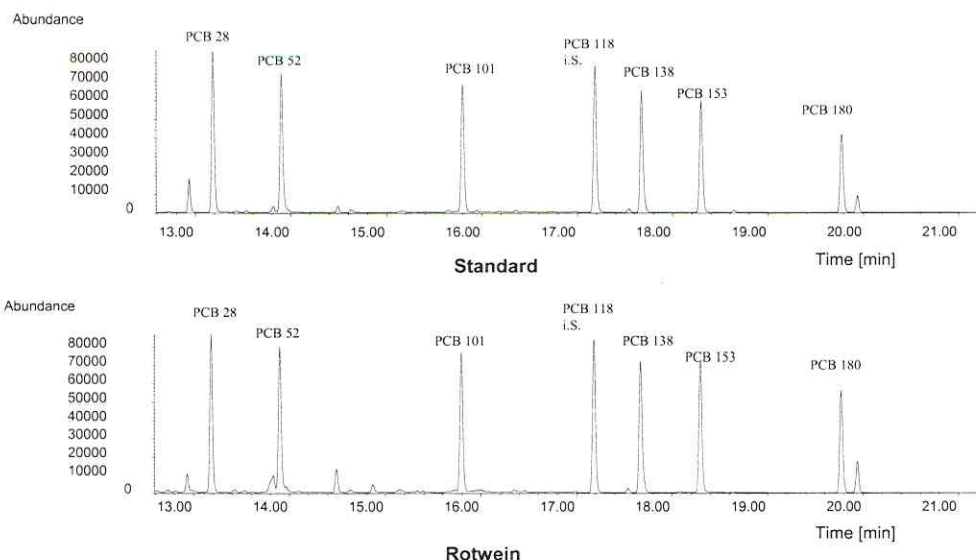


Abb. 4.10: Chromatogramme eines Standards und einer aufgestockten Rotweinprobe, $c=0,5 \mu\text{g/L}$ je PCB, Extraktion: 45°C , 30 Minuten, 750 UPM, Injektionsvolumen: $400 \mu\text{l}$, SIM-Modus

4.2.1.9 Qualitativer Vergleich der Membranextraktion mit einer flüssig-flüssig Extraktion anhand einer PCB- belasteten Sedimentprobe

Eine Sedimentprobe aus der Slowakei wurde auf PCBs untersucht. Zuerst wurden 2 g der Festprobe mit Hilfe der beschleunigten Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction; ASE) unter erhöhtem Druck extrahiert. In Tabelle 4.7 sind die Extraktionsparameter der ASE aufgeführt. Diese Parameter wurden aus einer Arbeit zur Bestimmung von Chlorphenolen in Böden übernommen (Wennrich et al., 2000), es erfolgte keine weitere Optimierung.

Tab. 4.7: Extraktionsbedingungen der ASE.

Temperatur	150 °C
Druck	100 bar
Extraktionszeit	10 min
Lösungsmittel	Wasser mit 5 % (v/v) Aceton

Jeweils 15 ml des wässrigen Extraktes wurden mit der Membranextraktion und mit der in-vial LLE untersucht. Für die in-vial LLE wurden $800 \mu\text{l}$ des Extraktionsmittels Cyclohexan direkt auf die wässrige Probe gegeben, das Schütteln im Autosampler erfolgte unter den gleichen

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bedingungen, die bei der MASE angewandt wurden (30 min, 45 °C, 750 UPM). Anschließend wurde die organische Phase manuell mit einer Spritze entnommen und 400 µl davon wurden entsprechend der Membranextraktion mit LVI injiziert. Dies diente einem Vergleich der beiden Extraktionstechniken. Da keine Wiederfindungsversuche vorgenommen wurden, konnte keine Quantifizierung erfolgen. Dies war auch nicht vorgesehen, da eine Kalibrierung von MASE und in-vial LLE an dieser Stelle sehr zeitintensiv gewesen wäre. Es sollte lediglich der Einsatz der membranunterstützten flüssig-flüssig-Extraktion im Vergleich zur LLE für eine kontaminierte Realprobe untersucht werden. Die entsprechenden Chromatogramme, im scan Modus aufgenommen, sind in Abbildung 4.11 dargestellt, und die PCBs sind mit schwarzen Balken markiert. Es fällt auf, dass in dem MASE - Chromatogramm weniger Peaks von Matrixbestandteilen vor allem im Zeitintervall von 18 bis 23 min auftauchen. Das zeigt, dass die Abtrennung von Matrixbestandteilen mit der Membranextraktion besser gelingt. Hinsichtlich der Peakflächen, die den Extraktionsausbeuten proportional sind, liegen die Ergebnisse beider Methoden in der gleichen Größenordnung (Abb.4.12).

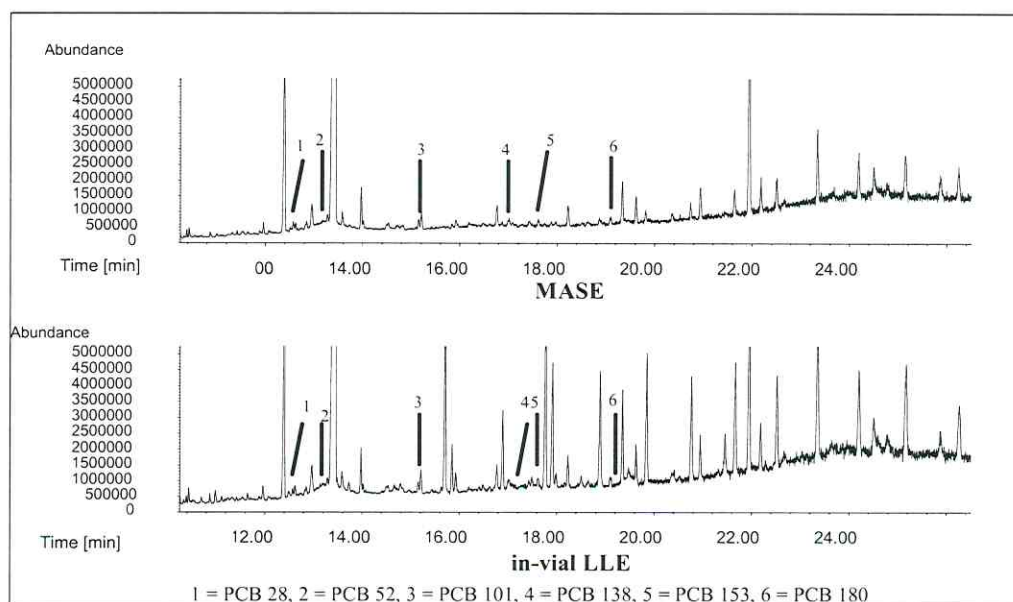


Abb. 4.11: Chromatogramme einer Sedimentprobe, mit MASE und in-vial LLE extrahiert, Extraktion: 45 °C, 750 UPM, 30 Minuten, 100 µl Injektionsvolumen, scan Modus

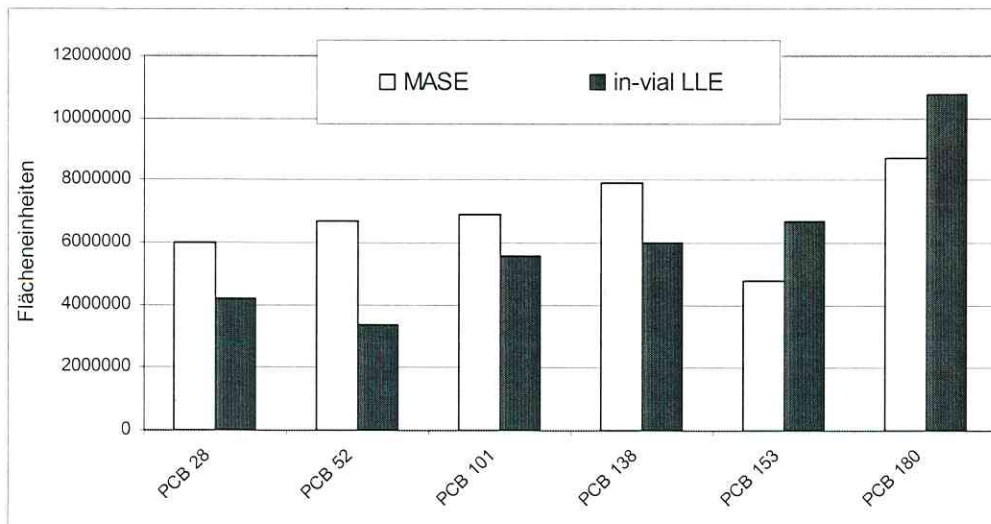


Abb. 4.12: Peakflächen der PCBs in der Sedimentprobe, mit MASE und mit in-vial LLE extrahiert.

Diese Applikation zeigt, dass die Membranextraktion eine geeignete Extraktionstechnik für die Bestimmung von PCBs auch aus Feststoffmatrizes nach vorheriger Überführung der Analyten in eine wässrige Lösung ist. Im Vergleich mit der in-vial LLE zeigen sich die einfachere Handhabbarkeit durch die Automatisierung der Methode und ein verringerter Eintrag von Matrixbestandteilen. Mit der apparativ einfacheren in-vial LLE gestaltet sich die Entnahme des organischen Extraktes schwierig, da eine leichte Bildung einer Emulsion erfolgt.

Die Anwendbarkeit der MASE auf Realproben wurde - wie in Kapitel 4.2.1.8 gezeigt - auch anhand der Flusswasser- Wein- und Saftproben bestätigt. Die Ergebnisse zur membranunterstützten Lösungsmittlextraktion der PCBs sind von Schellin und Popp (2003) publiziert.

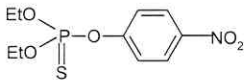
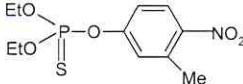
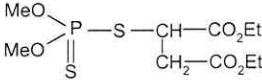
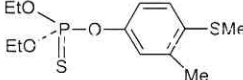
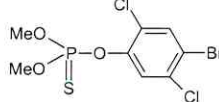
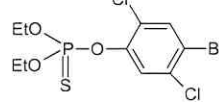
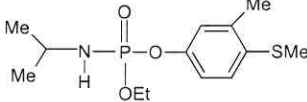
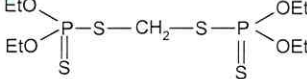
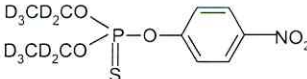
Die nachfolgenden Methodenentwicklungen sollen die Eignung der Kombination aus MASE-LVI-GC-MS für die Spurenbestimmung von Organophosphorpestiziden und polarer Analyten (Phenole) belegen.

4.2.2 Anwendung der MASE auf Organophosphorpestizide

Organophosphorpestizide (OPPs) wurden als so genannte Pestizide der zweiten Generation vor allem in den sechziger und siebziger Jahren eingesetzt. Sie sollten die organochlorierten Pestizide ersetzen, die vor allem wegen ihrer Persistenz mehr und mehr gemieden werden. Ein großer Vorteil der OPPs ist ihr schneller Abbau, der vor allem auf Hydrolyse und Oxidation beruht. Ein Nachteil der Organophosphorpestizide ist ihre extreme Warmblüttoxizität. Sie verursachen eine Inaktivierung des Enzyms Acetylcholinesterase und sind als Cholinesterasehemmer bekannt. Innerhalb der Europäischen Union (EU) ist die Entscheidung über die Zulassung einiger OPPs offen. In der Region Bitterfeld-Wolfen wurden viele Jahre lang die Pestizide Parathion-methyl und Dimethoat hergestellt. Im Jahre 1994 wurden 0,5 t/a dieser Pestizide in die Elbe eingeleitet. Die Produktionsstillegung erfolgte für Parathion-methyl im Jahre 1992 und für Dimethoat 1997. Im Jahre 1999 sind die Mengen auf 0,001 t/a zurückgegangen. Aus einem Untersuchungsbericht der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE ELBE, 2000), die sich zwischen 1994 und 1999 mit einer Vielzahl von organischen Spurenverunreinigungen in der Elbe und deren Hauptnebenflüssen beschäftigt hat, geht hervor, dass diese Organophosphorpestizide im Jahre 1996 noch im ng/L bis µg/L- Bereich nachgewiesen wurden. Die Europäische Union hat Grenzwerte von 0,1 µg/L je Einzelkomponente und 0,5 µg/L für die Summe aller Pestizide in Wasser etabliert. Um diese Maßstäbe zu erfüllen, werden verschiedene Probenvorbereitungstechniken mit sensitiven Analysengeräten kombiniert. Neben LLE und SPE wurde auch die SPME zur Bestimmung von OPPs in Wässern und in stark matrixhaltigen Lebensmitteln, wie Erdbeeren, Kirschen, Gurken und Wein eingesetzt (Beltran et al., 1998; Fernandez et al., 2001; Lambropoulou und Albanis, 2003). Die Bestimmungsgrenzen liegen im ppb- bis ppt-Bereich. Auch die SBSE eignet sich zur Bestimmung der OPPs. Durch das größere Volumen der Extraktionsphase werden Nachweisgrenzen im unteren ppt-Bereich erreicht (Mothes et al., 2003).

In diesem Teil der Arbeit sollte die Einsatzfähigkeit der MASE auf OPPs untersucht werden. Dafür wurde ein Gemisch aus 8 Organophosphorinsektiziden mit dieser Technik analysiert (Tabelle 4.8). Neben der Optimierung der Extraktionsparameter wird im Folgenden auf die Validierung und Anwendung der MASE zur Bestimmung dieser Kontaminanten eingegangen. Alle Untersuchungen wurden mit einem wässrigen Standard durchgeführt, der die OPPs in einer Konzentration von je 1 µg/L enthielt. Eine Kalibrierung wurde unter Zuhilfenahme eines internen Standards Parathion-(Diethyl-D10) ausgeführt, der dem wässrigen Standardgemisch vor der Extraktion zugegeben wurde.

Tab. 4.8: Die untersuchten OPPs mit log K_{ow}-Wert, Wasserlöslichkeit, SIM-Ionen und Strukturen.

OPP	log K _{ow}	H ₂ O Lösl. [mg/l]	SIM Ionen	Struktur
Parathion-methyl	2,94	50	263, 109, 125	
Fenitrothion	3,40	30	277, 125, 260	
Malathion	2,84	145	173, 125, 93	
Fenthion	4,09	55	278, 109, 125	
Bromophos	4,88	40	331, 125, 47	
Bromophos-ethyl	5,68	2	97, 359, 242	
Fenamiphos	3,23	700	303, 154, 288	
Ethion	5,09	1	231, 153, 97	
Parathion-(Diethyl-D10) interner Standard				

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.2.2.1 Einfluss von Salzzugabe und pH-Wert

In einem Vorversuch wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Cyclohexan bessere Ergebnisse als mit n-Heptan erzielt wurden. Da sich Cyclohexan als Extraktionsmittel für die polychlorierten Biphenyle als sehr geeignet erwiesen hatte, wurde es auch für die Extraktion der OPPs eingesetzt. Bei den ersten Extraktionsversuchen des wässrigen Standards lagen die relativen Standardabweichungen der Peakflächen bei sechs Wiederholungsmessungen zwischen 10% (Parathion-methyl) und 40% (Bromophos-ethyl) und damit sehr hoch. Bei Zugabe von 5 g NaCl zur wässrigen Probe verbesserten sich die relativen Standardabweichungen auf 4% (Malathion) bis 12% (Fenamiphos) (Ausnahme: Bromophos-ethyl: 22%). Somit war die Zugabe von Salz unbedingt erforderlich, um wiederholbare Ergebnisse zu erhalten. Weiterhin wurden durch die Salzzugabe höhere Extraktionsausbeuten (zwischen 44 und 95%) erzielt (Abb. 4.13).

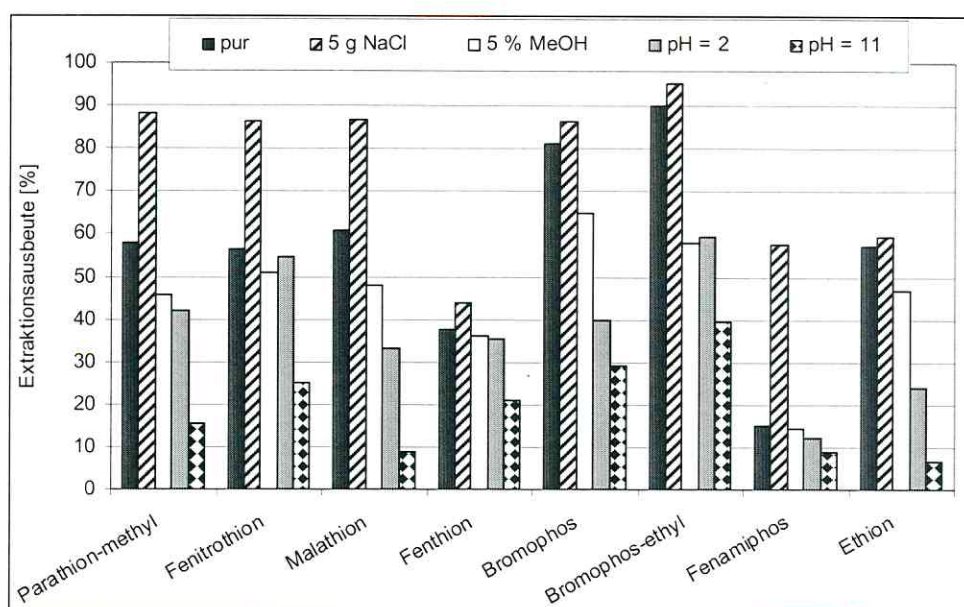


Abb. 4.13: Einfluss von NaCl, MeOH und pH-Wert auf die Extraktion der OPPs, Extraktion: 30 Minuten, 45 °C, 750 UPM, Injektionsvolumen: 100 µl, c=1 µg/L

Die Zunahme der Extraktionsausbeuten ist auf den Aussalzeffekt zurückzuführen, denn durch die Erhöhung der Ionenstärke werden von den Wassermolekülen bevorzugt Elektrolytionen solvatisiert und die Wasserlöslichkeit der OPPs wird gemindert. Den signifikantesten Einfluss hat der Aussalzeffekt auf die Extraktion der polaren OPPs mit einem kleinen $K_{o/w}$ -Wert

(Parathion-methyl, Fenitrothion, Malathion und Fenamiphos). Auch bei Verwendung anderer Extraktionstechniken macht sich der Aussalzeffekt bemerkbar, Lambropoulou et al. (2001) und Jinno et al. (1996) analysierten Organophosphorpestizide mit der HS-SPME und beobachteten eine Erhöhung der Extraktionsausbeute der polaren OPPs bei Salzzugabe zur wässrigen Phase. Mestres et al. (2000) analysierten OPPs mit direkter SPME und bemerkten eine Abnahme der Extraktionsausbeute bei der Anwesenheit von Salz. Dieser Effekt wird durch eine mögliche dünne Salzschrift um die SPME-Faser erklärt, die die Extraktion behindert. Weitere Untersuchungen mit der MASE zeigten, dass durch eine Reduzierung des pH-Wertes auf 2 keine Verbesserung der Extraktionsausbeute erzielt wurde, alkalische Bedingungen (pH-Wert 11) die Ausbeute sogar drastisch verminderte. Nach Pehkonen und Zhang (2002) ist die Hydrolyse neben der Oxidation einer der Hauptabbauwege der OPPs. Beispielsweise verläuft für Malathion die saure Hydrolyse recht langsam. Eine größere Rolle spielt die Hydrolyse unter alkalischen Bedingungen. Auch andere, lipophilere OPPs, wie Fenthion und Ethion werden unter alkalischen Bedingungen (ab einem pH-Wert von 9) hydrolysiert. Dies kann eine Erklärung für die starke Abnahme der Peakflächen der OPPs bei einem pH Wert von 11 sein. Die Zugabe von 5% Methanol zur Vermeidung eventueller Glaswandadsorption verbesserte die Extraktionsausbeute ebenfalls nicht. Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde bei allen weiteren Optimierungsschritten der neutralen Probe 5 g NaCl zugegeben.

4.2.2.2 Optimierung der Extraktionsbedingungen

Wie bei der Extraktion der PCBs wurden die Schüttelumdrehungen und die Extraktionszeit optimiert. Eine Extraktionstemperatur von 45 °C wurde festgelegt. Auch für die OPPs zeigte sich, dass die höchstmögliche Umdrehung von 750 UPM am günstigsten war, um hohe Extraktionsausbeuten zu erhalten. Der zeitliche Verlauf der Extraktionsausbeuten ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Zunächst ist ein starker Anstieg der Extraktionsausbeuten zu verzeichnen. Dieser Anstieg hat bei 50 Minuten sein Maximum, fällt bei 70 Minuten ab, um bei 90 Minuten wieder auf den 50 Minuten-Wert anzusteigen (Ausnahme: Bromophos-ethyl). Auch andere Autoren beschreiben solche „Überschwingeffekte“. Beispielsweise beobachteten Kolahgar et al. (2002) bei Einsatz der SBSE für die Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser eine Steigerung der Extraktionsausbeuten zwischen einer und drei Stunden Extraktionszeit. Zwischen 5 und 6 Stunden Extraktionszeit war eine Abnahme der Ausbeute und ein darauf folgenden Anstieg zu beobachten, der nach

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

21 Stunden die Werte von 3 Stunden wieder erreichte. Eine Erklärung kann die langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Phasen (der Glasoberfläche des Extraktionsgefäßes, der wässrigen Probe und dem Extraktionsmedium und im Falle der MASE der organischen Phase) sein. Für die Extraktion der OPPs resultierte eine Extraktionszeit von 50 Minuten in Extraktionsausbeuten zwischen 47 und 100% und wurde für weitere Untersuchungen gewählt.

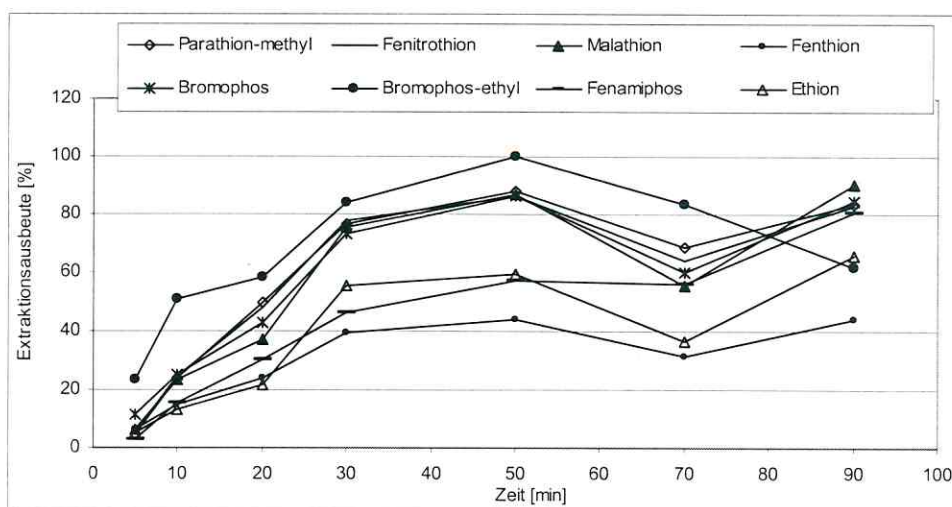


Abb. 4.14: Optimierung der Extraktionszeit, 5 g NaCl Zugabe, 45 °C, 750 UPM, Injektionsvolumen: 100 µl, c=1 µg/L

4.2.2.3 Einfluss von Huminsäure

Die Arbeiten zur Extraktion der PCBs hatten gezeigt, dass eine Huminsäure-Konzentration von 30 mg/L in der wässrigen Probe nur einen geringen Einfluss auf die Extraktionsausbeute hatte (Kap. 4.2.1.5). Für die Extraktion der OPPs wurde der Huminsäureeinfluss genauer untersucht, indem der Probe verschiedene Konzentrationen (1-150 mg/L) eines Natrium-Huminsäuresalzes zugegeben wurden. Die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Huminsäurekonzentration ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Es war zu erkennen, dass eine Konzentration bis zu 10 mg/L keinen Einfluss auf die Extraktionsausbeute hat. Eine Zugabe von 150 mg/L des Huminsäuresalzes führt zu einer Abnahme der Ausbeute zwischen 30 und 60%. Interaktionen zwischen den Analyten und der Huminsäure, wie zum Beispiel Adsorptionswechselwirkungen können Verursacher der verminderten Extraktionsausbeute sein. Auch bei Verwendung von SPME und SPE als Extraktionstechniken zeigt sich der

Einfluss von Huminsäure auf die Extraktion von OPPs in einer Reduzierung der Extraktionsausbeute (Ibanez et al., 1996; Valor et al., 1997; Lambropoulou et al., 2002). Aiken et al. (1985) verdeutlichen, dass Huminsäuren den dominanten Anteil des gelösten organischen Kohlenstoffes in Wässern ausmachen. Weiterhin fassen die Autoren Ergebnisse von verschiedenen Realwässern zusammen. Die Konzentrationen an Huminsäuren variieren sehr stark, liegen aber in der Regel nicht höher als 10 mg/L. Somit ist die MASE für die Bestimmung von OPPs in Realwasserproben mit geringem bis mittleren Huminsäuregehalt besonders gut geeignet. Bei hohen Huminsäuregehalten in den Proben muss mit anderen Quantifizierungsmethoden, wie der Standardaddition gearbeitet werden.

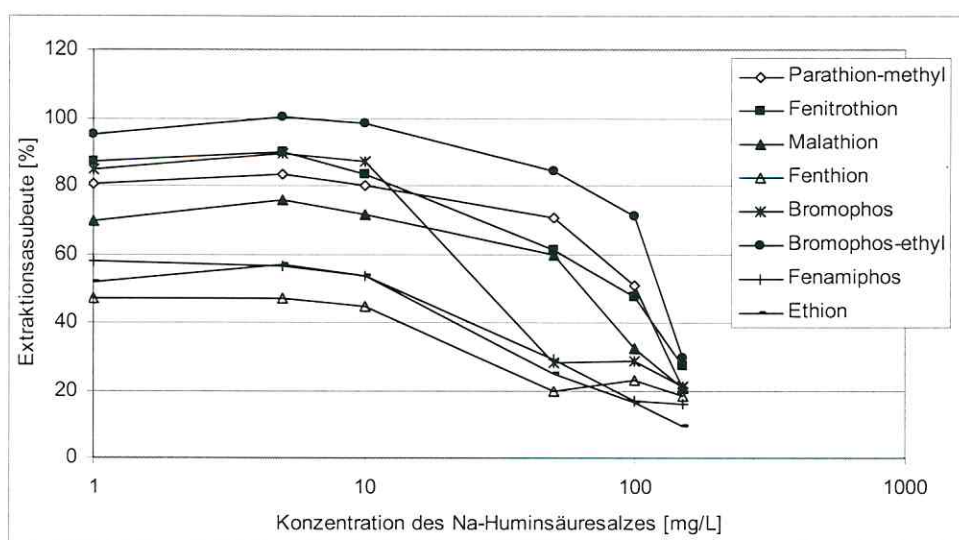


Abb. 4.15: Einfluss verschiedener Konzentrationen eines Na-Huminsäuresalzes, Extraktion: 50 Minuten, 45 °C, 750 UPM, 5g NaCl, 100 µl Injektionsvolumen, c=1 µg/L

4.2.2.4 Bestimmung von Präzision, Linearität und Nachweisgrenzen

Unter den optimierten Extraktionsbedingungen; 750 UPM, Zugabe von 5 g NaCl und 50 Minuten Extraktionszeit und bei einer Konzentration von 1 µg/L je OPP wurden die folgenden Leistungsparameter bestimmt. Das Injektionsvolumen lag bei 100 µl. Die Wiederholbarkeit, beschrieben durch die relative Standardabweichung der Peakflächen, lag bei Verwendung verschiedener Membranbeutel zwischen 4 und 12%, (Ausnahme Bromophos-ethyl: 22%). Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte analog zu denen der PCBs. Die Nachweisgrenzen liegen weit unter den geforderten Grenzwerten von 100 ng/L je Pestizid (siehe Tabelle 4.9). Die Ergebnisse für Nachweisgrenzen und Präzision befanden sich

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

in einer ähnlicher Größenordnung wie jene, die für die Organophosphorpestizide bei Einsatz der SPME erhalten wurden (Lampropoulou et al., 2001; 2002). Eine Kalibrierung wurde unter zu Hilfenahme des internen Standards Parathion-(Diethyl-D10) ausgeführt, der dem wässrigen Standardgemisch vor der Extraktion in einer Konzentration von 3 µg/L zugegeben wurde. Linearität war über den gesamten Kalibrierbereich gegeben.

Tab. 4.9: Leistungsparameter für die mit der MASE bestimmten OPPs (optimierte Bedingungen, 100µL Injektionsvolumen)

OPP	RSD[%] n = 3	NWG [ng/l]	Linearer Bereich [µg/l]	Geradengleichung	Korrelations- koeffizient
Parathion-methyl	6	11	0,011-70	$y = 0,0915x - 0,0229$	0,9997
Fenitrothion	4	15	0,015-70	$y = 0,0731x - 0,0157$	0,9945
Malathion	4	1	0,001-70	$y = 0,0671x - 0,0062$	0,9945
Fenthion	5	8	0,008-70	$y = 0,156x - 0,0243$	0,9938
Bromophos	9	7	0,007-70	$y = 0,1148x - 0,0178$	0,9954
Bromophos-ethyl	22	22	0,022-70	$y = 0,0959x + 0,0299$	0,9953
Fenamiphos	12	20	0,020-70	$y = 0,0684x - 0,0193$	0,9958
Ethion	10	23	0,023-70	$y = 0,0913x + 0,0086$	0,9983

4.2.2.5 Analyse von Realproben

Anlehnend an die Optimierung und Anwendung von MASE auf die PCBs wurden eine Weißweinprobe, eine Rotweinprobe und eine Apfelsaftprobe untersucht. In keiner der Proben wurden OPPs detektiert. Alle Proben wurden daher auf eine Konzentration von 0,5 µg/L je OPP aufgestockt. Die Extraktion erfolgte bei den optimierten Bedingungen (Zugabe von 5 g NaCl, 50 Minuten Extraktionszeit bei 45 °C und 750 UPM,). Das Injektionsvolumen betrug 100 µl. Die Ergebnisse (Durchschnitt aus 3 Messwerten) sind in Tabelle 4.10 dargestellt.

Tab. 4.10: Wiederfindungen der OPPs in aufgestockten Realproben

OPP	Aufgestockte Konzentration	Weißweinprobe		Rotweinprobe		Apfelsaftprobe	
	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	WDF[%]	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	WDF[%]	Konz. [$\mu\text{g/L}$]	WDF[%]
Parathion-methyl	0,50	0,56	113	0,52	104	0,60	119
Fenitrothion	0,50	0,56	111	0,53	105	0,58	116
Malathion	0,50	0,42	83	0,59	119	0,51	101
Fenthion	0,50	0,44	89	0,40	81	0,44	88
Bromophos	0,50	0,41	83	0,45	90	0,41	83
Bromophos-ethyl	0,50	0,59	118	0,42	84	0,39	78
Fenamiphos	0,50	0,46	93	0,56	111	0,62	124
Ethion	0,50	0,41	82	0,37	75	0,49	97

Die Wiederfindungen in den Wein- und Saftproben lagen zwischen 75 und 124%. Die Werte streuten etwas stärker als die Wiederfindungen der PCBs in diesen Matrices (Tab. 4.6). Das erklärt sich durch die höheren relativen Standardabweichungen der Peakflächen der OPPs. Die erhaltenen Extrakte sind sehr klar und frei von Farbstoffen und Partikeln. Die Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit der membranunterstützten Lösungsmittlextraktion für die Bestimmung von OPPs in Realproben. Die Anwendung der MASE zur Analytik der Organophosphorpestizide ist von Schellin et al. (2004) publiziert.

4.2.3 Anwendung der MASE auf Phenole und Chlorphenole

Der Einsatzbereich der MASE sollte im Folgenden auf polarere Verbindungen erweitert werden. Diese Verbindungen stellen aufgrund ihrer ungünstigen chromatographischen Eigenschaften, ihrer hohen Wasserlöslichkeit und Reaktivität eine Herausforderung für die Probenvorbereitung und die Gaschromatographie dar. Als Beispiel für polare Verbindungen wurde die Substanzklasse der Phenole und Chlorphenole ausgewählt. Phenolische Verbindungen werden aufgrund ihrer industriellen Verwendung häufig in Wässern gefunden. Diese Komponenten entstehen beispielsweise bei der Produktion von Plastik, Farbstoffen, Medikamenten, Pestiziden, Papier und in der petrochemischen Industrie. In der EPA Verordnung Nr. 625 ist die Analyse von Phenolen und Chlorphenolen mit einer flüssig-flüssig Extraktion beschrieben. Eine weitere oft angewandte Probenvorbereitungstechnik für die Bestimmung von Phenolen ist die SPE (Rodriguez et al., 2000). Neben Kohlenstoff- oder Silizium-basierten Sorbentien verwenden verschiedene Autoren neue Materialien, die unter anderem auf modifizierten Polymeren basieren (Bagheri et al., 2004; Fontanals et al., 2004). Bei der Analyse dieser Verbindungen mit GC-MS repräsentiert die Derivatisierung der Phenole eine weitere Möglichkeit für deren einfachere Bestimmung (Renberg et al., 1981; Kojima et al., 2004). Die Derivate besitzen eine geringere Polarität und Reaktivität und können somit besser extrahiert und chromatographisch analysiert werden. Allerdings stellt eine Derivatisierung einen zusätzlichen Probevorbereitungsschritt dar und oft werden toxische Reagenzien benötigt (beispielsweise Diazomethan). Auch neuere Extraktionsmethoden werden für die Bestimmung von Phenolen angewandt, wie beispielsweise die SPME, bei der polare Faserbeschichtungen (Polyacrylat) zum Einsatz kommen (Möder et al., 1997). Sánchez et al. (1997) verwendeten Silikonmembranen, um Phenole aus Erdöl zu extrahieren.

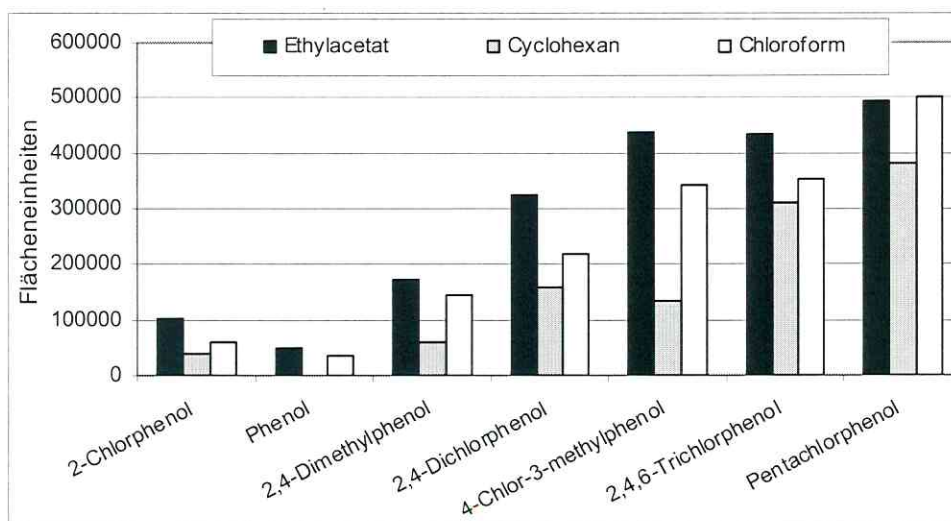
Um die Anwendbarkeit der MASE auf Phenole und Chlorphenole zu testen, wurden sieben dieser Verbindungen, darunter Phenol mit einem $\log K_{o/w}$ -Wert von 1,5 untersucht. Die Analyten sind mit den jeweils ausgewählten SIM Ionen, den $\log K_{o/w}$ und pKs Werten in Tabelle 4.11 dargestellt. Die Optimierungsversuche und die Bestimmung der Leistungsparameter erfolgten bei einer Konzentration von 6,7 µg/L je Analyt.

Tab. 4.11: Phenole mit ihren SIM-Ionen, log $K_{o/w}$ -Werten und pKs-Werten:

Verbindung	SIM Ionen	log $K_{o/w}$	pKs
2-Chlorphenol	128, 139	2,15	8,56
Phenol	94, 136	1,46	10
2,4-Dimethylphenol	107, 122	2,30	10,6
2,4-Dichlorphenol	162, 164	3,06	7,89
4-Chlor-3-methylphenol	107, 142	3,10	9,6
2,4,6-Trichlorphenol	196, 198	3,69	6,23
Pentachlorphenol	266, 268	5,12	4,7

4.2.3.1 Auswahl des Extraktionsmittels

Zunächst erfolgte die Auswahl eines geeigneten Extraktionsmittels. Wie schon in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben, muss für die Kopplung MASE-LVI-GC-MS ein Lösungsmittel als Akzeptorphase gewählt werden, dass die Anforderungen hinsichtlich Polarität, Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit erfüllt. Da es sich bei den Phenolen um relativ polare Analyten handelt, wurden neben Cyclohexan weiterhin Chloroform und Ethylacetat als Extraktionsmittel getestet (Abb. 4.16). Diese beiden Extraktionsmittel führten zu besseren Ergebnissen und mit Ethylacetat wurde im Folgenden weitergearbeitet.


 Abb. 4.16 Einsatz verschiedener Extraktionsmittel ($c = 6,7 \mu\text{g/L}$, Extraktion: 50 min, 45°C , 750 UPM, Injektionsvolumen: $100 \mu\text{l}$)

4.2.3.2 Einfluss von Salzzugabe und Absenkung des pH-Wertes

Nachdem sich in der vorangegangenen Methodenentwicklung eine deutliche Verbesserung der Extraktionsausbeute für die OPPs durch Nutzung des Aussalzeffektes ergab, wurden Salzzugabe und Einfluss des pH-Wertes auch für diese Analyten untersucht. Wie aufgrund der Polarität zu erwarten war, hatte die Zugabe von Salz für alle Analyten einen positiven Effekt (Abb. 4.17). Die Wassermoleküle solvatisieren die Salzionen stärker als die Analyten. Das führt zu deren schlechteren Löslichkeit in Wasser und somit besseren Löslichkeit in ein organisches Lösungsmittel. Die Absenkung des pH-Wertes auf 2 hatte für die meisten Komponenten keine signifikante Auswirkung. Allein bei Pentachlorphenol wird durch saure Bedingungen die Extraktionsausbeute wesentlich erhöht, was sich mit dem niedrigen pKs-Wert dieser Substanz (4,7) erklären lässt. Unter neutralen Bedingungen liegt Pentachlorphenol teilweise ionisiert und somit in einer nicht-extrahierbaren Form vor. Die Überführung in die neutrale Form durch Absenkung des pH-Wertes führt deswegen zu einer Erhöhung der Extraktionsausbeute. Eine Kombination von Salzzugabe und Absenkung des pH-Wertes verbessert die Ausbeute für alle Analyten (Ausnahme: Pentachlorphenol). Unter diesen Bedingungen liegen alle Phenole neutral und ausgesalzen vor. Solche starken positiven Effekte auf die Ausbeute bei Salzzugabe und aziden Bedingungen wurden auch bei Einsatz der SPME für Phenole und Chlorphenole beschrieben (Bucholz und Pawliszyn, 1994).

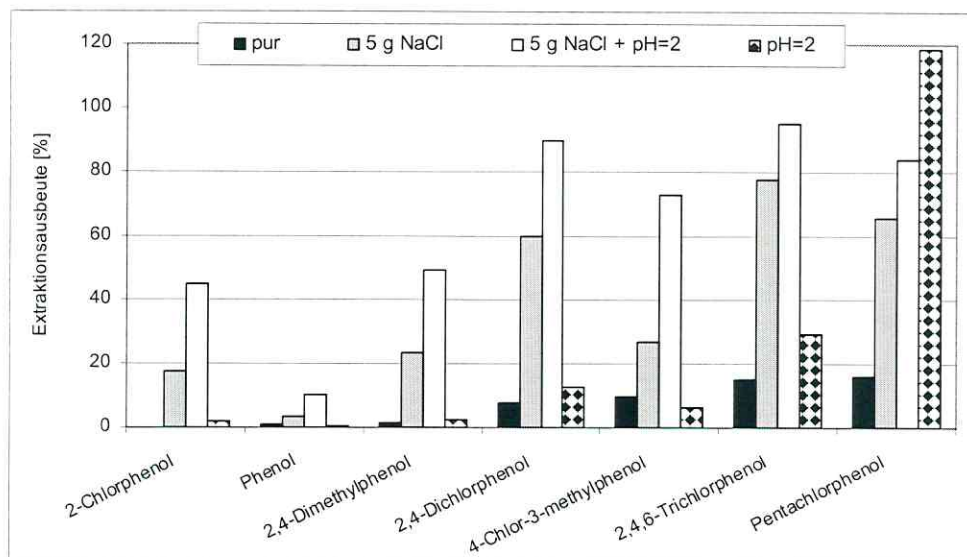


Abb. 4.17: Verschiedene Extraktionsbedingungen zur Extraktion phenolischer Verbindungen ($c = 6,7 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 50 min, 45°C , 750 UPM, Injektionsvolumen: $100 \mu\text{l}$)

Den Ergebnissen entsprechend wurden alle weiteren Untersuchungen bei Zugabe von 5 g NaCl und einem pH-Wert von 2 durchgeführt.

4.2.3.3 Optimierung der Extraktionszeit

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Extraktionszeit, bei einer festgelegten Extraktionstemperatur von 45 °C und einer höchstmöglichen Umdrehung von 750 UPM zeigte einen ähnlichen Kurvenverlauf, wie er bereits bei den Organophosphorpestiziden auftrat. Der zeitliche Extraktionsverlauf ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Zunächst ist wieder ein starker Anstieg der Extraktionsausbeuten zu verzeichnen, der für die meisten Komponenten bei 60 Minuten sein Maximum hat, nach 70 Minuten abfällt und sich schließlich nach 150 Minuten dem Maximum wieder annähert. Eine Extraktionszeit von 60 Minuten resultierte in Extraktionsausbeuten zwischen 11 und 98% (Tab. 4.12) und diese Zeit wurde für die weiteren Untersuchungen gewählt.

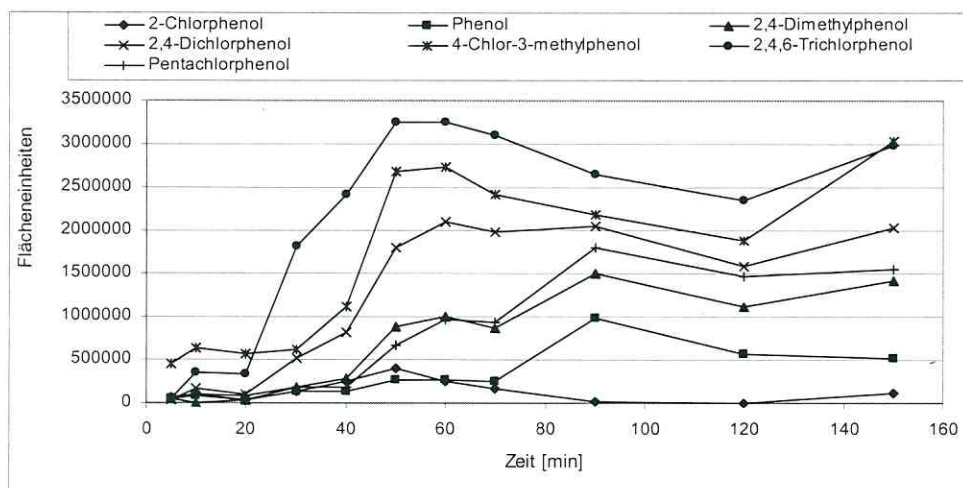


Abb. 4.18: Optimierung der Extraktionszeit (c = 6,7 µg/l, 5 g NaCl, pH=2, Extraktion: 45 °C, 750 UPM, 100 µl Injektionsvolumen)

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.2.3.4 Bestimmung von Präzision, Linearität und der Nachweisgrenzen und Vergleich mit anderen Techniken

Unter den optimierten Extraktionsbedingungen (Zugabe von 5 g NaCl, pH-Wert von 2, 60 Minuten Extraktionszeit) und mit einem Injektionsvolumen von 100 µl wurde die Methode hinsichtlich Wiederholbarkeit, Linearität und Nachweisgrenzen validiert. Die Konzentration des wässrigen Standards betrug 6,7 µg/L je Analyt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.12 dargestellt. Die Wiederholbarkeit der Messungen lag zwischen 6 und 18%. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte analog denen der PCBs und OPPs. Die Nachweisgrenzen liegen sowohl unter den Richtwerten der Weltgesundheitsorganisation (z.B. 9 µg/L für Pentachlorphenol) als auch unter denen von der EPA geforderten Grenzwerten (z.B. 1 µg/L für Pentachlorphenol) für Phenole in Trinkwasser. Eine externe Kalibrierung erfolgte durch die Aufnahme von sieben Konzentrationspunkten zwischen 0,17 µg/L und 13,4 µg/L.

Tab. 4.12: Leistungsparameter für die Bestimmung der Phenole und Chlorphenole mit der MASE (optimierte Bedingungen, 100 µL Injektionsvolumen)

Verbindung	RSD[%] n=4	WDF [%]	NWG [µg/l]	Geradengleichung	R ²
2-Chlorphenol	8,0	42,7	0,036	$y = 80074x + 30541$	0,9844
Phenol	18,3	10,7	0,049	$y = 14700x + 68895$	0,9866
2,4-Dimethylphenol	7,0	52,4	0,013	$y = 104985x + 86989$	0,9911
2,4-Dichlorphenol	6,4	98,4	0,015	$y = 332519x + 85423$	0,9944
4-Chlor-3-methylphenol	10,6	73,8	0,134	$y = 353561x + 188559$	0,9923
2,4,6-Trichlorphenol	11,5	95,7	0,009	$y = 505185x + 100272$	0,9921
Pentachlorphenol	12,7	95,4	0,595	$y = 207549x + 4034,8$	0,9774

Es fällt auf, dass trotz einer Wiederfindung von 74 bzw. 94% die Nachweisgrenzen für 4-Chlor-3-methylphenol und Pentachlorphenol recht hoch sind. Dies ist durch ungewöhnlich hohe Blindwerte zu den jeweiligen Retentionszeiten zu erklären. Die Validierungsergebnisse der MASE liegen in denselben Größenordnungen wie die anderer neuerer Extraktionsmethoden. Bei Anwendung von SPME war die Extraktionsausbeute noch geringer (beispielsweise 1% für Phenol und 3% für 2-Chlorphenol (Möder et al., 1997)). In einer anderen SPME Applikation wurden unter Verwendung einer Polyacrylat Faser mit einer Filmdicke von 85 µm Ausbeuten von 12% für Phenol und 3% für 2-Chlorphenol erzielt.

Dabei lagen die Nachweisgrenzen für diese Analyten zwischen 0,05 und 2,5 µg/L, bei einer relativen Standardabweichung von 5-27% (n=6) (Ribeiro et al., 2002). Hou und Mitarbeiter (2003) analysierten diese Phenole und Chlorphenole unter Zuhilfenahme einer weiteren Membrantechnik, der „Liquid Phase Micro Extraktion“ (LPME) und erhielten Nachweisgrenzen zwischen 0,6 und 3,2 µg/l und relative Standardabweichungen zwischen 3 und 10% (n=6). Knutsson et al. (1996) verwendeten die „Supported Liquid Membrane“-Extraktion (SLM) für die Bestimmung der Phenole in Wasser. Die Nachweisgrenzen lagen bei sehr guter Präzision (RSD kleiner 5%, n=5) bei 0,03 µg/L. Die EPA Methode Nr. 625 beinhaltet neben einer flüssig-flüssig Extraktion mit Dichlormethan verschiedene weitere Schritte, wie die Verdampfung des Lösungsmittels zur Aufkonzentrierung des Extraktes. Die Analyse erfolgt mit einem GC-MS System und die Nachweisgrenzen liegen zwischen 1,5 µg/L (Phenol) und 2,3 µg/L (Pentachlorphenol) und damit weit über denen mit der MASE erhaltenen Werten.

4.2.3.5 Analyse von Realproben

Phenolische Verbindungen kommen unter anderem im Bitterfelder Raum (Sachsen-Anhalt) vor, da in der ehemaligen DDR die Chemieindustrie an diesem Standort eine große Rolle gespielt hat. Vor allem Chlorphenole sind noch in großen Mengen in den Grundwasserproben zu finden. Mit der MASE sollten 2 Grundwasserproben auf die sieben untersuchten Phenole und Chlorphenole unter den optimierten Bedingungen analysiert werden. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl. Die Ergebnisse (Durchschnitt aus 3 Messwerten) sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Die Nummerierungen beziehen sich auf die Zuordnung der Substanzen in den Chromatogrammen in Abbildung 4.19 und 4.20, die einen wässrigen Standard und eine der Grundwasserproben (Bitterfelder Probe), jeweils im SIM-Modus aufgenommen, darstellen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 4.13: Ergebnisse der Realproben (Extraktion: 60 min, 45 °C, 750 UPM, 5 g NaCl Zugabe, pH=2)

Verbindung	Nr.	Bitterfeld			Antonie		
		Verdünnung	Konz. [µg/L]	RSD [%] n=3	Verdünnung	Konz. [µg/L]	RSD [%] n=3
2-Chlorphenol	1	1:10	79,7	17,0	-	-	-
Phenol	2	1:100	866,1	16,2	1:10	92,6	9,9
2,4-Dimethylphenol	3	1:100	304,0	2,6	1:50	127,4	13,5
2,4-Dichlorphenol	4	1:10	103,2	5,7	1:50	70,1	7,5
4-Chlor-3-methylphenol	5	1:10	113,9	4,2	1:10	88,2	12,9
2,4,6-Trichlorphenol	6	1:10	54,6	2,7	1:50	216,2	2,5
Pentachlorphenol	7	1:10	79,5	11,8	1:10	3,5	14,8

Es hat sich gezeigt, dass die Proben zwischen 1:10 und 1:100 verdünnt werden mussten, damit der Kalibrierbereich der MASE nicht überschritten wurde. In der „Antonienprobe“ (Grundwasser im Bereich der Grube Antonie) konnte die Substanz 2-Chlorphenol nicht nachgewiesen werden. Deshalb erfolgte die Zugabe dieser Substanz zu der Probe in einer Konzentration von 6,7 µg/L. Die Probe wurde erneut analysiert und eine Konzentration von 7,0 µg/L detektiert. Dies entspricht einer Abweichung von 7% und zeigt die Richtigkeit der Methode.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

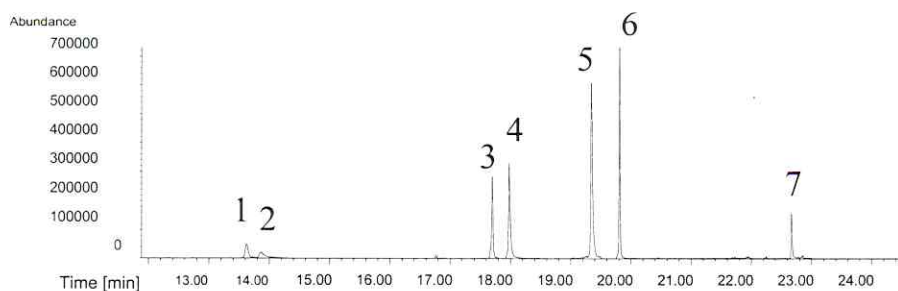


Abb. 4.19: Chromatogramm des Standards, $c = 6,7 \mu\text{g/l}$, SIM-Modus, Extraktion: 60 min, 45 °C, 750 UPM, 5 g NaCl Zugabe, pH=2, 100 μl Injektionsvolumen).

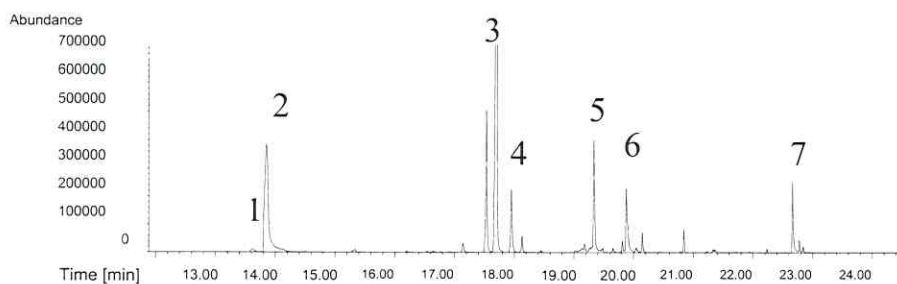


Abb. 4.20: Chromatogramm der Bitterfelder Probe, 1:10 verdünnt, SIM-Modus, Extraktion: 60 min, 45 °C, 750 UPM, 5 g NaCl Zugabe, pH=2, 100 μl Injektionsvolumen).

Diese Ergebnisse verdeutlichen die Eignung der MASE als Extraktionstechnik für die polaren Phenole und Chlorphenole. Die Nachweisgrenzen liegen unter den mit der EPA-Methode Nr. 625 erreichten Werten und unter den geforderten Richtwerten. Die MASE kann für reale Wasserproben eingesetzt werden. Die Richtigkeit der Ergebnisse wurde durch die Aufstockung der Antonienprobe mit einer in der Probe nicht vorhandenen Substanz bestätigt. Die Anwendung der MASE zur Phenolanalytik wurde von Schellin und Popp (2005) publiziert.

4.2.4 Vergleich der MASE mit der SBSE anhand brasilianischer Zuckerrohrsaftproben (Garapa)

In Zusammenarbeit mit Dr. Vania Zuin von der Universität São Carlos in Brasilien erfolgte eine Analyse von hochkomplexem brasilianischem Zuckerrohrsaft. Zuckerrohranbau ist einer der wichtigsten Zweige in der brasilianischen Landwirtschaft. Dabei spielt der Einsatz von Pestiziden eine erhebliche Rolle (Lanchote et al., 2000). Neben Alkohol und Zucker wird aus den Pflanzen Zuckerrohrsaft (Garapa) gewonnen, ein in tropischen Ländern beliebter Energietränk. Bisher wurden weder offizielle Methoden, um Zuckerrohrsaft auf Pestizide zu untersuchen, etabliert, noch gibt es Grenzwerte für diese Kontaminanten. In dieser Arbeit sollte Garapa-Saft auf einige organische Schadstoffe untersucht werden. Neben der SBSE, ausgeführt von Dr. Zuin in der Abteilung Organische Analytik des UFZ, sollte die MASE als Vergleichsmethode eingesetzt werden. Die ausgewählten Modellkomponenten setzen sich aus Triazinen, Organochlor- und Organophosphorverbindungen zusammen und sind mit ihren Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und den SIM-Ionen in Tabelle 4.14 dargestellt. Die Peaknummern beziehen sich auf die Chromatogramme in den Abbildung 4.22 und 4.23. Diese Komponenten repräsentieren einige der im brasilianischen Zuckerrohranbau eingesetzten Pestizide, sowie zwei Metabolite des Triazins Atrazin. Ein weiterer kritischer Aspekt in der brasilianischen Landwirtschaft ist das Niederbrennen der Zuckerrohrfelder, um die Ernte der Pflanzen zu vereinfachen. Neben dieser Verbrennung stellt weiterhin das Auspressen der Zuckerrohrstangen mit einer benzinbetriebenen Presse eine Quelle für polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) dar (Godoi et al., 2004). Benzo[a]pyren, eines der toxischsten PAK, wurde als Vertreter für diese Substanzklasse in die Modellkomponenten mit aufgenommen. Nach der Optimierung beider Methoden mit wässrigen Standards, die die Analyten in einer Konzentration von je 0,8 µg/L enthielten, erfolgte die Aufnahme je einer externen Kalibrierung in „matrix matched“ Standardlösungen, also in Proben, die die Analyten nicht enthalten, aber eine ähnliche Matrix wie die zu messenden Realproben haben. Dafür stand eine im Labor hergestellte Referenz-Garapaprobe (Embarapa) zur Verfügung. Weiterhin erfolgte die Anwendung beider Methoden auf sechs in Brasilien kommerziell erhaltenen Zuckerrohrsaftproben.

Tab. 4.14: Modellkomponenten mit ihren log K_{ow}-Werten und SIM-Ionen

Peak-nummer	Substanz	log K _{ow}	SIM Ionen
1	Atrazin-desisopropyl	1,15	158, 173
2	Atrazin-desethyl	1,51	172, 187
3	alpha-HCH	3,81	181, 219
4	HCB	5,73	284, 286
5	Dimethoat	0,78	87, 229
6	Simazin	2,18	186, 201
7	Atrazin	2,61	200, 215
8	β-HCH	3,78	181, 219
9	γ-HCH (Lindan)	3,72	181, 219
10	δ-HCH	4,14	181, 219
11	Parathion-methyl	2,86	109, 263
12	Alachlor	3,16	160, 188
13	Ametryn	2,98	212, 227
14	Fenitrothion	3,30	125, 277
15	Malathion	2,36	125, 173
16	Fenthion	4,84	125, 278
17	Ethion	5,07	231, 384
18	Benzo[a]pyren	5,97	207, 252

4.2.4.1 Optimierung der Extraktionsparameter für die MASE

In Anlehnung an die bisherigen Arbeiten wurden zunächst einige Extraktionsparameter mit Hilfe eines wässrigen Standards, der die Modellsubstanzen in einer Konzentration von je 0,8 µg/L enthielt, optimiert. Cyclohexan und Ethylacetat wurden als Extraktionsmittel für die MASE getestet, wobei auch die Zugabe von Salz zur wässrigen Probe untersucht wurde. Für die Mehrzahl der Analyten wurde ein positiver Aussalzeffekt beobachtet, und Cyclohexan kam für alle weiteren Untersuchungen zum Einsatz. Weiterhin wurde untersucht, welchen Einfluss die Abtrennung von Partikeln auf die Extraktionsausbeute hat. Dafür wurde die Referenz-Garaprobe mit den Modellanalyten aufgestockt und mit einem Glasfaserfilter

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

gefiltert. Die Extraktionsausbeuten der Analyten in einem wässrigen Standard, in der aufgestockten, ungefilterten Referenz-Garapaprobe und in der aufgestockten, gefilterten Referenz-Garapaprobe wurden in Abbildung 4.21 miteinander verglichen. Die beiden Metabolite des Atrazin konnten weder im wässrigen Standard noch in den Proben bestimmt werden. Für alle anderen Analyten lagen die Ausbeuten in den gefilterten Proben zwischen 13.6 und 103.1 % mit adäquater Präzision (2.6 - 18.4 %) (Tab. 4.15). In den ungefilterten Proben waren die Ausbeuten wesentlich geringer. Gründe dafür können sowohl in Interaktionen der Analyten mit der hohen Anzahl an Matrixbestandteilen des komplexen Saftes liegen, als auch in der Adsorption der Analyten an kleine Partikel, die in der Probe vorhanden sind. Eventuell ist durch den hohen Matrixanteil zusätzlich der Transport der Analyten durch die Membran erschwert. Es empfiehlt sich demzufolge, die Probe vor der Analyse zu filtern. Für lipophilere Verbindungen (Fenthion, Ethion, Benzo[a]pyren) waren die Ausbeuten sowohl in der gefilterten als auch in der ungefilterten Probe im Vergleich zum wässrigen Standard stark reduziert (Abb. 4.21). Eine Variation des pH-Wertes zwischen pH 3 und pH 9 zeigte keine wesentliche Veränderung im Vergleich zu dem ursprünglichen pH Wert der Probe von 5,5.

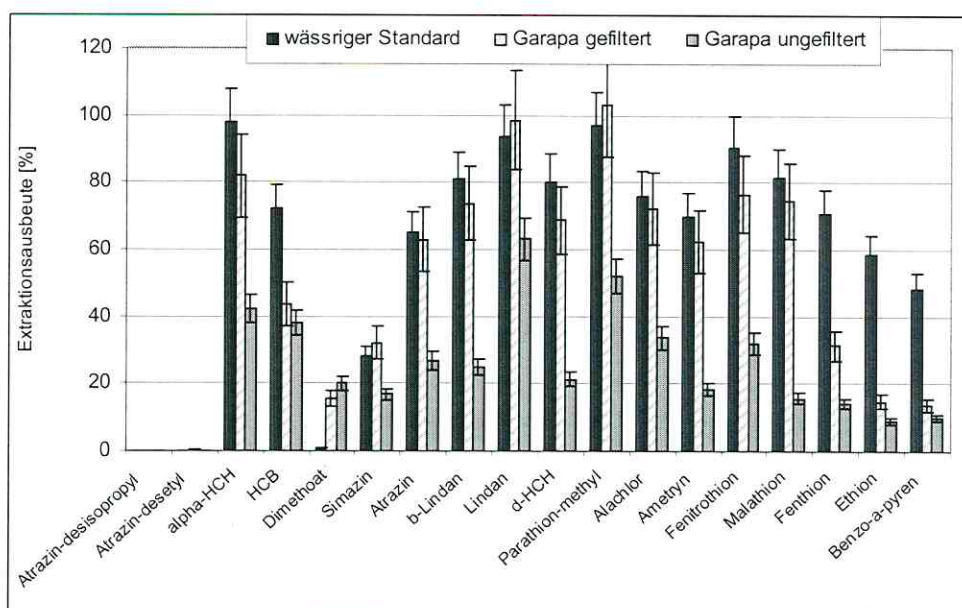


Abb. 4.21: Extraktionsausbeuten in einem wässrigen Standard, einer gefilterten und einer ungefilterten Garapaprobe unter Anwendung von MASE-LVI-GC-MS ($c=0,8 \mu\text{g/L}$ je Analyt, 5 g NaCl, Extraktion: 30 min, 45 °C, 750 UPM).

4.2.4.2 Methodenoptimierung für die SBSE

Die Twister wurden in 10 ml der Probe, die die Analyten in einer Konzentration von 0,8 µg/L enthielt, exponiert und anschließend thermisch desorbiert. Die Extraktionszeit und der Einfluss der Salzaddition zum wässrigen Standard wurden untersucht. Eine Extraktionsdauer von 3 Stunden unter intensivem Rühren (1000 UPM) der NaCl-gesättigten Probe ergaben optimale Ergebnisse. Die Extraktionsausbeuten der Analyten lagen mit 1,9 bis 55,3 % (RSD-Werte: 0,3 -19,2 %) unter denen der MASE und sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Allerdings konnten im Gegensatz zur MASE die beiden Atrazin-Metabolite mit einer Ausbeute von 0,2 bzw. 0,6% in der Saftmatrix detektiert werden. Es wurden ähnliche Matrixeffekte wie bei Anwendung der MASE, resultierend in einer geringeren Ausbeute der Analyten im Zuckerrohrsaft im Vergleich zum wässrigen Standard, gefunden. Auch für die SBSE ergab sich eine notwendige Filterung des Zuckerrohrsaftes.

4.2.4.3 Kalibrierung und Nachweisgrenzen

Die externe Kalibrierung erfolgte, indem der gefilterten unbelasteten Referenz-Garapaprobe sechs Konzentrationsstufen zwischen 0,05 und 2 µg/l zugegeben wurden. Im Fall der MASE wurden nach Zugabe von 5 g NaCl, einer 30 minütigen Extraktion bei 45 °C und 750 UPM 100 µl des Extraktes via LVI in das GC-MS System transferiert. Die Twister wurden nach einer dreistündigen Extraktion in salzgesättigter Lösung in das Thermodesorptionssystem überführt. In Tabelle 4.15 sind die Leistungsparameter der beiden Methoden miteinander verglichen. Die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden für die MASE und die SBSE lagen zwischen 0,941 und 0,999. Diese Werte sind akzeptabel, da berücksichtigt werden muss, dass die Kalibrierung in einer sehr komplexen Matrix erfolgte. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt und die Wiederholbarkeit der Messungen bei Einsatz je 3 verschiedene Twister oder Membranbeutel bestimmt. Die Nachweisgrenzen wurden durch das Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1 bestimmt. Für einen Großteil der Analyten wurden in der unbelasteten Referenz-Garapa-Probe Signale zu den jeweiligen Retentionszeiten der Analyten gefunden. In diesen Fällen wurden die Nachweisgrenzen entsprechend Kapitel 3.7 bestimmt; nach einer sechsfachen Extraktion der Referenz-Garapa-Probe wurden die Nachweisgrenzen aus der Summe des Mittelwertes der Blindwerte und der dreifachen Standardabweichung berechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 4.15: Extraktionsausbeuten (WDF), Präzisionen (n=3, c=0,8 µg/L), Nachweisgrenzen (NWG) und Korrelationskoeffizienten (R²) der Analyten für die SBSE und die MASE unter jeweils optimierten Bedingungen

Substanz	SBSE-TDS-GC-MS				MASE-LVI-GC-MS			
	WDF [%]	RSD [%]	NWG [µg/L]	R ²	WDF [%]	RSD [%]	NWG [µg/L]	R ²
Atrazin-desisopropyl	0,2	6,6	0,4	0,989	-	-	-	-
Atrazin-desethyl	0,6	2,4	0,1	0,994	-	-	-	-
alpha-HCH	40,9	3,6	0,008	0,997	81,8	15,5	0,01	0,992
HCB	3,6	11,2	0,02	0,987	43,7	2,6	0,02	0,966
Dimethoat	4,5	0,6	0,71	0,991	15,7	12,0	0,56	0,963
Simazin	10,3	5,3	0,01	0,991	32,0	17,0	0,01	0,988
Atrazin	24,0	4,8	0,005	0,998	63,0	13,4	0,01	0,942
β-HCH	20,9	0,5	0,01	0,972	73,8	16,7	0,02	0,965
γ-HCH (Lindan)	21,3	0,7	0,02	0,995	98,5	16,0	0,04	0,952
δ-HCH	29,7	1,4	0,03	0,996	68,7	17,1	0,01	0,970
Parathion-methyl	55,3	0,3	0,003	0,997	103,1	18,4	0,03	0,971
Alachlor	46,7	0,4	0,008	0,997	72,3	10,7	0,01	0,972
Ametryn	39,8	5,9	0,003	0,999	62,2	14,4	0,004	0,976
Fenitrothion	44,9	1,0	0,002	0,997	76,5	15,4	0,04	0,983
Malathion	51,4	6,9	0,01	0,997	74,4	5,8	0,02	0,941
Fenthion	18,1	2,7	0,007	0,992	31,2	6,7	0,06	0,992
Ethion	14,2	2,5	0,02	0,950	14,7	3,5	0,05	0,973
Benzo[a]pyren	1,9	19,2	0,04	0,949	13,6	4,2	0,06	0,978

Die Nachweisgrenzen, die mit der SBSE und der MASE in den Zuckerrohrsaftproben erhalten wurden, lagen zwischen 0.002 µg/L (Fenitrothion) und 0.71 µg/L (Dimethoat) für die SBSE und zwischen 0.004 µg/L (Ametryn) und 0.56 µg/L (Dimethoat) für die MASE. Im Gegensatz zur SBSE, bei der der gesamte Analytanteil, der sich auf dem Twister befindet, in das Analysensystem überführt wird, wird bei der MASE nur ein Aliquot von 100 µl in das GC-MS System injiziert. Das erklärt die guten Nachweisgrenzen der SBSE trotz der teilweise sehr niedrigen Extraktionsausbeuten. Generell zeigte die SBSE eine bessere Empfindlichkeit und

Präzision, während die MASE zu höheren Extraktionsausbeuten führte und sich außerdem durch Schnelligkeit und vollständige Automatisierung auszeichnete. In den Abbildungen 4.22 und 4.23 sind zwei repräsentative Chromatogramme der beiden Methoden gezeigt.

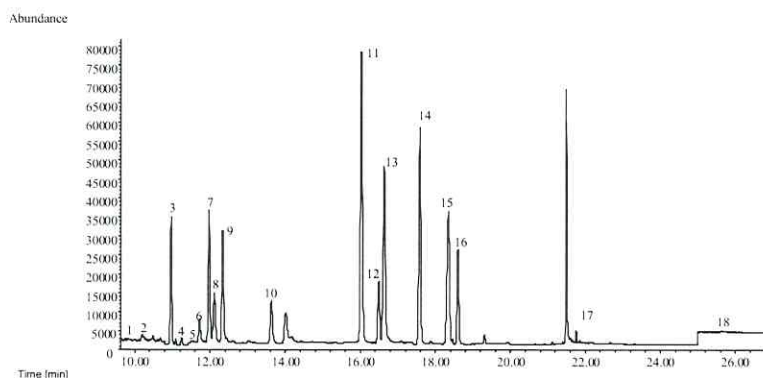


Abb. 4.22: SBSE-TDS-GC-MS Chromatogramm einer aufgestockten Zuckerrohrsaftprobe (0,8 µg/L), Peaknummern entsprechen denen in Tabelle 4.14.

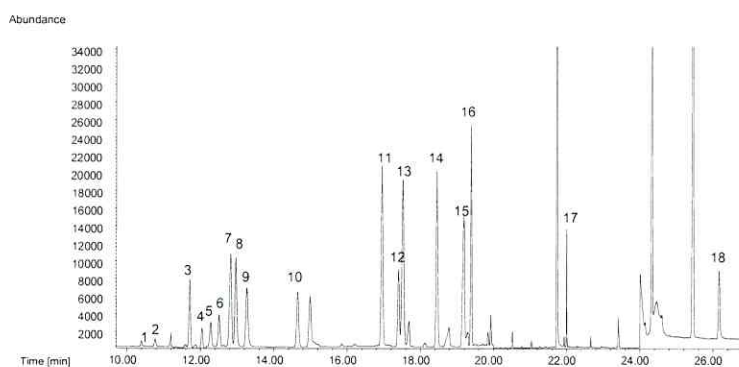


Abb. 4.23: MASE-LVI-GC-MS Chromatogramm einer aufgestockten Zuckerrohrsaftprobe (0,8 µg/L), Peaknummern entsprechen denen in Tabelle 4.14.

4.2.4.4 Analyse von brasilianischen Zuckerrohrsaftproben

Sechs Zuckerrohrsaftproben wurden in der Region São Carlos (im Südosten Brasiliens) bei verschiedenen Anbietern gekauft. Diese kommerziellen Proben wurden unter den jeweils optimierten Bedingungen mit SBSE-TDS-GC-MS und MASE-LVI-GC-MS analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 aufgeführt. Von den untersuchten Substanzen wurden Hexachlorbenzol, Triazine und Benzo[a]pyren nachgewiesen. Die Ergebnisse, die mit der

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

MASE und der SBSE erhalten wurden, stimmen zum Großteil überein. Die Standardabweichungen der Peakflächen (n=3) lagen für diese Analyten mit beiden Methoden zwischen 8 und 13%. Für die Saftproben Nummer 4 und 5 wurden die von der EU etablierten Grenzwerte für Pestizide (0.1 µg/L je Einzelsubstanz bzw. 0.5 µg/L für die Summe) für die Substanz HCB überschritten. Die in Brasilien legal eingesetzten Pestizide Atrazin, Simazin und Ametryn wurden mit beiden Verfahren gefunden. Atrazin-desethyl konnte in einer sehr niedrigen Konzentration in einer der Proben mit der SBSE detektiert werden. Ein besonders besorgniserregendes Resultat war, dass in vier der Proben das toxische PAK Benzo[a]pyren in Konzentrationen, die den Grenzwert (0,01 µg/L) 5-11 Mal überschritten, nachgewiesen wurde.

Tab. 4.16: Konzentrationen in den brasilianischen Zuckerrohrsaftproben unter Anwendung von SBSE-TDS-GC-MS und MASE-LVI-GC-MS

Probe	Konzentration (µg/L)											
	1		2		3		4		5		6	
Methode	SBSE	MASE	SBSE	MASE	SBSE	MASE	SBSE	MASE	SBSE	MASE	SBSE	MASE
Atrazin-desethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
HCB	0,047	0,057	0,02	0,05	0,042	0,042	0,043	0,15	0,031	0,131	0,028	0,052
Simazin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,026
Atrazin	-	-	-	-	-	-	-	-	0,019	0,017	0,014	0,011
Ametryn	-	-	-	-	-	-	0,016	0,020	0,004	-	0,006	0,010
Benzo[a]pyren	-	-	0,052	0,059	0,083	0,052	-	-	0,050	0,066	0,112	0,108

(-): < NWG

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass beide Methoden erfolgreich für die Bestimmung dieser organischen Substanzen in komplexen Proben eingesetzt werden können. Sie resultieren in zum Großteil gut übereinstimmenden Ergebnissen und zeigten die Kontamination der Zuckerrohrsaftproben mit gesundheitlich bedenklichen Chemikalien. Diese Ergebnisse mit einer detaillierten Beschreibung der SBSE-Methode werden in Kürze im Journal of Chromatography A erscheinen.

4.2.5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der membranunterstützten Lösungsmittlextraktion (MASE)

Es hat sich gezeigt, dass die membranunterstützte Lösungsmittlextraktion eine einfach anzuwendende, lösungsmittelsparende Technik ist. Der Zeit- und Arbeitsaufwand ist im Gegensatz zu anderen Probenvorbereitungsmethoden sehr gering, die benötigten Extraktionszeiten liegen bei maximal einer Stunde. Bei Verwendung der Membranbeutel existieren keine Probleme mit Memoryeffekten. Eine Reinigung der Membranbeutel in Cyclohexan sichert die Beseitigung von eventuellen Rückständen und erlaubt deren mehrmaligen Gebrauch. Die MASE kann für die Analyse eines breiten Polaritätsspektrum eingesetzt werden, sowohl für polychlorierte Biphenyle mit $\log K_{o/w}$ -Werten bis 8,3 (PCB 180) als auch für polarere Analyten wie Phenol mit einem $\log K_{o/w}$ -Wert von 1,5. Die Prozedur ist voll automatisierbar, das Befüllen der Membranbeutel, die Extraktion, die Entnahme des Extraktes und die Large-Volume-Injektion werden von dem MPS 2 Probengeber zuverlässig ausgeführt. Eine gute Empfindlichkeit wird zum einen durch Aufkonzentrierung der Analyten durch Überführung in ein kleines Lösungsmittelvolumen und zum anderen durch die Large-Volume-Injektion erreicht. Die Nachweisgrenzen, die mit der MASE erzielt wurden, lagen für alle Analyten unter den gesetzlich geforderten Werten. Die Wiederholbarkeit der Methode liegt im Allgemeinen unter einer Standardabweichung der Peakflächen von 20%. Die Präzision kann durch zu Hilfenahme eines internen Standards verbessert werden. In den ersten beiden Applikationen wurde ein interner Standard verwendet; für die PCBs das pentachlorierte Kongener PCB 118, und für die OPPs kam eine deuterierte Verbindung; das Parathion-(Diethyl-D10) zum Einsatz. Die Extraktion der Phenole wurde ohne Einsatz eines internen Standards durchgeführt.

Somit stellt die membranunterstützte Lösungsmittlextraktion durchaus eine Alternative zu der lösungsmittelintensiven, schwer automatisierbaren LLE und der SPE dar. Im Vergleich zur LLE sind SPE Techniken leichter zu automatisieren, bedürfen aber trotzdem einer nicht unwesentlichen Menge an Probe und organischen Lösungsmittel, die meist im 2-4 stelligen Milliliter-Bereich liegt (Castillo et al., 1997; Bagheri et al., 2003). Ein weiterer Vorteil der MASE gegenüber der SPE ist gute Matrixabtrennung. Bei der SPE können stark matrixbelastete Proben zu Problemen führen, da eine mögliche Überladung des Sorptionsmittels zu einem frühen Durchbruch der Zielanalyten führen kann (Westbom et al., 2004).

In den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen hat sich die MASE als sehr geeignet

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

für die Bestimmung von Analyten in komplexen Matrices wie Wein, Saft und Wasserproben erwiesen. Besonders gut zeigte sich der Ausschluss der Matrix an der Extraktion einer Rotweinprobe, bei der das Extrakt sehr klar und frei von Partikeln und Farbstoffe war. Für die untersuchten Proben trat keine Diskriminierung der Analyten auf und somit konnten die Kalibrierdaten des wässrigen Standards übertragen werden. Erst ab einer Konzentration von 10 mg/L eines Huminsäuresalzes zeigte sich am Beispiel der OPPs eine Abnahme der Ausbeute. Der Vergleich der MASE und der SBSE bezüglich einer hochkomplexen brasilianischen Zuckerrohrsaftprobe verdeutlichte die gute Anwendbarkeit beider Methoden. Die MASE war etwas unempfindlicher als die SBSE, zeichnete sich aber durch einen schnellen Ablauf der Extraktion und gute Extraktionsausbeuten aus. Mit beiden Methoden wurden die Modellanalyten in realem Zuckerrohrsaft in vergleichbaren Konzentrationen gefunden. Neben den hier vorgestellten Untersuchungen hat sich die MASE auch als leistungsstarke Extraktionstechnik für eine Vielzahl anderer organischer Verbindungen in komplexen Proben, wie Abwasser bewährt (Hauser et al., 2004).

Im Gegensatz zu anderen neuen Extraktionstechniken wie der völlig lösungsmittelfreien SPME erzielt die MASE höhere Extraktionsausbeuten und repräsentiert ein robusteres, kostengünstigeres System. Der SBSE ist sie hinsichtlich der Extraktion polarer Analyten überlegen, da sich das Extraktionsmedium PDMS aufgrund seiner chemischen Struktur vor allem für weniger polare Stoffe eignet, wohingegen die MASE durch Verwendung eines polaren Extraktionsmittels (Ethylacetat) auch für diese Komponenten effektiv ist.

4.3 Miniaturisierte membranunterstützte Lösungsmittelextraktion (mini-MASE)

4.3.1 Anwendung der mini-MASE auf PCBs

Es sollte im Folgenden untersucht werden, welchen Einfluss die Dimensionen der Membranbeutel und das Lösungsmittelvolumen auf den Extraktionsprozess haben. Dafür sollten die Membranbeutel sowohl mit weniger Lösungsmittel befüllt, als auch verkleinert (miniaturisiert) werden. Ein weiteres Ziel der nächsten Untersuchungen war es, zu testen, ob durch eine Modifikation der Membranbeutel die Large-Volume-Injektion durch eine konventionelle heiße split/splitlos Injektion ersetzt werden kann. Da bei der heißen split/splitlos Injektion nur ca. 1 µl injiziert werden kann, müsste, um empfindliche Ergebnisse zu erhalten, eine höhere Anreicherung der Analyten in der Akzeptorphase erreicht werden. Die ersten Untersuchungen wurden anhand der PCBs durchgeführt, da sich diese Komponenten gut als Modellsubstanzen eignen und die Ergebnisse mit den schon erhaltenen Werten (Kapitel 4.2.1) verglichen werden konnten. Als Extraktionsbedingungen wurden die in Kapitel 4.2.1 optimierten Werte (Extraktion bei 45 °C, 750 UPM, 30 Minuten Extraktionszeit) gewählt. Alle Untersuchungen wurden bei einer Konzentration von 1 µg/L je PCB durchgeführt.

4.3.1.1 Dimensionen und Füllvolumina der Membranbeutel

Um die Frage zu klären, welche Rolle das Volumen der Extraktionsphase für die Gleichgewichtseinstellung spielt, wurden die bisher in allen Applikationen eingesetzten 4 cm langen Membranbeutel sowohl mit einem Lösungsmittelvolumen von 800 µl als auch mit 400 µl befüllt. Von beiden Extrakten wurden jeweils 100 µl via LVI in das GC-MS System injiziert. Bei Verwendung des halben Lösungsmittelvolumens erhält man für alle Analyten 2 bis 2,5-mal höhere Peakflächen (Abb. 4.24).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

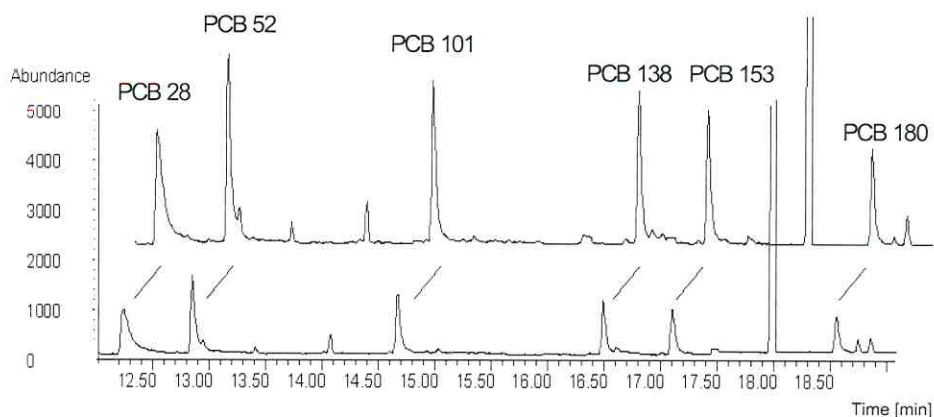


Abb. 4.24 Oberes Chromatogramm: Membranbeutel mit 400 µl Cyclohexan befüllt, Unteres Chromatogramm: Membranbeutel mit 800 µl Cyclohexan befüllt, je 100 µl injiziert, $c=1\mu\text{g/L}$ je PCB

Weiterhin wurden zwei verschiedene Membranbeutelängen miteinander verglichen. Dafür wurden die 4 cm langen Beutel und um einen Zentimeter gekürzte 3 cm lange Beutel je mit 400 µl Lösungsmittel befüllt. Nach der Extraktion wurden jeweils 100 µl in das GC-MS System injiziert. Beide Untersuchungen führten zu den gleichen Peakflächen; das Volumen des Membranbeutels spielt demzufolge nur eine untergeordnete Rolle bei der Extraktion. In den Chromatogrammen ist eine Abnahme der Störpeaks bei Verwendung der kleineren Membranbeutel zu erkennen, was zeigt, dass bei diesen Beuteln eine geringere Menge an koelutierenden Substanzen aus den Membranbeuteln gelöst wird. Da außerdem bei den 4 cm langen, halb befüllten Membranbeuteln eine größere Gasphase oberhalb des Extraktionsmittels besteht, ist die Verwendung der gekürzten Beutel vorteilig.

Die Membranbeutel wurden noch weiter auf eine Länge von 2 cm verkleinert und mit einem Volumen von 100 µl Cyclohexan befüllt. Von dem organischen Extrakt sollte 1 µl in einen heißen split/splitlos Injektor im splitlosen Modus injiziert werden. Mit dem bisher verwendeten GC-MS System konnte nicht gearbeitet werden, da es mit dem PTV-Injektor verbunden ist. Für den PTV-Injektor ist eine heiße Injektion nicht vorgesehen, da das Volumen der Liner sehr gering ist (ca. 115 µl) und somit keine genügende Kapazität für den entstehenden Dampf besitzt. Als Analysensystem wurde deshalb ein Gaschromatograph mit einem Elektroneneinfangdetektor verwendet, der mit einem konventionellen split/splitlos Injektor mit einem Linervolumen von 1 ml versehen war. Hinsichtlich der Empfindlichkeit ist der ECD mit dem MS (bei Anwendung des SIM-Modus) für die PCBs vergleichbar (Teske, 1999). Die Ergebnisse, die mit den 2 cm langen Membranbeuteln und dem

Lösungsmittelvolumen von 100 µl erhalten wurden, wurden mit der originalen MASE-Version (4 cm lange, mit 800 µl befüllte Beutel) und den 3 cm langen, mit 400 µl befüllten Membranbeuteln verglichen. Für Untersuchungen zum Einfluss der Dimensionen der Membranbeutel wurden zusätzlich die originalen 4 cm langen Membranbeutel mit 100 µl und 400 µl des Lösungsmittels befüllt. Die Extraktionen erfolgten unter den gleichen Bedingungen (45 °C, 750 UPM, 30 Minuten Extraktionszeit) und 1 µl des jeweils erhaltenen Extraktes wurde im splitlosen Modus in das GC-ECD System injiziert. Die Ergebnisse in Abbildung 4.25 zeigen bei Verwendung des geringsten Füllvolumens (100 µl) im Vergleich zur originalen MASE (800 µl) ca. 8-mal höhere Peakflächen und im Vergleich zu dem Füllvolumen von 400 µl ca. 4-mal höhere Peakflächen. Dies verdeutlicht, dass die höchste Anreicherung der Analyten mit dem kleinsten Lösungsmittelvolumen erreicht wird, was bei der Injektion von 1 µl des jeweiligen Extraktes in einer besseren Empfindlichkeit resultiert. Außerdem wird nochmals der geringe Einfluss des Membranbeutelvolumens auf den Extraktionsprozess gezeigt.

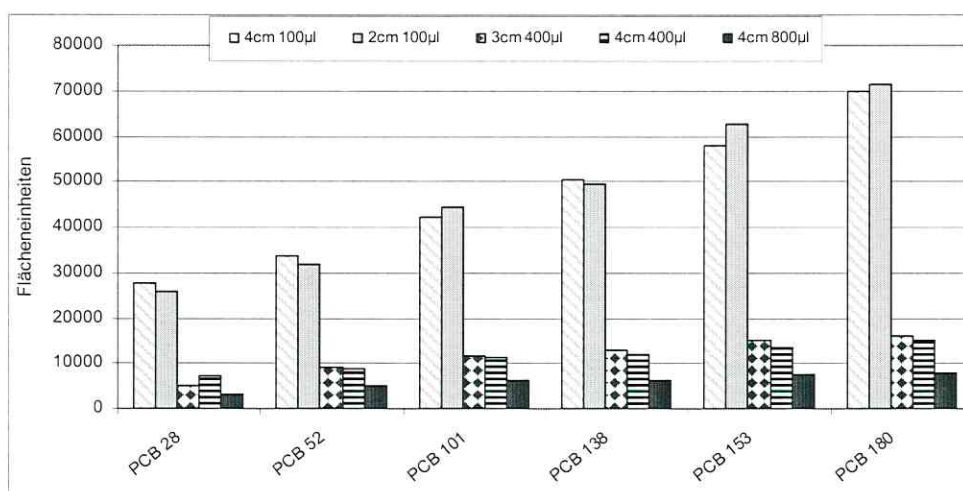


Abb. 4.25: Verschiedene Membranbeutelängen (2 cm bis 4 cm) und jeweils verschiedene Füllvolumina (100µl bis 800 µl), 1µl splitlose Injektion, Analysensystem: GC-ECD, c=1µg/L je PCB

Im nächsten Schritt wurden die Extraktionsausbeuten für die jeweiligen drei Lösungsmittelvolumina bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

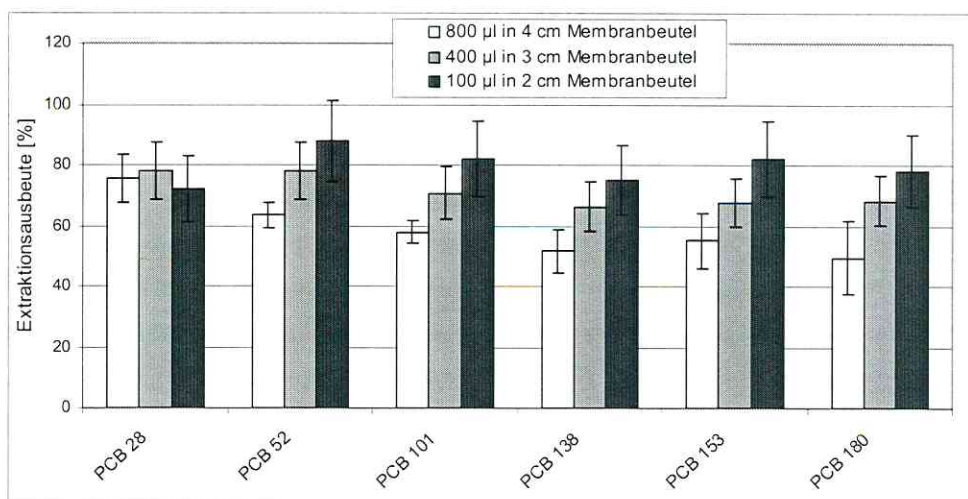


Abb. 4.26: Bestimmung der Extraktionsausbeuten der PCBs für die verschiedenen Membranlängen und die jeweils verschiedenen Füllvolumina, 1 µl splitlose Injektion, Analysensystem: GC-ECD, $c=1\mu\text{g/L}$

Die Extraktionsausbeuten für das Lösungsmittelvolumen von 800 µl stimmten annähernd mit denen in vorhergehenden Applikationen bestimmten Ausbeuten überein und lagen zwischen 50 und knapp 80%. Bei Verwendung kleinerer Volumina (400 bzw. 100 µl) sind nach 30 Minuten etwas höhere Extraktionsausbeuten, besonders für die höherchlorierten PCBs, zu verzeichnen (ca. 70-80%). Dies deutet darauf hin, dass der zeitliche Verlauf der Gleichgewichtseinstellung vor allem für die höhermolekularen Komponenten bei kleineren Volumina etwas schneller ist. Da kleinere Volumina als 100 µl nicht mehr reproduzierbar aus den Membranbeuteln zu entnehmen waren, wurde in den weiteren Untersuchungen ein Lösungsmittelvolumen von 100 µl eingesetzt. Da außerdem der geringste Dampfraum über dem Extrakt bei Verwendung der 2 cm langen Beutel vorlag und die 100 µl Lösungsmittel aus diesen Beuteln am einfachsten entnommen werden konnten, kamen im Folgenden diese Membranbeutel zum Einsatz. Die verkürzten Membranen werden in den folgenden Teilen der Arbeit als miniaturisierte Membranen oder einfach als mini-MASE bezeichnet.

4.3.1.2 Modifizierung der kleinen Membranbeutel

Zwei verschiedene Membranmodule, ein spitzer und ein gerader, flacher Membranbeutel (Abb. 4.27) wurden mit 100 µl Extraktionsmittel gefüllt und deren Extraktionseffizienz verglichen. Da beide Modifikationen zu den gleichen Ergebnissen führten, die flachen Membranen aber leichter zu verschweißen sind, kamen diese zum Einsatz.

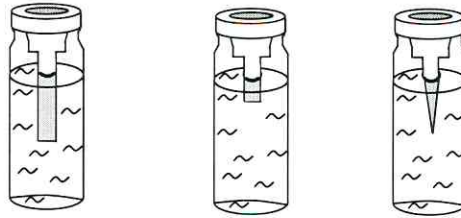


Abb. 4.27 Verschiedene Membranmodule; links: original MASE; mittig: flache Membran, rechts: spitze Membran

4.3.1.3 Optimierung des Extraktionsmittels

Bei Verwendung einer splitlosen Injektion an Stelle der Large-Volume-Injektion ist man nicht mehr so stark an die Flüchtigkeit des Lösungsmittels gebunden. Allerdings sollte bei Verwendung eines ECDs auf den Einsatz von Lösungsmitteln mit elektronegativen Heteroatomen verzichtet werden, da sonst Detektionsprobleme auftreten. Für die Extraktion der PCBs wurden neben dem bewährten Lösungsmittel Cyclohexan noch n-Hexan und n-Heptan als Extraktionsmittel getestet (Abb. 4.28). n-Heptan führt zu den größten Peakflächen, dieses Lösungsmittel wurde für die nachfolgenden Untersuchungen eingesetzt.

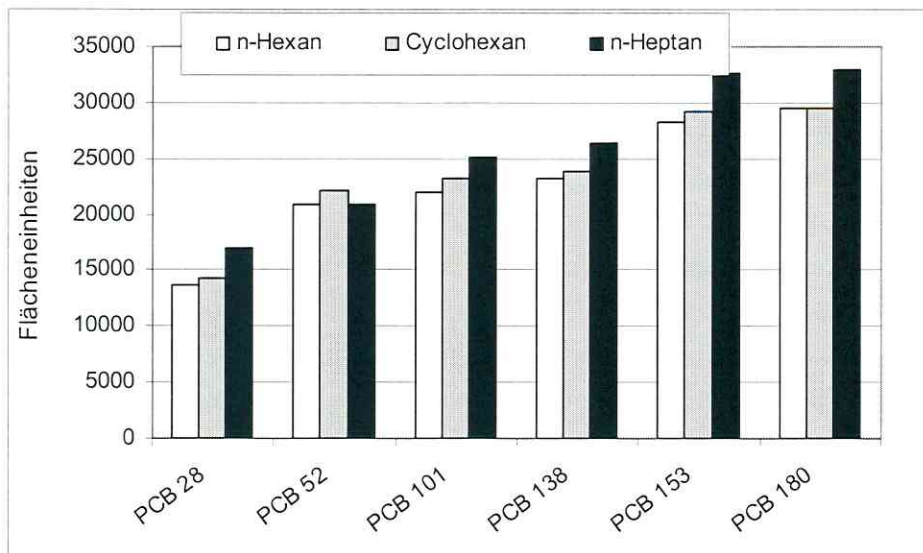


Abb. 4.28: Vergleich verschiedener Extraktionsmittel für die mini-MASE, $c=1\mu\text{g/L}$ je PCB

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.3.1.4 Bestimmung der Leistungsparameter

In Tabelle 4.17 sind die Leistungsparameter zusammengefasst, die mit den 2 cm langen, mit 100 µl gefüllten Membranbeuteln bestimmt wurden.

Tab. 4.17: Leistungsparameter für die mit der miniaturisierten MASE bestimmten PCBs (optimierte Bedingungen, splitlose Injektion von 1 µl)

Analyt	RSD [%] n=6	WDF [%]	NWG [ng/L]	Geradengleichung	R ²
PCB 28	11,5	72	20	$y = 40719x + 3606,9$	0,9915
PCB 52	6,9	88	20	$y = 52894x + 5143,8$	0,9901
PCB 101	5,5	82	20	$y = 55482x + 1933,2$	0,9915
PCB 138	3,1	75	20	$y = 60759x + 1329,8$	0,9968
PCB 153	6,0	82	20	$y = 73634x + 3262,3$	0,9944
PCB 180	2,7	78	20	$y = 87520x + 874,23$	0,9996

Das Extraktionsmittel war n-Heptan, die Extraktion wurde in Anlehnung an die optimierten Parameter für die Bestimmung der PCBs mit der MASE (Kap. 4.2.1.6) bei 45 °C, 750 UPM durchgeführt und eine Extraktionszeit von 30 Minuten gewählt. Die Kalibrierung erfolgte über zwei Größenordnungen zwischen 0,02 µg/L bis 2 µg/l (7 Konzentrationspunkte). Auch ohne Verwendung eines internen Standards wurden gute Präzisionen (RSD-Werte 3-12%, n=6) und zufrieden stellende Korrelationskoeffizienten (R²: 0,9901-0,9996) erzielt. Die Extraktionsausbeuten lagen im Vergleich zu der originalen MASE etwas höher (72-88%). Bei einem Injektionsvolumen von 1 µl wurden Nachweisgrenzen von 20 ng/L erhalten. Die Nachweisgrenzen der originalen MASE lagen bei einem Injektionsvolumen von 100 µl zwischen 4 und 27 ng/L. Alle Untersuchungen wurden sowohl für die MASE als auch für die mini-MASE bei einer Konzentration von 1 µg/L je PCB durchgeführt. Wenn man eine durchschnittliche Wiederfindung von 60% annimmt, werden bei der originalen MASE und einem Injektionsvolumen von 100 µl 1,1 ng des Analyten auf die Säule transferiert, bei der miniaturisierten MASE und der Injektion von 1 µl sind das 0,1 ng je Analyt. Dabei wird vom vollständigen Transfer des Analyten in das Analysensystem ausgegangen. Das wird vor allem bei der Large-Volume-Injektion nicht der Fall sein, da ein geringer Teil des Analyten während der Injektion mit dem Lösungsmittel durch den Splitausgang ausgetragen werden kann. Außerdem tritt bei der Injektion großer Volumina ein höheres Grundrauschen in den

Chromatogrammen auf, was sich in der Bestimmung der Nachweisgrenzen nachteilig auswirkt. Bei Einsatz eines MSD im SIM-Modus und eines GC-ECD wird ein ähnliches Nachweisvermögen erwartet, jedoch nimmt die Empfindlichkeit des ECD mit dem Chlorierungsgrad der Analyten zu. Deshalb kann der ECD für die tri-bis heptachlorierten PCBs der sensitivere Detektor sein. Diese Gesichtspunkte erklären die vergleichbaren Nachweisgrenzen. Somit sind beide Versionen der MASE, die originale mit 4 cm langen Membranbeuteln, einem Füllvolumen von 800 µl in Kombination mit der Large-Volume-Injektion und die miniaturisierte Variante, mit 2 cm langen Membranbeuteln, einem Volumen von 100 µl und einer splitlosen Injektion von 1 µl zur empfindlichen Bestimmung von PCBs geeignet.

4.3.2 Anwendung der mini-MASE auf VOCs

In den bisherigen Arbeiten wurde gezeigt, dass die MASE für die Extraktion organischer Komponenten in einem weiten Polaritätsbereich geeignet ist. Die miniaturisierten Membranbeutel eröffnen nun die Möglichkeit, mit der konventionellen split/splitlos Technik zu arbeiten und auch flüchtige Substanzen (VOCs) detektieren zu können. Häufig angewendete Methoden zur Bestimmung von VOCs sind unter anderem die Headspace-Extraktion, die SPME und die Purge-and-Trap (PAT) Technik. In dieser Applikation sollte die neue miniaturisierte MASE für die Extraktion sieben chlorierter Verbindungen mit Siedepunkten zwischen 61 °C (Chloroform) und 147 °C (1,1,2,2-Tetrachlorethan) eingesetzt werden (Tab. 4.18). Die Optimierungsversuche und die Bestimmung der Leistungsparameter erfolgten bei einer Konzentration von 10 µg/L je VOC.

Tab. 4.18: VOCs mit ihren log $K_{o/w}$ -Werten, Siedepunkten (K_p) und SIM-Ionen.

Verbindung	log $K_{o/w}$	K_p [°C]	SIM-Ionen (HS-Analyse)
Chloroform	1,97	61	83, 85, 47
1,1,1-Trichlorethan	2,49	74	-
Trichlorethen	2,42	87	130, 132, 95
1,1,2-Trichlorethan	1,89	114	-
Tetrachlorethen	3,40	121	166, 164, 129
1,1,1,2-Tetrachlorethan	2,93	131	-
1,1,2,2-Tetrachlorethan	2,39	147	-

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.3.2.1 Auswahl des Extraktionsmittels

Für die Extraktion der VOCs wurden die Lösungsmittel n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan und Cyclopentan getestet (Abb. 4.29). Von dem Einsatz von Lösungsmitteln mit elektronegativen Heteroatomen, wie Ethylacetat, wurde bei der Optimierung abgesehen.

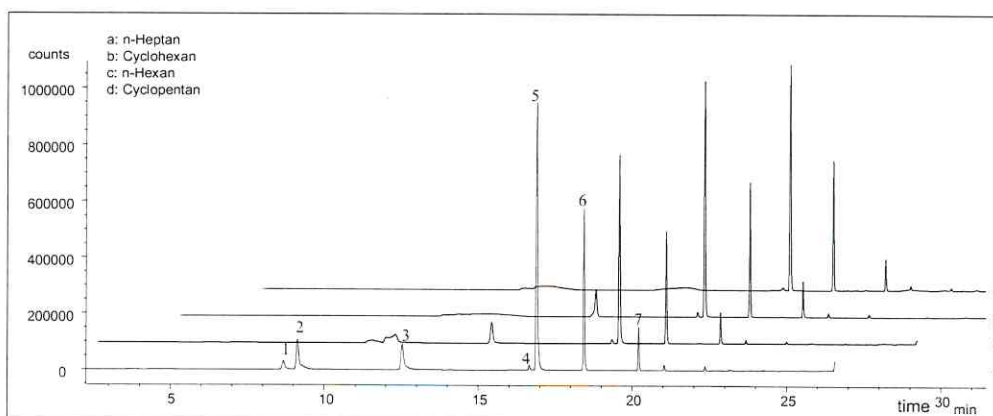


Abb. 4.29: Chromatogramme bei Einsatz verschiedener Extraktionsmittel, Extraktion: 30 Minuten, 35 °C, 750 UPM, 1 µl Injektionsvolumen, c=10µg/L je VOC
1: Chloroform, 2: 1,1,1-Trichlorethan, 3: Trichlorethen, 4: 1,1,2-Trichlorethan, 5: Tetrachlorethen, 6: 1,1,1,2-Tetrachlorethan, 7: 1,1,2,2-Tetrachlorethan

In Abbildung 4.29 ist zu erkennen, dass wenn der Siedepunkt des Lösungsmittels höher ist als der Siedepunkt der Analyten, diese in den Chromatogrammen nur als unscharfe Peaks zu erkennen sind. Dies betrifft die Analyten Chloroform und 1,1,1-Trichlorethan (Retentionszeit ca. 9 min) bei Verwendung von n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan. Für die Komponenten mit Siedepunkten ab 87 °C (ab Trichlorethen) ist kein nennenswerter Unterschied in den Peakflächen zu verzeichnen. Cyclopentan mit seinem Siedepunkt von 50 °C erwies sich als am besten geeignetes Lösungsmittel und wurde für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt.

4.3.2.2 Optimierung des Extraktionsvolumens

Bei Anwendung der mini-MASE für die Extraktion der PCBs hat sich gezeigt, dass nach 30 Minuten Extraktionszeit eine Ausbeute von ca. 70-80% erreicht wurde (Kap. 4.3.1.1). Für die VOCs, besonders für die weniger lipophilen Analyten (1,1,2-Trichlorethan und Chloroform) werden geringere Ausbeuten erwartet. Entsprechend des Nernst'schen Verteilungssatzes wird bei Verwendung eines höheren Volumens an Extraktionsmittel eine höhere Ausbeute erwartet. Allerdings ist die Konzentration der Analyten in der organischen Phase bei Verwendung eines kleineren Volumens höher. Selbst wenn bei einem

Extraktionsmittelvolumen von 800 µl eine 100%ige Ausbeute erreicht werden würde, könnte die Konzentration in dem kleineren Volumen trotz geringerer Ausbeute höher sein und würde zu höheren Peakflächen führen, da je nur ein Aliquot in das Analysensystem injiziert wird. Um dies zu überprüfen, wurden zum einen die 2 cm langen Membranbeutel mit 100 µl bzw. 200 µl Cyclopentan befüllt. Im Vergleich dazu wurden die originalen 4 cm langen Membranbeutel mit 800 µl befüllt. Je 1 µl wurde in das GC-ECD Analysensystem überführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.30 gezeigt.

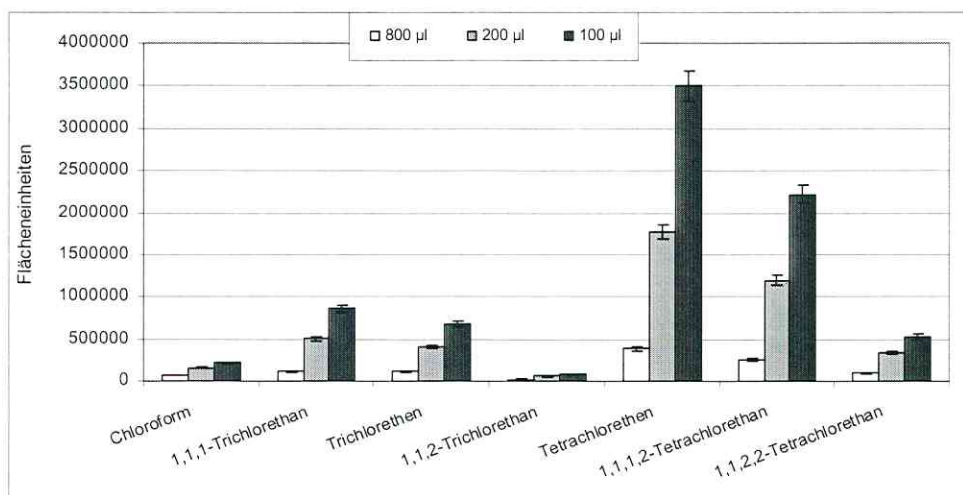


Abb. 4.30: Verschiedene Füllvolumina der Membranbeutel, Extraktion: 30 Minuten, 35 °C, 750 UPM, 1 µl Injektionsvolumen, c=10 µg/L je VOC

Die beste Anreicherung und somit die höchsten Konzentrationen wurden bei Verwendung des kleinsten Lösungsmittelvolumens von 100 µl erzielt. Im Folgenden wurde diese schon für die PCBs erfolgreich angewandte mini-MASE im Folgenden weiter optimiert.

4.3.2.3 Optimierung der Extraktionsbedingungen

In den bisherigen MASE Applikationen hat sich gezeigt, dass eine Extraktionstemperatur von 45 °C geeignet war. Da der Siedepunkt von Cyclopentan aber bei 50 °C liegt und es sich außerdem um leichtflüchtige Analyten handelte, wurden drei verschiedene Extraktionstemperaturen zwischen 30 und 40 °C getestet. Abbildung 4.31 zeigt, dass die Unterschiede bei den verschiedenen Temperaturen sehr gering waren und die höchsten Peakflächen bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C erhalten wurden. Obwohl diese Temperatur nur 10 °C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels Cyclopentan lag, wurden

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

reproduzierbare Ergebnisse erhalten (RSD-Werte kleiner 6%, n=3) und die Temperatur von 40 °C für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt.

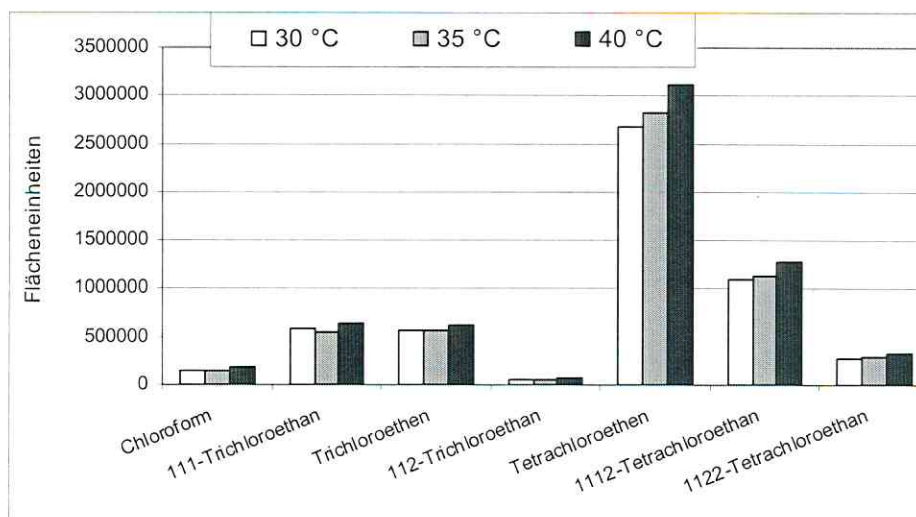


Abb. 4.31: Optimierung der Extraktionstemperatur, Extraktion: 30 Minuten, 750 UPM, 1 µl Injektionsvolumen, c=10µg/L je VOC

Weiterhin wurden zwei verschiedene Schüttelumdrrehungen (400 und 750 UPM) erprobt. Im Gegensatz zu anderen Analyten unterscheiden sich die Peakflächen wenig, dennoch sind die Ausbeuten bei der höchstmöglichen Umdrehungszahl von 750 UPM etwas größer. Die Extraktionszeit wurde zwischen 5 und 90 Minuten variiert (Abb. 4.32). Ein signifikanter Anstieg der Extraktionsausbeute war zwischen 5 und 20 Minuten zu verzeichnen. Für alle weiteren Untersuchungen wurde eine Extraktionszeit von 30 Minuten gewählt. Der Aussalzeffekt wurde durch Zugabe von 5 g NaCl zum wässrigen Standard untersucht. Die Salzzugabe führte zu einer Abnahme der Extraktionsausbeute der meisten VOCs. Dies wird wahrscheinlich durch eine höhere Anreicherung der VOCs in der Gasphase verursacht, obwohl diese Phase im System nur ca. 1 ml beträgt. Auch andere Autoren berichten über einen Anstieg der Henrykonstante von VOCs bei verschiedenen Extraktionsbedingungen. Peng und Wan (1998) beobachteten eine um 30% erhöhte Henry-Konstante bei der Untersuchung von VOCs in Salzwasser. Die weiteren Untersuchungen wurden demzufolge ohne die Zugabe von Salz durchgeführt.

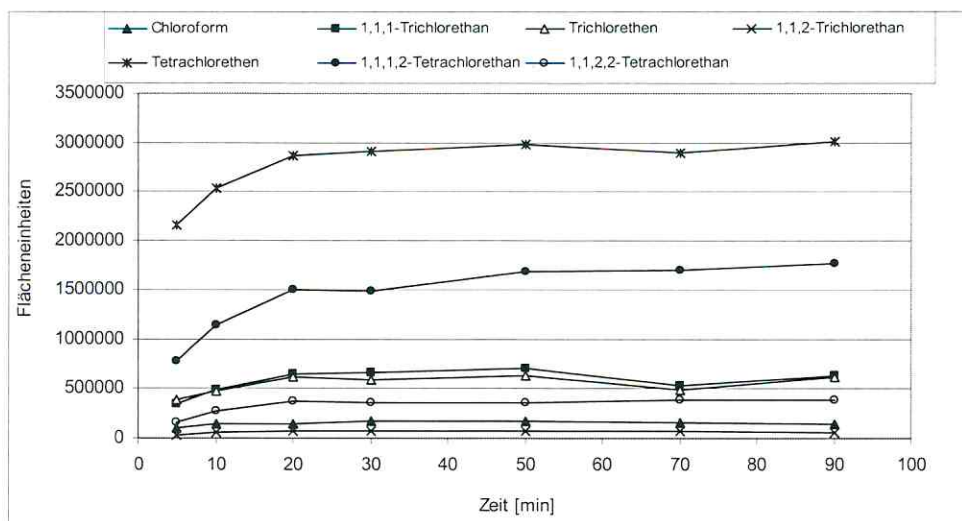


Abb. 4.32: Optimierung der Extraktionszeit, Extraktion: 30 Minuten, 40 °C, 750 UPM, 1 µl Injektionsvolumen, c=10 µg/L je VOC

4.3.2.4 Mehrfachextraktion

Betrachtet man die Extraktionsausbeuten, dann fällt auf, dass besonders für die polareren Substanzen ($\log K_{o/w} < 2$) ein Extraktionsschritt nicht ausreicht, um eine annähernd vollständige Ausbeute zu erhalten. Um zu untersuchen, wie viele Extraktionsschritte für eine nahezu erschöpfende Extraktion notwendig sind, wurde ein und dieselbe Probe viermal hintereinander extrahiert. Für jede Extraktion wurde ein neuer Membranbeutel verwendet. Aus Abbildung 4.33 geht hervor, dass ein signifikanter Teil an Chloroform und 1,1,2-Trichlorethan in den Folgeschritten extrahiert wird. Eine vierfache Extraktion ein- und derselben Probe würde für diese beiden Substanzen die Extraktionsausbeute auf 77% (1,1,2-Trichlorethan) bis 99% (Chloroform) erhöhen. Bei allen anderen Substanzen mit höheren $K_{o/w}$ -Werten fand sich der größte Anteil im ersten Extrakt. Im Hinblick auf den Zeitaufwand und die angestrebte vollständige Automatisierung der Methode wurde jedoch nur ein Extraktionsschritt vollzogen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

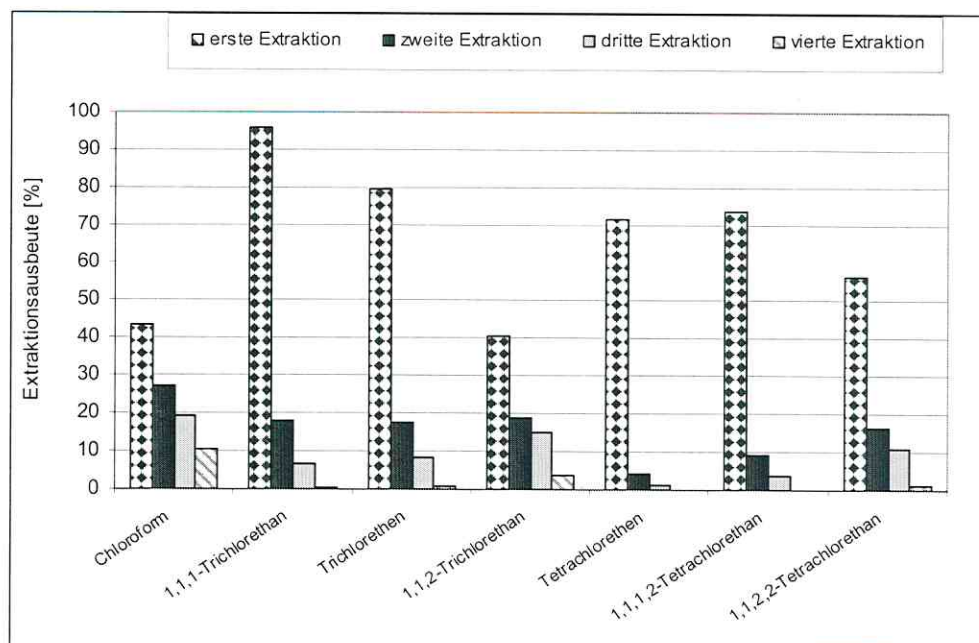


Abb. 4.33: Bestimmung der Extraktionsausbeuten für vier aufeinander folgende Extraktionen, Extraktion: 30 Minuten, 40 °C, 750 UPM, 1 µl Injektionsvolumen, c=10 µg/L je VOC

4.3.2.5 Bestimmung der Leistungsparameter

Unter den optimierten Bedingungen (Extraktionstemperatur: 40 °C, Schüttelgeschwindigkeit: 750 UPM, Extraktionszeit: 30 Minuten, ein Extraktionsschritt mit Cyclopentan) und bei einer Konzentration von 10 µg/L je VOC wurden die Leistungsparameter bestimmt und sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst. Die Kalibrierung erfolgte auf 12 Stufen in einem Konzentrationsbereich zwischen 5 ng/L bis 150µg/l, da die später zu messenden Realproben in diesem breiten Konzentrationsbereich erwartet wurden. Die Extraktionsausbeuten lagen nach einem Extraktionsschritt zwischen 40 und 96%, wobei Nachweisgrenzen zwischen 5 und 50 ng/L erreicht wurden.

Tab. 4.19: Leistungsparameter für die mit der miniaturisierten MASE bestimmten VOCs (optimierte Bedingungen, splitlose Injektion von 1 µl)

Verbindung	RSD [%] n=6	WDF [%]	NWG [ng/L]	Geradengleichung	R ²
Chloroform	5,0	43	50	$y = 16709x - 17542$	0,9963
1,1,1-Trichlorethan	5,2	96	10	$y = 75472x - 156377$	0,9975
Trichlorethen	4,3	80	10	$y = 51956x - 6267$	0,9996
1,1,2-Trichlorethan	5,3	40	10	$y = 6364,1x + 9507$	0,9975
Tetrachlorethen	5,1	72	5	$y = 205058x + 141771$	0,9981
1,1,1,2-Tetrachlorethan	9,7	73	5	$y = 168875x + 61046$	0,9992
1,1,2,2-Tetrachlorethan	8,2	56	5	$y = 62868x - 239717$	0,9917

Diese Leistungsparameter sind durchaus vergleichbar mit denen anderer Methoden. Florez Menendez et al. (2004) untersuchten beispielsweise die HS-Analyse und die HS-SPME bezüglich dieser Komponenten. Beide Methoden erreichten Nachweisgrenzen zwischen 0,05 und 0,1 µg/L, wobei sich die HS-Analyse durch bessere Präzisionswerte auszeichnete. Ein detaillierter Vergleich zwischen verschiedenen Extraktionstechniken wurde von Golfopoulos et al. (2001) vorgenommen. Dabei wurden die LLE, die direkte Wasserinjektion (DAI), die Purge-and-Trap (PAT) Technik und die HS-Extraktion für VOCs in Wasser durchgeführt. Die LLE war nur für Trihalomethane (THM) in Wasser mit Detektionsgrenzen von 1 µg/L möglich. Die DAI stellte eine einfache und schnelle Methode dar, wies aber nur eine geringe Empfindlichkeit auf. HS und PAT waren am besten für flüchtige Analyten geeignet (Nachweisgrenzen der HS: 0,05- 0,6 µg/l; Nachweisgrenzen der PAT: 0,02-0,05 µg/L). Nachteile dieser Techniken liegen in so genannten Memory-Effekten (PAT) und Matrixproblemen (HS). Auch andere Autoren beschreiben die PAT als sehr effektive und empfindliche Methode mit Nachweisgrenzen im unteren ppt-Bereich (Martinez et al. 2002, Miermans et al., 2000; Zoccolillo et al., 2005). Des Weiteren kommt in der EPA-Methode Nummer 524.2 die Purge-and-Trap Technik zum Einsatz.

4.3.2.6 Vergleich der MASE mit Headspace-Messungen

Um die Anwendbarkeit der miniaturisierten MASE auf Realproben zu untersuchen, wurden fünf Flusswasserproben aus der Bitterfelder Region in Sachsen Anhalt analysiert. Es wurde erwartet, dass diese Proben die VOCs in einem weiten Konzentrationsbereich enthalten, da sie

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

in unterschiedlichen Entfernungen zu einem kontaminierten Industriegebiet entnommen wurden. Die Proben mit den Nummern 503 und 504 wurden am so genannten "Schachtgraben" gesammelt, ein durch Industrieanlagen der ehemaligen DDR stark kontaminiertes Gebiet. Die Proben 55 und 56 stammen von dem weniger kontaminierten Fluss "Spittelwasser" und die Probe Nummer 57 wurde nach dem Zusammenfluss von "Schachtgraben" und "Spittelwasser" entnommen. Alle Proben wurden mit der miniaturisierten MASE und mit einer Headspace-Extraktion (HS) (Bedingungen in Kap. 3.5.1) untersucht. Die Proben wurden bei 10 °C im Kühlschrank aufbewahrt und innerhalb von 2 Tagen analysiert. Wasserproben aus dem Bitterfelder Gebiet werden in der Abteilung „Organische Analytik“ des UFZ routinemäßig auf einige VOCs mit der HS-Analyse untersucht. Von den sieben VOCs waren Chloroform, Trichlorethen und Tetrachlorethen im Routineprogramm enthalten. Die Nachweisgrenzen der HS-Technik liegen für diese Analyten bei 59 ng/L für Chloroform, 33 ng/L für Trichlorethen und 19 ng/L für Tetrachlorethen. Folglich konnten die Ergebnisse dieser drei Komponenten unter Anwendung der beiden verschiedenen Extraktionsmethoden miteinander verglichen werden. In Tabelle 4.20 sind die Ergebnisse aufgeführt. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden verdeutlicht die verlässliche quantitative Bestimmung dieser VOCs unter Anwendung der miniaturisierten membranunterstützten Lösungsmittelextraktion.

Tab. 4.20: Ergebnisse von Realproben mit der mini-MASE (m-M) und der HS-Analyse.

Probennummer	55		56		57		503		504	
Methode/ Verbindung	m-M [µg/l]	HS [µg/l]	m-M [µg/l]	HS [µg/l]	m-M [µg/l]	HS [µg/l]	m-M [µg/l]	HS [µg/l]	m-M [µg/l]	HS [µg/l]
Chloroform	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,26	0,22	0,62	0,65	0,46	0,65
1,1,1-Trichlorethan	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.	0,23	n.q.	n.d.	n.q.
Trichlorethen	0,04	n.d.	0,04	n.d.	2,54	2,75	8,01	12,83	7,91	11,59
1,1,2-Trichlorethan	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.	0,06	n.q.	0,77	n.q.	n.d.	n.q.
Tetrachlorethen	0,02	n.d.	0,03	n.d.	2,52	2,20	8,66	7,01	8,89	6,51
1,1,1,2-Tetrachlorethan	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.	0,01	n.q.	0,28	n.q.	n.d.	n.q.
1,1,2,2-Tetrachlorethan	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.	1,88	n.q.	7,02	n.q.	7,20	n.q.

n.d.: nicht detektiert, (< NWG)

n.q.: nicht quantifiziert (nicht im HS-Routineprogramm enthalten)

4.3.2.7 Anwendung für eine simultane Bestimmung der VOCs und der PCBs

Es wurde bisher in zwei getrennten Versuchen gezeigt, dass die mini-MASE für PCBs und VOCs anwendbar ist. Im nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob eine simultane Bestimmung der flüchtigen und schwer flüchtigen Substanzen möglich ist. Dafür wurde ein wässriger Standard hergestellt, der die sieben VOCs und die 6 Ballschmitter PCBs (PCB 28 bis 180 mit Siedepunkten zwischen 300 und 400 °C) in einer Konzentration von 1 µg/L je Komponente enthielt. Dieser Standard wurde nach den für die VOCs optimierten Bedingungen mit der MASE extrahiert und analysiert. Aufgrund der für die VOC-Analytik eingesetzten Dickfilmsäule, die für die Analyse der PCBs unüblich ist, wurde die Endtemperatur der GC Säule auf 280°C erhöht und für 15 Minuten konstant gehalten. Das resultierende Chromatogramm ist in Abbildung 4.34 dargestellt und verdeutlicht das hohe Potential der mini-MASE für die simultane Bestimmung von leicht- und schwerflüchtigen Komponenten mit mini-MASE.

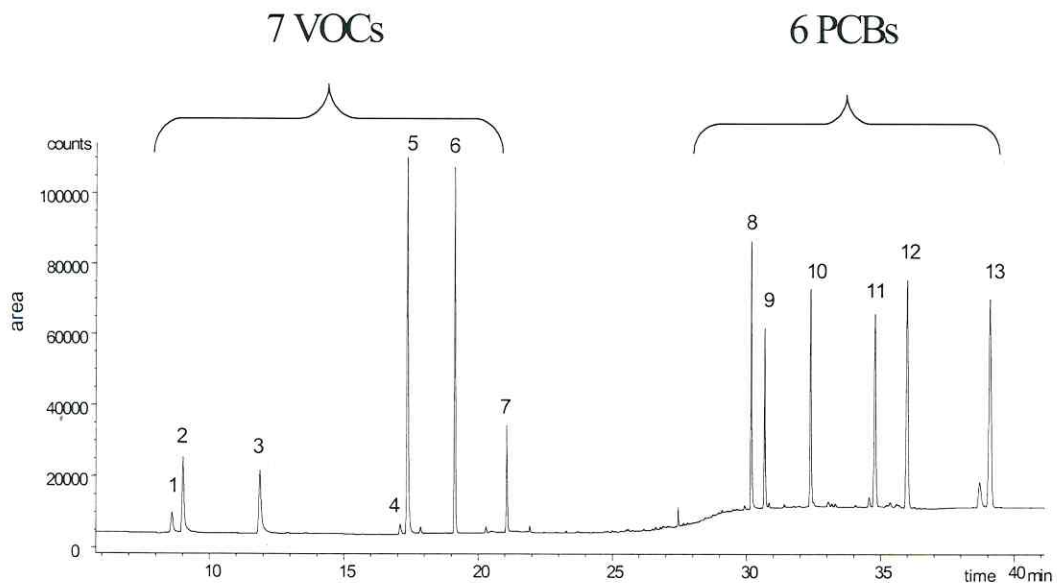


Abb. 4.34: Chromatogramm eines Standards aus VOCs und PCBs, $c=1\mu\text{g/L}$ je VOC und PCB, Extraktion: 30 Minuten, 40 °C, 750 UPM, 1 µl Injektionsvolumen
1: Chloroform, 2: 1,1,1-Trichlorethan, 3: Trichlorethen, 4: 1,1,2-Trichlorethan, 5: Tetrachlorethen, 6: 1,1,1,2-Tetrachlorethan, 7: 1,1,2,2-Tetrachlorethan
8: PCB 28, 9: PCB 52, 10: PCB 101, 11: PCB 138, 12: PCB 153, 13: PCB 180

Diese Möglichkeit der simultanen Bestimmung leicht- und schwerflüchtiger Komponenten ist ein großer Vorteil gegenüber anderen für die VOC-Analyse angewandten Techniken, wie HS

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

oder PAT, welche ein gewisses Maß an Flüchtigkeit der Analyten voraussetzen. Auch bei Einsatz der SPME gestaltet sich eine simultane Extraktion solch verschiedener Verbindungen als schwierig; während man für die Extraktion der VOCs üblicherweise eine Carboxen-PDMS-Faser mit einer Filmdicke von 75 µm verwendet, eignen sich 7 µm oder 30 µm PDMS-Fasern für die PCB Extraktion.

Diese Ergebnisse zur Entwicklung der miniaturisierten MASE und ihrer Anwendung auf VOCs sind unter Schellin und Popp (2006) publiziert.

4.3.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der miniaturisierten membranunterstützten Lösungsmittlextraktion (mini-MASE)

Die Untersuchungen zur miniaturisierten Membranextraktion zeigten die weitgehende Unabhängigkeit des Extraktionsprozesses von den Dimensionen des Membranbeutels und die bessere Anreicherung der untersuchten Substanzen in einem kleineren Volumen (100 µl). Die mini-MASE hatte zum Ziel, diese Extraktionsmethode mit einer konventionellen heißen split/splitlosen Injektion zu kombinieren. Die Analyse der 6 Ballschmitter PCBs zeigte deren empfindliche, reproduzierbare Bestimmung mit dieser Methode. Die Nachweisgrenzen waren mit denen der originalen MASE, die mit der Large-Volume-Injektion gekoppelt war, vergleichbar. Auch der Einsatz der mini-MASE für ausgewählte flüchtige Verbindungen verlief erfolgreich. Durch Variation der Extraktionsbedingungen konnten die VOCs mit einer Extraktionszeit von 30 Minuten reproduzierbar und empfindlich bestimmt werden. Der Vergleich der Analyse von kontaminiertem Flusswasser resultierte in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer HS-Analyse. Die mini-MASE zeigte ebenso wie die MASE eine gute Matrixabtrennung. Die Ergebnisse, die mit der mini-MASE erhalten wurden, können hinsichtlich Empfindlichkeit und Präzision durchaus mit den Standard Methoden konkurrieren. Die HS-Technik mag in der Handhabung einfacher als mini-MASE sein und die (apparativ aufwendige) Purge-and-Trap-Technik zu noch niedrigeren Nachweisgrenzen führen, aber ein bedeutender Vorteil der mini-MASE liegt in der Extraktion und Analyse von sehr flüchtigen und schwerflüchtigen Verbindungen in einem Schritt. Dies wurde am Beispiel der simultanen Extraktion von VOCs (Siedepunkte zwischen 61 und 147 °C) und PCBs (Siedepunkte zwischen 300 und 400 °C) verdeutlicht. Weiterhin traten keine Memory-Probleme auf, nach einem Reinigungsschritt konnten die Membranen wieder verwendet werden, ohne das sich noch signifikante Anteile der Analyten in dem Material befinden. Eine vollständige Automatisierung der mini-MASE ist möglich. Die voll automatisierte Kopplung

der Extraktion auch in Kombination mit der Analyse und weitere detaillierte Untersuchungen und Validierungen der simultanen Bestimmung von leicht- und schwerflüchtigen Verbindungen sind Aufgaben, die sich für die Zukunft stellen.

4.4 Extraktion mit Silikonschläuchen (silicone tubes)

4.4.1 Schlauchextraktion (tube extraction) in Kombination mit LVI-GC-MS

Während die MASE eine voll automatisierbare Technik ist, erfordert die im Folgenden beschriebene Schlauchextraktion einen manuellen Zwischenschritt (Entnahme des Schlauches aus dem Extraktionsgefäß und Übertragung in das Desorptionsgefäß). Dafür sind für diese Technik keinerlei spezielle Module wie Membranmodul oder SPME-Spritze notwendig und im Vergleich zur SBSE ist der Kostenaufwand minimal (ca. 5 Cent pro Silikonschlauchstück). Außerdem besteht bei der Schlauchextraktion die Option, mit der Thermodesorption-GC-MS zu arbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Silikonschläuche mit einem Außendurchmesser von 4,5 mm, einem Innendurchmesser von 3,5 mm und einer Länge von 10 mm benutzt. Für jede Extraktion wurde ein neues Silikonschlauchstück eingesetzt. Wie in Kapitel 3.4 bereits angedeutet, bestand der Extraktionsprozess mit Silikonschläuchen aus zwei Schritten: der Absorption der Analyten aus der wässrigen Lösung in die Schläuche und der Desorption der Analyten mit einem organischen Lösungsmittel. 10 ml der wässrigen Probe wurden in ein 15 ml Glasgefäß gefüllt. Die ausgeheizten Silikonschläuche wurden mit einer Pinzette in die wässrige Probe gegeben. Die Extraktion erfolgte bei Zimmertemperatur mit einem horizontalen Schüttler bei 200 UPM. Nach einer definierten Zeit wurden die Schläuche mit einer Pinzette entnommen, kurz auf fusselfreiem Zellstoff abgetupft und in ein 250 µl Glasinsert eines 2 ml Autosampler-Gläschen überführt. Mit einer Glasspritze wurden 200 µl eines organischen Desorptionsmittels zugegeben, und die Desorption erfolgte bei 45 °C im Agitator des MPS 2 Autosamplers. Als Modellsubstanzen wurden 14 organische Kontaminanten gewählt, welche ein breites Spektrum an Polarität abdeckten und unterschiedliche Löslichkeiten in Wasser besaßen, angefangen von Chlorphenolen über Triazine und Organophosphorpestizide bis zu einigen Vertretern der unpolaren PCBs (Tab. 4.21). Die Optimierung der Extraktionsparameter erfolgte mit wässrigen Standards, die auf eine Konzentration von je 1 µg/L dotiert waren. Für die ersten Experimente wurde eine Extraktionszeit von 90 Minuten und eine Desorptionszeit von 30 Minuten gewählt. Die

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Extraktion erfolgte bei Zimmertemperatur (ca. 25 °C), da nach Gleichung 2.11 mit Erhöhung der Temperatur die Löslichkeit einer Komponente im Polymermaterial abnimmt. Um Mehrfachinjektionen eines Extraktes zu ermöglichen, wurde in allen Untersuchungen ein Injektionsvolumen von 50 µl gewählt. Nach Bestimmung von Nachweisgrenzen, Präzision und der Aufnahme einer externen Kalibration wurde die Methode für die Analyse einer kontaminierten Flusswasserprobe aus dem Bitterfelder Raum eingesetzt.

Tab. 4.21: Modellsubstanzen mit dem jeweiligen log K_{ow} -Wert und der Wasserlöslichkeit.

Analyten	log K_{ow}	H ₂ O-Löslichkeit [mg/L]
4-Chlor-3-methylphenol	3,1	3830
2,4,6-Trichlorphenol	3,69	800
Atrazin	2,61	34,7
Propazin	2,93	8,6
Ametryn	2,98	209
Prometryn	3,51	33
Parathion-methyl	2,94	50
Fenitrothion	3,4	30
Bromophos	4,88	40
alpha-Lindan	3,8	2
Pentachlorbenzol	5,17	0,8
PCB 28	5,74	0,65
PCB 101	6,85	0,099
PCB 138	7	0,038

4.4.1.1 Wahl der geeigneten Desorptionsmittel

Zunächst wurde die Eignung verschiedener Lösungsmittel für die Desorption der 14 Verbindungen von den Silikonschläuchen untersucht. Neben Ethylacetat und Cyclohexan, die schon bei der MASE gute Erfolge gezeigt hatten, wurden n-Heptan und Toluol eingesetzt. Es zeigte sich (Abb. 4.35), dass die unpolaren Stoffe (PCBs und Pentachlorbenzol) am besten mit Cyclohexan desorbiert wurden, während Ethylacetat für die Phenole, Triazine und OPPs am günstigsten war. Die beiden anderen Lösungsmittel sind für die Desorption vergleichsweise

schlecht geeignet. Cyclohexan und Ethylacetat wurden in die weitere Optimierung der Parameter einbezogen.

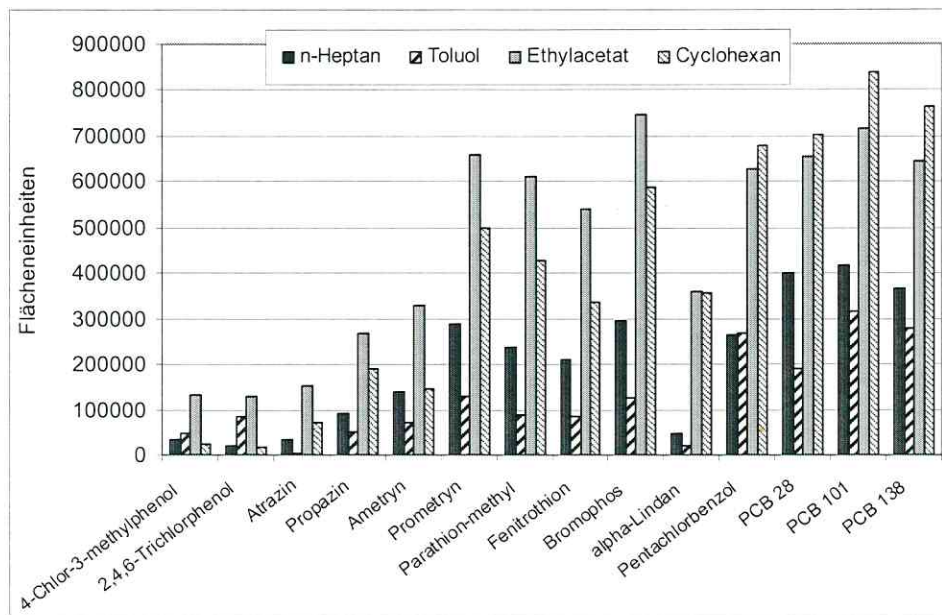


Abb. 4.35: Vergleich verschiedener Desorptionsmittel ($c=1\mu\text{g/l}$, Extraktion: 90 min, 200 UPM, Desorption: 30 Minuten, 45°C , 750 UPM, Injektionsvolumen: $50\mu\text{l}$).

4.4.1.2 Aussalzeffekt und pH-Wert

Der Einfluss von Salzzugabe zur wässrigen Phase und einer Absenkung des pH-Wertes auf 2 wurden untersucht. Wie auch bei Einsatz der MASE wurde eine gesättigte Salzlösung (ca. 3,5 g auf 10 ml) hergestellt, um den Aussalzeffekt zu testen. Aus Abbildung 4.36 wird ersichtlich, dass sich Analyten mit hohem K_{ow} -Wert (PCBs, Pentachlorbenzol, Bromophos) besser aus den ungesalzenen Lösungen desorbieren lassen. Oft hat eine geringe Zugabe von Salz einen leicht positiven Effekt auf alle Analyten, die Sättigung mit Salz kann aber auch zu einer verminderten Extraktionsausbeute, besonders für unpolare Komponenten führen (Lambropoulou und Albanis, 2001; Jinno et al., 1996). Ein Grund ist der so genannte Öl-Effekt, der die durch Salzzugabe ausgelöste Wanderung der unpolaren Substanzen an die Wasseroberfläche, resultierend in geringeren Wechselwirkungen dieser Analyten mit dem Extraktionsmedium beschreibt (Zuin et al., 2005). Dahingegen unterstützte die Salzsättigung der Probe die Extraktion der polareren Substanzen (Phenols, Triazine, OPPs) signifikant.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

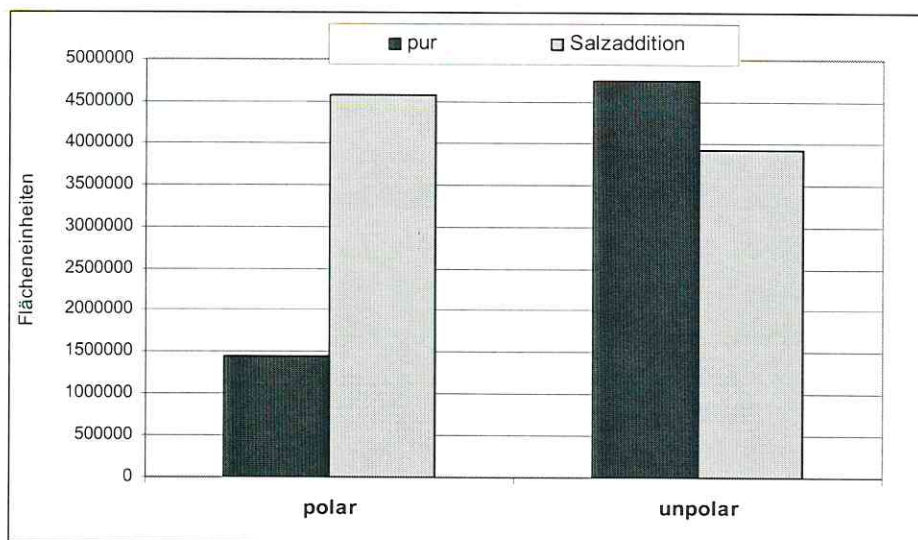


Abb. 4.36: Zugabe von 3,5 g NaCl zu dem wässrigen Standard ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 90 min, 200 UPM, Desorption: 30 Minuten, 45°C , 750 UPM Injektionsvolumen: $50 \mu\text{l}$)
 Polare Analyten: 4-Chlor-3-methylphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, Atrazin, Propazin, Ametryn, Prometryn, Parathion-methyl, Fenitrothion
 Unpolare Analyten: Bromophos, alpha-Lindan, Pentachlorbenzol, PCB 28, PCB 101, PCB 138

Ein zusätzliches Ansäuern der Probe hatte nur für 2,4,6-Trichlorphenol einen leicht positiven Effekt, für alle anderen Analyten war keine verbesserte Extrahierbarkeit zu beobachten. Deshalb wurde auf einen Einsatz von Säure verzichtet. Da sich in der vorhergehenden Untersuchung gezeigt hat, dass Cyclohexan für die unpolaren und Ethylacetat für die polaren Analyten geeignet ist, wurden im Folgenden beide Desorptionsmittel eingesetzt. Um optimale Bedingungen für die unpolaren Komponenten zu erhalten, wurde zunächst die reine Probe extrahiert und die Silikonschläuche mit Cyclohexan desorbiert. Parallel dazu wurde der Probe Salz bis zur Sättigung zugegeben (ca. 3,5 g auf 10 ml) und Ethylacetat als Desorptionsmittel eingesetzt.

4.4.1.3 Optimierung der Extraktionszeit

Um die Extraktionszeit zu optimieren, wurden die Proben zwischen 5 und 90 Minuten geschüttelt. Die Desorptionszeit betrug jeweils 30 Minuten. Die Abbildung 4.37 zeigt einen deutlichen Anstieg der Peakflächen zwischen 5 und 20 Minuten Extraktionszeit. Nach 20 Minuten flacht der Anstieg der Geraden langsam ab. Dies trifft sowohl für die pure als auch für die salz-gesättigte Probe zu. Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Extraktionszeit von 40 Minuten gewählt.

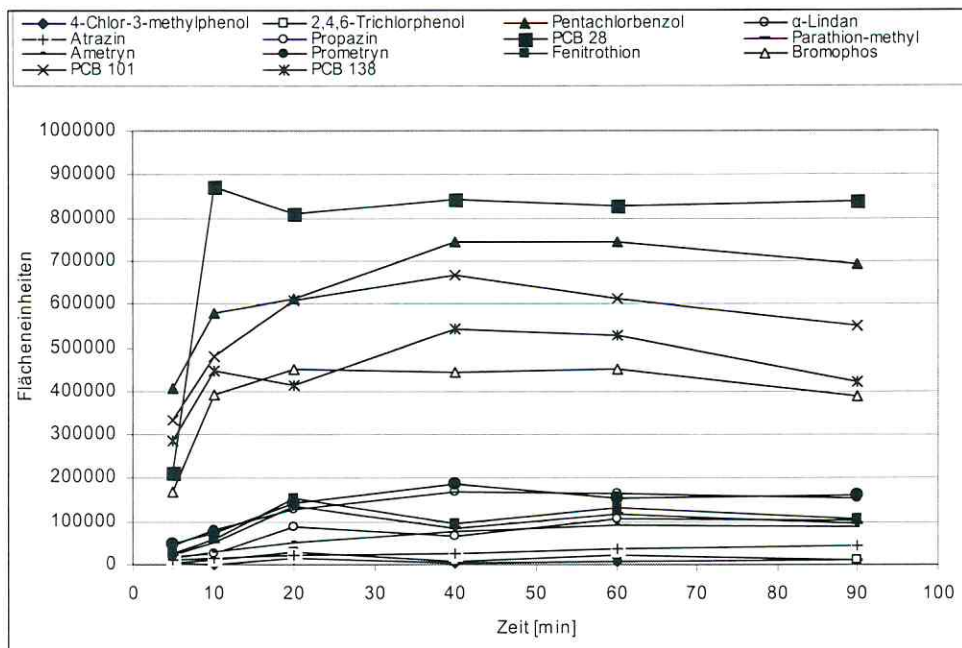


Abb. 4.37: Optimierung des zeitlichen Extraktionsverlaufs, Desorption mit Cyclohexan ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 200 UPM, Desorption: 30 Minuten, 45°C , 750 UPM Injektionsvolumen: $50 \mu\text{l}$)

4.4.1.4 Optimierung der Desorptionszeit

Nach 40 Minuten Extraktionszeit erfolgte die Desorption der Analyten von den Silikonschläuchen, jeweils in Cyclohexan und Ethylacetat. Die Desorptionszeit wurde zwischen 5 und 30 Minuten variiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.38 und 4.39 dargestellt. Die Kurvenverläufe sind für beide Desorptionsmittel ähnlich. Nach einem Anstieg der Peakflächen zwischen 5 und 10 Minuten ist für die meisten Analyten nach 15 Minuten näherungsweise ein Plateau erreicht. Der „Einknick“ der Peakflächen nach einer Desorptionszeit von 20 Minuten kann eventuell in einem Extraktions- oder Messfehler begründet sein. Da eine Desorptionszeit von 15 Minuten für die meisten Analyten auszureichen schien, wurde diese Zeit für die weiteren Untersuchungen gewählt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

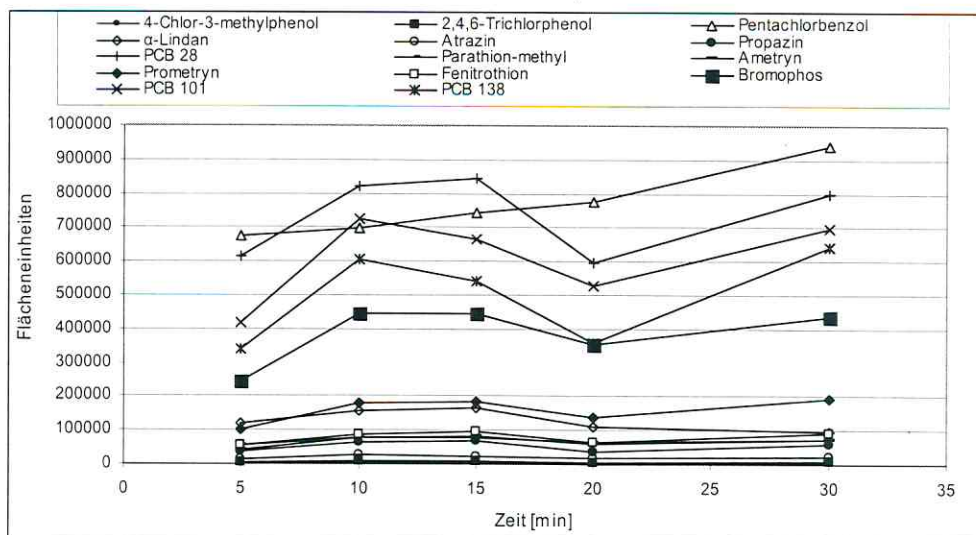


Abb. 4.38: Zeitlicher Desorptionsverlauf mit Cyclohexan ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 40 min, 200 UPM, Desorption: 45°C , 750 UPM Injektionsvolumen: $50 \mu\text{l}$)

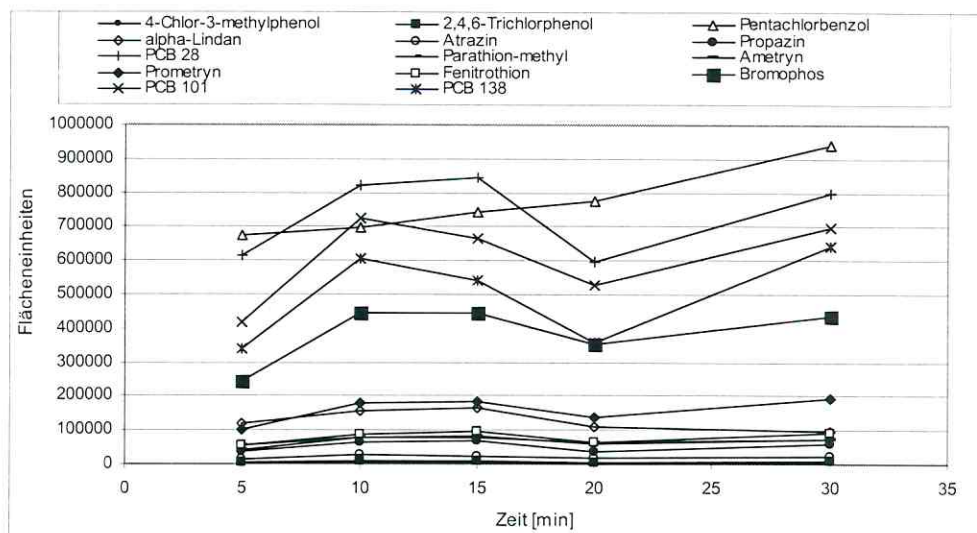


Abb. 4.39: Zeitlicher Desorptionsverlauf mit Ethylacetat ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 3,5 g NaCl, 40 min, 200 UPM, Desorption: 45°C , 750 UPM Injektionsvolumen: $50 \mu\text{l}$)

4.4.1.5 Vergleich der theoretischen und der experimentell ermittelten Wiederfindung

In der Literatur wird die höhere Empfindlichkeit der SBSE im Vergleich zur SPME vor allem bezüglich polarer Analyten mit einem geringen $\log K_{o/w}$ -Wert betont. Dies lässt sich mit Gleichung 2.17 (Kap. 2.1.4.2) berechnen und wird in der Literatur meist graphisch verdeutlicht. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Silikonschläuche besaßen ein Volumen von 63 μl . Ausgehend von einem typischen wässrigen Probevolumen von 10 ml ergibt sich ein Phasenverhältnis (β) von 159. In Abbildung 4.40 sind die nach Gleichgewichtseinstellung theoretisch berechneten Extraktionsausbeuten für die SPME, die SBSE und die in dieser Arbeit verwendete Silikon-schlauchextraktion in Abhängigkeit des $\log K_{o/w}$ -Wertes dargestellt. Für die Berechnungen wurde von einem Probevolumen von 10 ml und einer Siliconphase von 0,5 μl für die SPME und 100 μl für die SBSE ausgegangen.

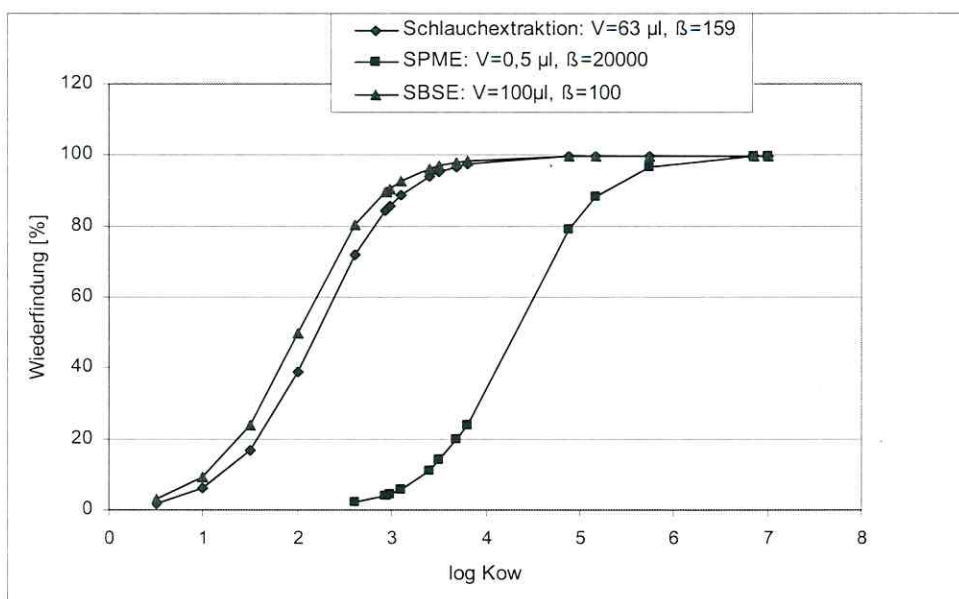


Abb. 4.40: Extraktionsausbeuten für SBSE, SPME und Schlauchextraktion für ein wässriges Probevolumen von 10 ml

Abbildung 4.40 stellt die Ähnlichkeit der Extraktionsausbeuten für die SBSE und die Schlauchextraktion heraus. Beide Techniken zeigen eine hohe Kapazität und ermöglichen eine erschöpfende Extraktion für Analyten mit einem $\log K_{o/w}$ -Wert ab 5. Gegenüber der SPME fällt besonders die hohe Ausbeute für polare Analyten mit $\log K_{o/w}$ -Werten kleiner 4

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

auf. Das unterstreicht die hohe Eignung der SBSE und der Schlauchextraktion resultierend in einer empfindlichen Bestimmung von Analyten in einem breiten Polaritätsbereich.

Für die 14 Modellsubstanzen liegen bei Anwendung der Schlauchextraktion die im Gleichgewicht zu erwartenden Extraktionsausbeuten zwischen 72% für Atrazin und 99,9% für die PCBs. Diese theoretisch bestimmten Wiederfindungen wurden mit den experimentell ermittelten Werten verglichen (Abb. 4.41).

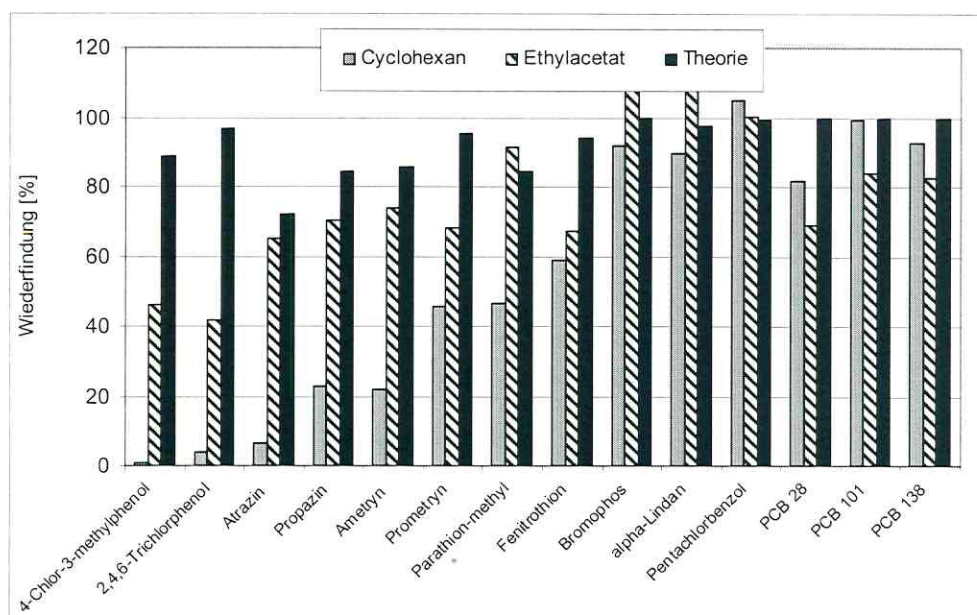


Abb. 4.41: Wiederfindungen der beiden Desorptionsmittel bei ihren jeweiligen Extraktionsbedingungen (3,5 g NaCl und Desorption mit Ethylacetat; pure Probe und Desorption mit Cyclohexan, $c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 40 min, 200 UPM, Desorption: 15 Minuten, 45°C , 750 UPM, Injektionsvolumen: 50 μl)

Betrachtet man die unpolaren Substanzen (PCBs, Pentachlorbenzol, alpha-Lindan), so ist eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten und den beiden Desorptionsmitteln untereinander zu verzeichnen. Bezüglich der polaren Stoffe sind die Abweichungen größer. Die Wiederfindungen die mit Ethylacetat erhalten wurden sind den theoretischen Werten ähnlicher als die Werte von Cyclohexan. Dies zeigt deutlich, dass mit Cyclohexan die polaren Analyten nur teilweise desorbiert werden. Vor allem die Desorption der Phenole ist mit diesem Lösungsmittel sehr gering. Eine absolute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten war nicht zu erwarten, da die Theorie nur eine Näherung darstellt, in der davon ausgegangen wird, dass die Verteilung zwischen der Siloxan- und der Wasserphase der Verteilung des Analyten zwischen Oktanol und Wasser entspricht und somit mit dem

Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient beschrieben werden kann. Ein weiter Grund für Abweichungen liegt in der Beeinflussung des Gleichgewichts zum einen durch die Temperatur (Extraktion bei Zimmertemperatur: ca. 25 °C, Desorption bei 45 °C) und weiterhin durch die Zugabe von Salz. Es muss weiterhin beachtet werden, dass in der theoretischen Berechnung nur die Absorption berücksichtigt ist, eine vollständige Desorption der Analyten von dem Extraktionsmedium wird angenommen. Dies wurde für beide Desorptionsmittel in weiteren Untersuchungen geprüft.

4.4.1.6 Mehrfachdesorption

Um die Vollständigkeit der Desorption zu untersuchen, wurde ein- und derselbe Silikonschlauch vier aufeinander folgenden Desorptionsschritten unterzogen. Dies wurde für beide Desorptionsmittel bei den jeweiligen Extraktionsbedingungen durchgeführt. Die Resultate sind in den Abbildungen 4.42 und 4.43 gezeigt. Bei Verwendung beider Desorptionsmittel wird der Hauptteil der Analyten im ersten Schritt desorbiert. Aber vor allem bei Einsatz von Cyclohexan fällt auf, dass betreffend der polareren Substanzen (z.B. Atrazin, Propazin, Ametryn) ein signifikanter Anteil in den Folgeschritten desorbiert wird. Die Desorptionskraft von Cyclohexan reicht nicht aus, um diese Analyten in einem Schritt vollständig aus der Silikonphase herauszulösen. Dies erklärt die große Abweichung von den theoretischen Werten (Kap. 4.4.1.5). Da Schnelligkeit ein Anspruch an die Extraktionsmethode ist, und die Wiederholbarkeit der Messungen auch bei einer einmaligen Desorption zufrieden stellend war, wurde im Folgenden nur ein Desorptionsschritt angewandt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

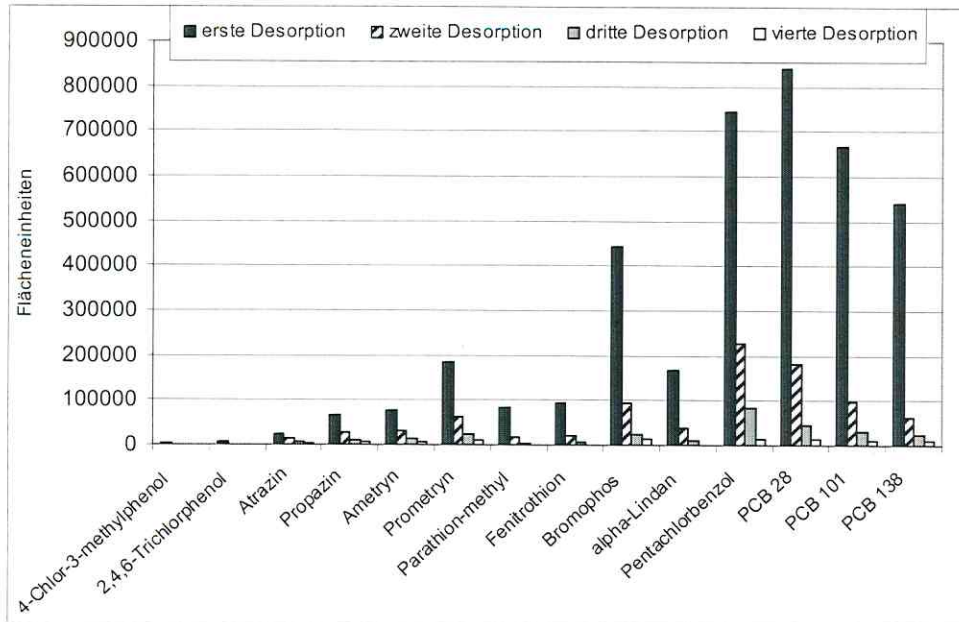


Abb. 4.42: Folgedesorption mit Cyclohexan ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 40 min, 200 UPM, Desorption: 15 Minuten, 45°C , 750 UPM, Injektionsvolumen: $50 \mu\text{l}$)

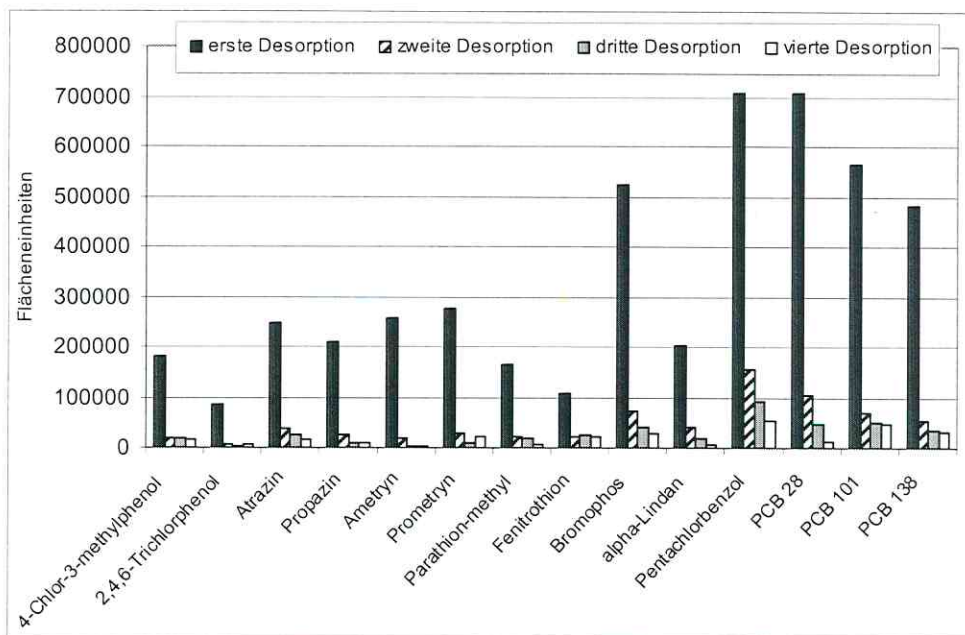


Abb. 4.43: Folgedesorption mit Ethylacetat ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 3,5 g NaCl, 40 min, 200 UPM, Desorption: 15 Minuten, 45°C , 750 UPM, Injektionsvolumen: $50 \mu\text{l}$)

4.4.1.7 Verzögerte Desorption

Es sollte weiterhin untersucht werden, ob eine zeitliche Differenz zwischen Extraktion und Desorption in unterschiedlichen Ergebnissen resultiert. Dafür wurde der Silikonschlauch nach der Extraktion in den Einsatz des Desorptionsvials überführt, verschlossen und für 30 Minuten, 90 Minuten bzw. 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Diese Untersuchungen wurden mit je 3 verschiedenen Silikonschläuchen durchgeführt und die Standardabweichungen der Peakflächen ($n=3$) lag zwischen 10 und 15%. Abbildung 4.44 zeigt, dass die Unterschiede nach den erwähnten Zeiten innerhalb des Fehlerbereiches liegen und somit keine signifikanten Verluste an Analyt zu verzeichnen sind. Die Schläuche können auf jeden Fall bis zu 24 Stunden nach der Extraktion im Kühlschrank aufbewahrt werden.

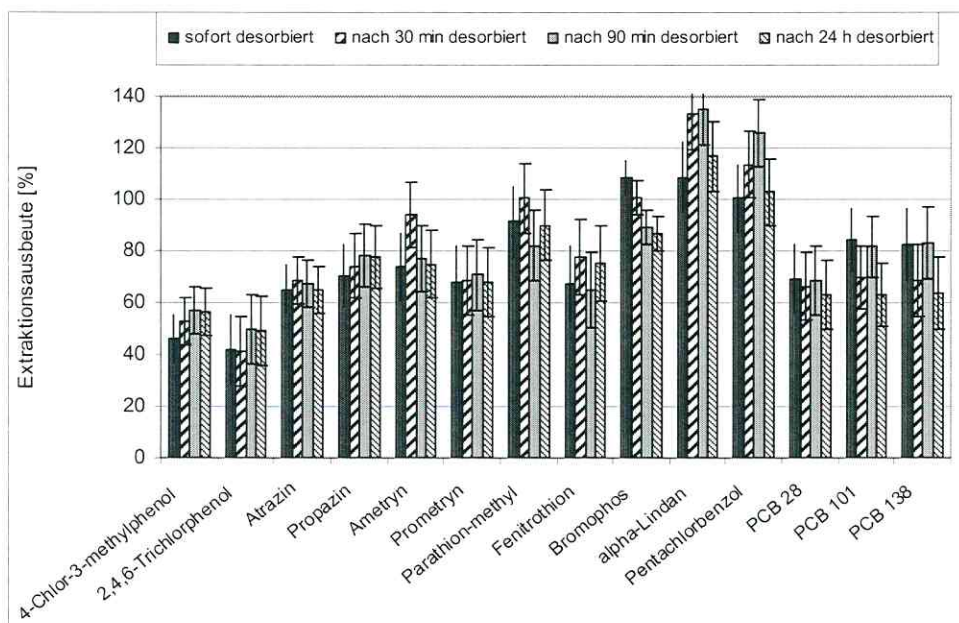


Abb. 4.44: Verzögerte Desorption ($c=1 \mu\text{g/l}$, Extraktion: 5 g NaCl, 40 min, 200 UPM, Desorption: Ethylacetat, 15 Minuten, 45 °C, 750 UPM, Injektionsvolumen: 50 μl)

4.4.1.8 Bestimmung der Leistungsparameter

Die Leistungsparameter der Schlauchextraktion wurden für eine Extraktionszeit von 40 Minuten und nach einem Desorptionsschritt (15 Minuten Desorptionszeit) bestimmt und sind in Tabelle 4.22 aufgelistet. Die Parameter wurden jeweils für die Extraktion der reinen Probe

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

unter Verwendung von Cyclohexan und für die Extraktion der salzgesättigten Probe bei Einsatz von Ethylacetat aufgenommenen.

Tab. 4.22 Leistungsparameter für die Bestimmung der Modellsubstanzen mit der Schlauchextraktion (jeweils unter optimierten Bedingungen, Injektionsvolumen: 50µL)

Bedingungen	Salz + Ethylacetat			Pur + Cyclohexan		
Analyt	NWG (ng/L)	R ²	RSD[%] n=6	NWG (ng/L)	R ²	RSD[%] n=6
4-Chlor-3-methylphenol	-	-	-	0,5	0,9955	9,1
2,4,6-Trichlorphenol	-	-	-	5	0,9902	13,5
Pentachlorbenzol	0,5	0,9923	10,6	5	0,9983	9,2
α-Lindan	5	0,9945	12,2	5	0,9862	12,2
Atrazin	5	0,9764	12,5	0,2	0,9989	13,0
Propazin	0,5	0,998	12,8	0,2	0,9976	13,5
PCB 28	0,2	0,9935	10,2	0,5	0,9799	13,7
Parathion-methyl	2,5	0,9781	11,9	0,5	0,9726	14,5
Ametryn	0,5	0,9969	11,3	0,5	0,9967	6,8
Prometryn	0,5	0,9988	9,2	0,5	0,9994	13,7
Fenitrothion	0,5	0,9993	15,2	0,1	0,999	13,1
Bromophos	5	0,9959	10,7	0,5	0,9987	13,2
PCB 101	0,1	0,9953	10,8	0,5	0,9942	12,0
PCB 138	0,1	0,9965	11,9	0,5	0,9974	13,9

Die externe Kalibrierung erfolgte in 9 Konzentrationsstufen zwischen 0,5 ng/L und 1000 ng/L. Die Geradengleichungen der Kalibrierung sind im Anhang in Tabelle A1 zu finden. Die Präzisionswerte wurden bei einer Konzentration von 1 µg/L je Analyt bestimmt und waren für beide Anwendungen vergleichbar. Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden sechs Blindwertmessungen durchgeführt. Die Nachweisgrenzen ergaben sich entsprechend Kapitel 3.7 aus dem Mittelwert der Peakflächen zur jeweiligen Retentionszeit des Analyten und der dreifachen Standardabweichung. Die Nachweisgrenzen lagen für alle Komponenten im unteren ppt-Bereich. Die Salzzugabe zum wässrigen Standard und Ethylacetat als Desorptionsmittel führten zu besseren Ergebnissen für die polareren Komponenten, mit Cyclohexan wurde vor allem für die PCBs und für Pentachlorbenzol ein sehr empfindlicher

Nachweis erreicht. Diese hervorragenden Nachweisgrenzen sind auf die hohe Kapazität des Polysiloxan-Materials und auf den Einsatz der Large-Volume-Injektion zurückzuführen. Diese Nachweisgrenzen sind deutlich niedriger als die in der deutschen Trinkwasserverordnung geforderten Werte (0,1 µg/L je Pestizid-Einzelkomponente) und ein empfindlicher Nachweis der Modellkomponenten ist mit dieser Methode somit ohne weiteres möglich.

4.4.1.9 Analyse einer Realprobe

Die Schlauchextraktion in Verbindung mit Large-Volume-Injektion-GC-MS wurde für die quantitative Bestimmung der ausgewählten Analyten in einer Flusswasserprobe aus dem so genannten „Spittelwasser“ im Raum Bitterfeld eingesetzt. Die Flusswasserprobe wurde zweimal extrahiert: einmal unmodifiziert und mit Cyclohexan als Desorptionsmittel und ein zweites Mal unter Zugabe von 3,5 g NaCl und Einsatz von Ethylacetat. Für die Quantifizierung wurden die in Tabelle A 1 (Anhang) dargestellte Kalibrierungen verwendet. Wie Tabelle 4.23 zeigt, stimmen die Ergebnisse, die unter den beiden Bedingungen erhalten wurden, sehr gut überein. Pentachlorbenzol, alpha-Lindan und Propazin wurden in Konzentrationen zwischen 4 und 18 ng/L gefunden. Ametryn und Prometryn lagen mit einer Konzentration von ca. 150 bzw. 200 ng/L über dem gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert von 0,1 µg/L. Bei Einsatz von Ethylacetat wurden zusätzlich die beiden Phenole nachgewiesen. Nun wurde derselben Probe ein Standard einer Konzentration von 10 ng/L je Substanz zugegeben und erneut gemessen. Die Auswertung erfolgte anhand der externen Kalibrationskurve. Die Konzentrationsdifferenz zwischen der aufgestockten und der reinen Probe ist in der Tabelle aufgelistet. Für Ametryn und Prometryn konnte kein Konzentrationsunterschied berechnet werden, da eine so geringe zugegebene Menge im Vergleich zu der ursprünglich hohen Konzentration dieser Verbindungen in der Probe keinen signifikanten Unterschied in der Peakfläche erkennen lässt. Für alle anderen Substanzen konnte der Konzentrationsunterschied mit beiden Desorptionsmitteln gleichermaßen gut bestimmt werden. Dies belegt die Richtigkeit der Methode und zeigt die gute Anwendbarkeit der Extraktion mit Silikonschläuchen auf Realwasserproben.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 4.23: Ergebnisse einer Flusswasserprobe (optimierte Bedingungen, Injektionsvolumen: 50 µl)
originale Konzentration in der Probe, Konzentration nach Aufstockung von 10 ng/L, Differenz vor und nach Aufstockung

Bedingungen	Salz + Ethylacetat			Pur + Cyclohexan		
	c [ng/L] in Probe	c [ng/L] in Probe + 10 ng/L	Differenz	c [ng/L] in Probe	c [ng/L] in Probe + 10 ng/L	Differenz
4-Chlor-3-methylphenol	17,4	25,9	8,5	n.d.	n.d.	-
2,4,6-Trichlorphenol	34,7	45,3	10,5	n.d.	n.d.	-
Pentachlorbenzol	4,3	12,4	8,1	4,1	16,5	12,4
α-Lindan	9,0	18,9	9,9	7,4	17,8	10,4
Atrazin	n.d.	10,9	10,9	n.d.	13,0	13,0
Propazin	16,2	30,1	13,9	18,0	29,0	11,0
PCB 28	n.d.	13,7	13,7	n.d.	12,6	12,6
Parathion-methyl	n.d.	9,5	9,5	n.d.	10,8	10,8
Ametryn	204,9	-	-	206,9	-	-
Prometryn	150,0	-	-	156,7	-	-
Fenitrothion	n.d.	14,5	14,5	n.d.	12,4	12,4
Bromophos	n.d.	10,8	10,8	n.d.	9,8	9,8
PCB 101	n.d.	10,6	10,6	n.d.	13,9	13,9
PCB 138	n.d.	7,6	7,6	n.d.	13,3	13,3

n.d. nicht detektiert (unterhalb der Nachweisgrenze)

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Schlauchextraktion in Verbindung mit einer Lösungsmitteldesorption und der LVI-GC-MS eine interessante Alternative für die Extraktion organischer Kontaminanten in wässrigen Proben repräsentiert. Die Methode ist durch die kurzen Extraktionszeiten (Gleichgewichtseinstellung nach ca. 40 Minuten) im Gegensatz zu der SBSE (Gleichgewichtseinstellung meist nach mehreren Stunden) zeitsparend und außerdem sehr kostengünstig. Die Gleichgewichtseinstellung wird durch die Zugabe von Salz und durch den Einsatz verschiedener Desorptionsmittel in starkem Maß beeinflusst. Die Desorption der Analyten kann sowohl mit Cyclohexan als auch mit Ethylacetat erfolgen, mit beiden Desorptionsmitteln werden die 14 Modellkomponenten sehr empfindlich (sub-ppt-Bereich) nachgewiesen. Die Analyse einer kontaminierten

Realwasserprobe unter verschiedenen Extraktionsbedingungen führte zu übereinstimmenden Ergebnissen, deren Richtigkeit durch eine Aufstockung der Probe verdeutlicht wurde.

4.4.2 Schlauchextraktion (tube extraction) in Kombination mit HPLC-Tandem-MS

Popp et al. (2005 b) zeigten, dass die Extraktion von PAK aus Wässern mit Silikonmaterialien (Twister, Silikonstäbe und Silikonschläuche) in Verbindung mit der HPLC-Fluoreszenz-Detektion ausgezeichnete Nachweisgrenzen liefert. Die Extraktion der 15 EPA-PAK mit Silikonschläuchen ergab für diese hydrophoben Verbindungen mit $\log K_{o/w}$ -Werten zwischen 3,3 (Naphthalin) und 7,7 (Indeno(1,2,3)pyren) Nachweisgrenzen zwischen 1 und 10 ng/l. In der vorliegenden Arbeit sollte getestet werden, bis zu welchen $K_{o/w}$ -Werten eine Kombination von Schlauchextraktion und HPLC-Tandem-MS effektiver ist als die einfache Direktinjektion von Wasserproben. Neben der guten Anreicherung sollte das Potential zur Matrixabtrennung mit den Silikonschläuchen erprobt werden, da Matrixbestandteile bei der Ionisierung der Analyten zu Ionensuppressionseffekten führen können (Souverain et al., 2004). Solche Ionensuppressionseffekte können durch Einbeziehung eines internen Standards in die Kalibrierung ausgeglichen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Ionisierbarkeiten der einzelnen Analyten empfehlen sich besonders isotoopenmarkierte Standards, die allerdings den Nachteil haben, dass sie sehr teuer sind. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Aufnahme einer Kalibrierung in so genannten „matrix-matched“ Standardlösungen, also in Proben, die die Analyten nicht enthalten, aber eine ähnliche Matrix wie die zu messenden Realproben haben. Auf diese Weise werden die Matrixeinflüsse in die Kalibration mit einbezogen. Zuin et al. (2005) quantifizierten PAK in Teeprogen, indem sie aus einer mit den Zielanalyten gering belasteten Probe diese erst entfernten und schließlich für die Kalibrierung in einem Bereich von 1 bis 1200 ng/L zugaben. Weiterhin ermöglicht die Methode der Standardaddition eine sichere Quantifizierung von Realproben. Dabei wird die reale Probe geteilt und den einzelnen Teilen jeweils eine definierte Menge des zu untersuchenden Analyten in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Dieses Quantifizierungsverfahren ist ziemlich zeitaufwendig. Die günstigste Variante, um Ionensuppressionseffekte zu eliminieren, bietet die Abtrennung der Matrix. Wenn die chromatographische Trennung diese Abtrennung nicht ausreichend ermöglicht, kommt die der Analyse vorangestellte Probenaufbereitung zum Einsatz (Antignac et al., 2005). Quintana et al. (2004) und Klöpfer et al. (2005) zeigten, dass zur Matrixabtrennung Gleichgewichtsmethoden besser geeignet sind als erschöpfende

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Extraktionsmethoden (wie beispielsweise die SPE), da ein Großteil der Matrix in der Probe verbleibt.

Als Testsubstanzen für die folgenden Extraktionen mit Silikonschläuchen wurden Pestizide, die einen weiten Bereich von $K_{o/w}$ - Werten überschreiten, ausgewählt, darunter Phenylharnstoffe (Linuron, Diuron), Carbamate (Ethiofencarb, Oxamyl, Bendiocarb), das Harnstoffherbizid Isoproturon, das Organophosphorpestizid Methamidophos und das Fungizid Metalaxyl (Tab. 4.24). Dabei handelt es sich vorwiegend um Pestizide, die wegen ihrer geringen Flüchtigkeit, Polarität oder thermischen Labilität mit der Gaschromatographie erst nach einem Derivatisierungsschritt bestimmbar sind. Weiterhin wurden die Triazine Atrazin, Propazin und Prometryn, die schon in der vorhergehenden Applikation (Schlauchextraktion-LVI-GC-MS, Kap. 4.4.1) untersucht wurden, in die Liste der Modellkomponenten mit aufgenommen. In Tabelle 4.24 sind auch die Konzentrationen der Analyten, die für alle Optimierungsversuche im wässrigen Standard vorlagen, aufgelistet. Da die Konzentrationen der einzelnen Substanzen aufgrund der unterschiedlichen Ionisierbarkeiten zu unterschiedlichen Peakflächen führten, wurden die Konzentrationen für alle Untersuchungen so gewählt, dass ähnlich hohe Peakflächen entstanden (200 bis 2000 ng/L).

Tab. 4.24: Modellsubstanzen mit dem jeweiligen $\log K_{ow}$ Wert und den Konzentrationen

Substanz	$\log K_{o/w}$	Konz. im wässrigen Standard [ng/L]
Ethiofencarb	2,04	200
Oxamyl	-0,47	1000
Isoproturon	2,84	200
Simazin	2,18	2000
Atrazin	2,61	200
Propazin	2,93	200
Prometryn	3,51	200
Diuron	4,15	400
Methamidophos	-0,8	200
Metalaxyl	1,7	400
Linuron	2,91	2000
Bendiocarb	2,55	200

Der Extraktionsprozess entsprach der in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Prozedur zur Kopplung der Silikonschläuche mit der LVI-GC-MS. 10 ml der wässrigen Standardlösungen wurden in ein 15 ml Glasgefäß gefüllt. Die ausgeheizten Silikonschläuche wurden mit einer Pinzette in die wässrige Probe gegeben und für die ersten Untersuchungen 60 Minuten auf einem horizontalen Schüttler exponiert. Zu einem späteren Zeitpunkt erfolgte eine detaillierte Optimierung der Extraktionszeit (Kap. 4.4.2.4). Die Extraktion erfolgte bei Zimmertemperatur (ca. 25 °C). Nach der Extraktion wurden die Silikonschläuche mit einer Pinzette entnommen, auf fusselfreiem Zellstoff abgetupft und in ein 250 µl Glasinsert eines 2 ml Autosampler-Gläschens überführt. Die Desorption erfolgte mit 130 µl eines Lösungsmittels für 10 Minuten im Ultraschallbad unter Zugabe von Ammoniumformiat in einer Konzentration von 2 mmol/L als Puffer. 5 bis 100 µl der Desorptionslösung wurden in das HPLC-Tandem-MS System injiziert. Im Folgenden werden die Optimierung des Verfahrens sowie die erzielten Leistungsparameter dargestellt und die Ergebnisse der Analysen von Realproben diskutiert.

4.4.2.1 Bestimmung einiger Messparameter für die HPLC-Tandem-MS

Für den Multi-Reaction-Monitoring (MRM)-Modus, dem empfindlichsten und selektivsten Betriebsmodus der Tandem-MS, müssen verschiedene Potentiale festgelegt werden, die das Ionisierungs- und Fragmentierungsverhalten der Analyten beeinflussen. Dazu gehören das Declustering Potential (DP), das Entrance Potential (EP), das Focussing Potential (FP) und die Kollisionsenergie (CE). Diese Potentiale müssen für jeden Ionenübergang, der im MRM-Modus detektiert wird, bestimmt werden. Die Parameter wurden mit Hilfe der Gerätesoftware halbautomatisch optimiert und sind in den Tabellen A2 und A3 (Anhang) aufgelistet. Die Dwellzeit entspricht dem Zeitfenster, in dem ein definierter MRM-Übergang gemessen wird. Sie betrug in den ersten Versuchen 50 Millisekunden und wurde in späteren Versuchen auf 200 Millisekunden erhöht.

4.4.2.2 Wahl des Lösungsmittels

Methanol und Acetonitril sind mit der Flüssigchromatographie kompatible Lösungsmittel, die in Vorversuchen ihre hervorragende Eignung als Desorptionsmittel für die Schlauchextraktion zeigten. Deshalb wurden zwei Standards mit diesen beiden Lösungsmitteln hergestellt und

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

jeweils 5 µl in das HPLC-Tandem-MS System injiziert. Für den methanolischen Standard ergaben sich deutlich bessere Peakformen für alle Analyten, deshalb wurde Methanol als Desorptionsmittel für die Schlauchextraktion gewählt. Danach wurde der Anteil von Methanol in Wasser variiert, da für die Desorption der Substanzen vom Silikonschlauch ein hoher Methanol-Anteil zwar günstig ist, für die HPLC Trennung der Methanol-Anteil im Desorptionsgemisch aber reduziert werden muss, damit keine Peakverbreiterung durch eine zu hohe Elutionskraft des Desorptionsmittels auftritt. Nach Optimierungsversuchen mit wechselnden Methanol-Anteilen und Injektionsvolumina wurde ein Methanol-Anteil von 60% gewählt, wobei Ammoniumformiat als Puffer in einer Konzentration von 2 mmol/L zugegeben wurde. Um Mehrfachinjektionen der Extrakte zu ermöglichen, wurde ein Injektionsvolumen von 30 µl gewählt.

4.4.2.3 Aussalzeffekt

Der Einfluss von Salz auf die Extraktion wurde untersucht, indem eine mit NaCl gesättigte Standardlösung (ca. 3,5 g auf 10 ml) mit den Schläuchen extrahiert wurde (Abb. 4.45).

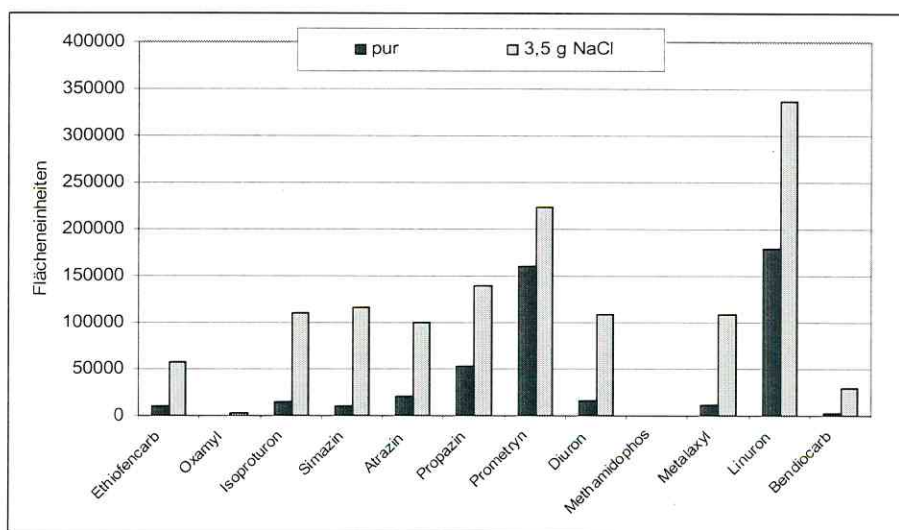


Abb 4.45: Einfluss von NaCl auf die Extraktion, 60 Minuten Extraktion; 10 Minuten Desorption mit US, Injektion: 30 µl, Dwellzeit: 50 ms

Für alle Analyten war ein positiver Aussalzeffekt zu verzeichnen, für einige der Analyten stiegen die Extraktionsausbeuten um ein Vielfaches an. Allerdings werden die beiden polarsten Verbindungen nur zu einem sehr geringen Teil (Oxamyl), beziehungsweise gar

nicht (Methamidiophos) mit den Schläuchen angereichert. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit einer salzgesättigten Standardlösung durchgeführt.

4.4.2.4 Optimierung der Extraktionszeit

Für die Optimierung der Extraktionszeit wurden die wässrigen Standardlösungen auf dem horizontalen Schüttler zwischen 5 Minuten und 80 Minuten bei Zimmertemperatur extrahiert. Die Desorption erfolgte im Ultraschallbad und die Desorptionszeit betrug 10 Minuten. Abbildung 4.46 zeigt einen deutlichen Anstieg der Peakflächen zwischen 5 und 20 Minuten. Nach 20 Minuten flacht der Anstieg der Geraden langsam ab, und das Gleichgewicht ist annähernd erreicht. Für weitere Untersuchungen wurde eine Extraktionszeit von 20 Minuten gewählt.

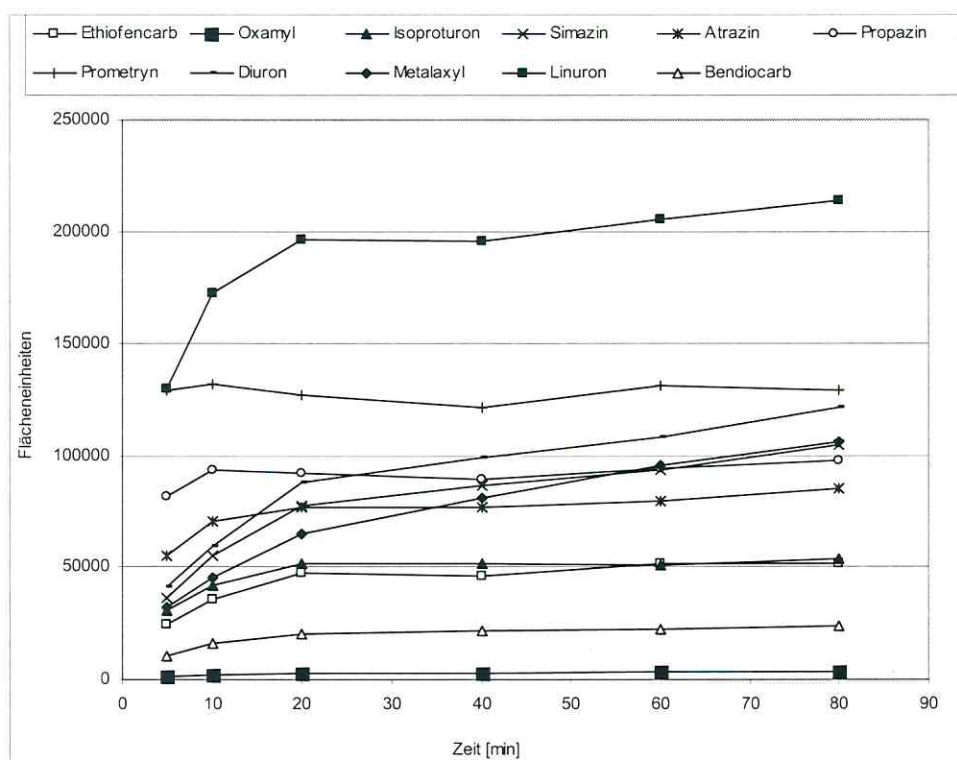


Abb. 4.46: Zeitlicher Verlauf der Extraktion, Zugabe von 3,5 g NaCl, 10 Minuten Desorption mit US, Injektion: 30 µl, Desorption Methanol/Wasser: 60/40, Dwellzeit: 200 ms

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.4.2.5 Optimierung der Desorptionszeit

Nach einer Extraktionszeit von 20 Minuten erfolgte die Desorption der Analyten von den Silikonschläuchen mit einem Methanol/Wassergemisch (60:40). In den ersten Experimenten erfolgte die Desorption im Ultraschallbad. Dies gewährleistete eine vollständige Desorption der Analyten in einer kurzen Zeit (zwischen 5 und 10 Minuten) kann aber zu Zersetzungen der Analyten führen (Hoffmann et al., 1996). Für die hier untersuchten Modellanalyten war eine Abnahme der Peakflächen nach ca. 20 Minuten mit Ultraschallbehandlung zu beobachten, was wahrscheinlich auf einer Zersetzung der Analyten beruht. Um das Zersetzungsrisiko zu vermindern, wurde die Desorption im Folgenden ohne Ultraschallbad bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Desorptionszeit wurde zwischen 5 und 30 Minuten variiert. Aus Abbildung 4.47 geht hervor, dass eine Desorptionszeit von 20 Minuten ausreichend war, um die Analyten von den Schläuchen in das Desorptionsmittel zu überführen. Dies wurde auch durch eine wiederholte Desorption desselben Schlauches bestätigt, bei dem in dem zweiten Desorptionsschritt der Anteil an Analyten unter 5% lag. Für alle weiteren Versuche wurde eine Desorptionszeit von 20 Minuten gewählt.

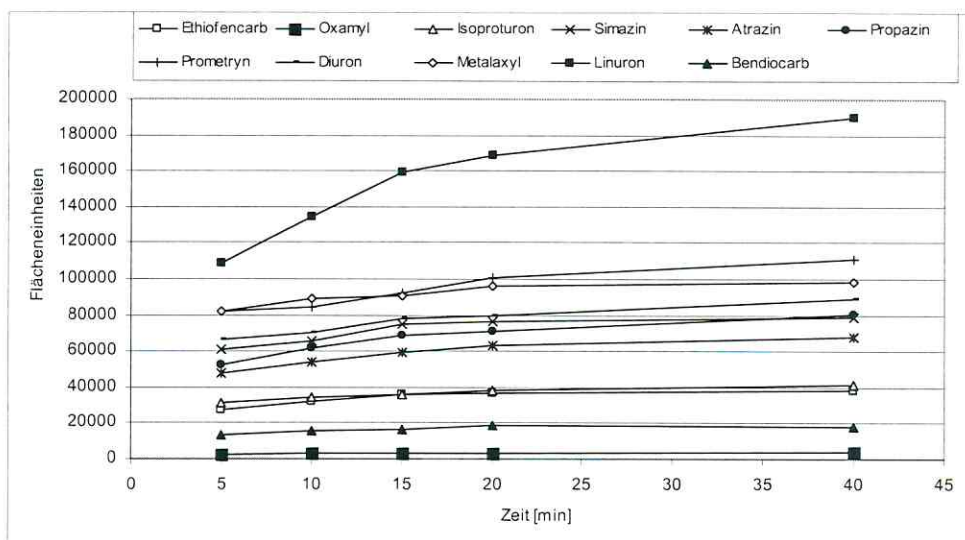


Abb. 4.47: Zeitlicher Desorptionsverlauf, Zugabe von 3,5 g NaCl, 20 Minuten Extraktion; Injektion: 30 µl, Desorption Methanol/Wasser: 60/40, Dwellzeit: 200 ms

4.4.2.6 Bestimmung der Leistungsparameter

Da reale Wasserproben sowohl mit der Schlauchextraktion als auch mit einer direkten Injektion des wässrigen Standards analysiert werden sollten, wurde für beide Verfahren eine externe Kalibrierfunktion aufgenommen, indem 5 Konzentrationspunkte zwischen 20 ng/L und 20 µg/L gemessen wurden. Bei der Direktinjektion wurden 100 µl des wässrigen Standards in das HPLC-Tandem-MS System injiziert. Die Kalibrierfunktionen zeichnen sich für beide Verfahren durch zufriedenstellende Linearität aus (R^2 besser als 0,996). Die relativen Standardabweichungen der Peakflächen lagen bei der Schlauchextraktion bei Verwendung von 3 verschiedenen Schläuchen zwischen 4 und 14% (n=3) und bei der direkten Wassereinjektion zwischen 3 und 9% (n=3). Die einzeln aufgelisteten Werte der Präzisionen und Kalibrierfunktionen sind im Anhang in den Tabellen A4 und A5 zu finden. Die Nachweisgrenzen wurden, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, durch das Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1 bestimmt und sind in Tabelle 4.25 gezeigt.

Tab. 4.25: Nachweisgrenzen für die Bestimmung der Pestizide mittels Direktinjektion und Schlauchextraktion.

	NWGs [ng/L] für die Direktinjektion	NWGs [ng/L] für die Schlauchextraktion
	100µl-Injektion	30µl-Injektion
Ethiofencarb	10	4
Oxamyl	50	>200
Isoproturon	10	2
Simazin	50	10
Atrazin	10	1,5
Propazin	15	2
Prometryn	20	2
Diuron	20	3
Methamidophos	10	>40
Metalaxyl	10	1,5
Linuron	50	10
Bendiocarb	200	40

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die um den Faktor 2 bis 10 niedrigeren Nachweisgrenzen der Schlauchextraktion im Vergleich zur direkten Injektion von 100 µl des wässrigen Standards zeigen die gute Anreicherung dieser Komponenten mit den Silikonschläuchen und somit die Möglichkeit einer empfindlichen Bestimmung von Substanzen mit $\log K_{o/w}$ -Werten bis zu ca. 1,7 (Metalaxyl) mit der Schlauchextraktion. Sehr polare Substanzen mit negativen $\log K_{o/w}$ -Wert werden mit den Silikonschläuchen nicht erfasst. Die Nachweisgrenzen der Schlauchextraktion können durch ein größeres Injektionsvolumen (100 µl statt 30 µl) noch weiter verbessert werden, dann ist aber die Möglichkeit der mehrfachen Injektion eines Extraktes nicht mehr gegeben.

4.4.2.7 Untersuchung von Ionensuppressionseffekten

Bei der Elektrospray-Ionisierung können durch die Anwesenheit von Matrixkomponenten die Ionisierungsprozesse in der Ionenquelle so beeinflusst werden kann, dass es zu Signalunterdrückungen (Ionensuppression) oder in einigen Fällen auch zu Signalverstärkungen kommt (Souverain et al., 2004). Aus diesem Grund wurden vor der Analyse von Realproben sowohl die Direktinjektion als auch die Schlauchextraktion auf Ionensuppressionseffekte untersucht.

Für die Direktinjektion wurde einer realen Wasserprobe, in der die Pestizide nicht nachgewiesen wurden, das Standardgemisch (Konzentration zwischen 200 und 2000 ng/L) zugegeben („matrix matched“ Standard) und mit den Ergebnissen eines wässrigen Standards, der die gleiche Konzentration enthielt, verglichen. Es wurden je 30 µl injiziert. Die Injektionen wurden dreimal wiederholt und die relativen Standardabweichungen der Peakflächen lagen zwischen 3 und 9%.

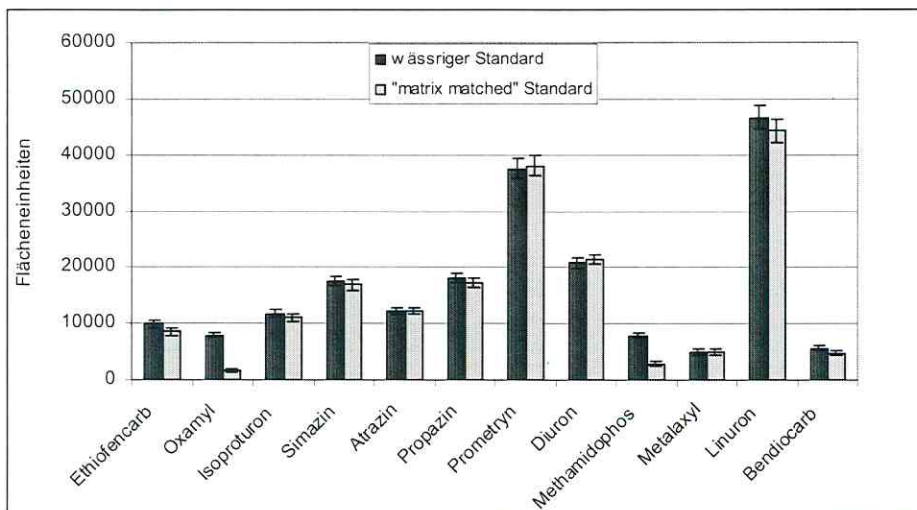


Abb. 4.48: Test auf Ionensuppressionen bei der direkten Injektion von 30 µl.

Für Oxamyl und Methamidophos waren die Peakflächen in der Realprobe deutlich geringer (Abb. 4.48), was zeigt, dass diese beiden Komponenten durch die Matrixbestandteile in der Realprobe schlechter ionisiert werden. Eine Auswertung dieser beiden Analyten mit einer externen Kalibrierung würde zu niedrige Konzentrationen ergeben. Alle anderen Komponenten können mit einer externen Kalibrierung quantifiziert werden.

Danach wurde untersucht, ob die Schlauchextraktion eine genügende Abtrennung der Matrix gewährleistet, um diese Ionensuppressionseffekte zu eliminieren. Dafür wurden 15 ml der Realprobe, in der die Pestizide nicht nachweisbar waren, mit einem Silikonschlauch extrahiert und mit dem Lösungsmittelgemisch desorbiert. Weiterhin wurde reines HPLC-Wasser auf die gleiche Weise mit den Silikonschläuchen extrahiert und diese anschließend desorbiert. Den erhaltenen Extrakten wurde jeweils das Standardgemisch (Konzentration zwischen 200 und 2000 ng/L) zugegeben und je 30 µl wurden in das HPLC-Tandem-MS System injiziert. Die erhaltenen Peakflächen wurden miteinander verglichen. (Abb. 4.49). Wenn mit den Schläuchen Matrixbestandteile aus der Realprobe extrahiert werden, die zu Ionenunterdrückung führen, würde sich das in diesem Vergleich zeigen. Die Injektionen wurden dreimal wiederholt und die relativen Standardabweichungen der Peakflächen lagen zwischen 6 und 11%.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

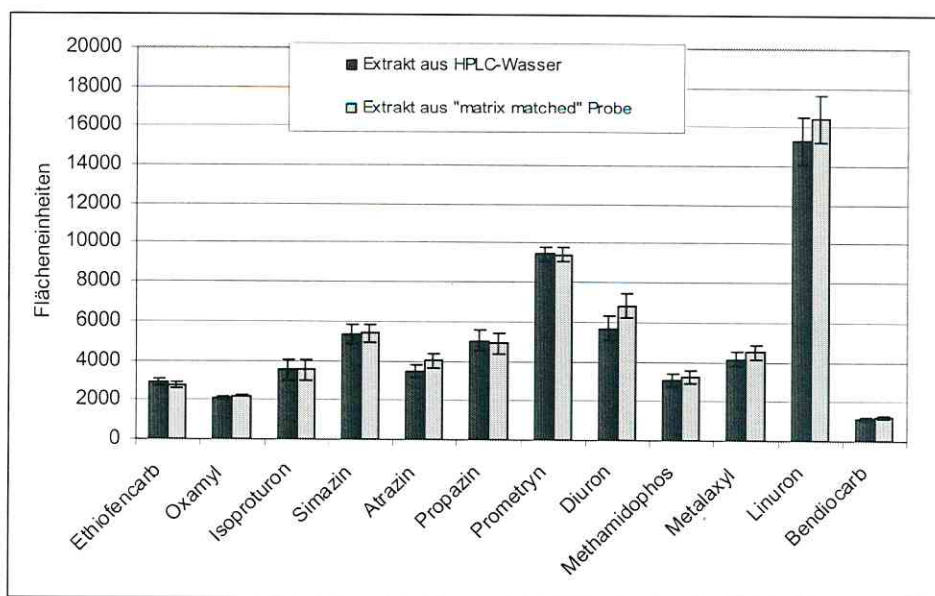


Abb. 4.49: Test auf Ionensuppressionen bei der Schlauchextraktion, je 30 µl Injektionsvolumen.

In Abbildung 4.49 wird ersichtlich, dass sich für beide Extrakte die Peakflächen für alle Analyten nicht unterscheiden. Die Matrixbestandteile, die bei der Direktinjektion zu Ionenunterdrückung führen, werden wahrscheinlich durch die Schlauchextraktion ausreichend abgetrennt. Dies verdeutlicht, dass mit der Schlauchextraktion solche Ionensuppressionseffekte eliminiert werden können.

4.4.2.8 Analyse von Realproben

Es folgte die Analyse einer kontaminierten Flusswasserprobe, aus dem Bitterfelder Raum, in der Pestizide in nachweisbaren Konzentrationen vermutet wurden. Bei Anwendung der Schlauchextraktion wurde die Probe sowohl unverdünnt als auch in einer Verdünnung von 1:5 jeweils unter den optimierten Extraktionsbedingungen (Zugabe von 3,5 g NaCl, 20 Minuten Extraktionszeit, 20 Minuten Desorptionszeit) untersucht. Anschließend wurden 30 µl des Extraktes in das Analysensystem injiziert. Die Direktinjektion erfolgte mit einem Volumen von 100 µl. Die Komponenten, die bei der Direktinjektion Probleme bezüglich der Ionensuppression aufwiesen (Oxamyl und Methamidophos), waren in den Proben nicht detektierbar. Deshalb erfolgten sowohl die Quantifizierung der Direktinjektion als auch die Quantifizierung der verdünnten und unverdünnten Schlauchextraktion mit den jeweiligen externen Kalibrierfunktionen. Außerdem wurde die Probe mit der Methode der

Standardaddition quantifiziert. Für die Standardaddition wurden der unverdünnten Probe vor der Schlauchextraktion jeweils 3 Standardlösungen zugegeben. Die erste Standardlösung enthielt die Analyten in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,2 und 2 µg/L, die zweite zwischen 1 µg/L und 10 µg/L und die dritte zwischen 2 und 20 µg/L. Um Verdünnungseffekte zu vermeiden, lag das zugegebene Volumen jeweils unter 0,1%. Die Auswertung erfolgte über die Extrapolation der Regressionsgeraden auf die x-Achse. Die Standardaddition zeigte für diesen Konzentrationsbereich eine sehr gute Linearität (R^2 zwischen 0,999 und 1). Die Konzentrationen, die in der Realprobe mit den einzelnen Verfahren gefunden wurden, sind in Tabelle 4.26 aufgelistet.

Tab. 4.26: Quantifizierung einer Realprobe mit verschiedenen Methoden, je unter optimierten Bedingungen

Konz. der Analyten/ Methode	Simazin [ng/L]	Atrazin [ng/L]	Propazin [ng/L]	Prometryn [ng/L]
Direktinjektion	1360	120	133	2270
Schlauchextraktion	446	48	76	1490
Schlauchextraktion 1:5 verdünnt	1535	155	166	2810
Standardaddition mit Schlauchextraktion	1390	127	129	2350

Die Analyse der Probe mit den verschiedenen Verfahren zeigt, dass die Ergebnisse, die mit der Direktinjektion erhalten werden, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Standardaddition liegen. Die Werte der 1:5 verdünnten Schlauchextraktion sind etwas höher, liegen aber noch in einer akzeptablen Übereinstimmung. Die Triazine werden in Konzentrationen gefunden, die teilweise weit über dem Grenzwert von 0,1 µg/L je Pestizid in Trinkwasser liegen. Mit der Schlauchextraktion der unverdünnten Probe werden für alle nachweisbaren Substanzen deutlich geringere Werte erhalten. Der Grund für diese Abweichungen liegt, wie in Kapitel 4.4.2.7 gezeigt wurde, nicht an Ionensuppressionseffekten durch die Matrix. Auch eine Sättigung der Silikonschläuche kann nicht der Grund für die geringen Konzentrationswerte sein, da in diesem Falle die Standardaddition keinen linearen Zusammenhang ergeben würde. Eine Erklärung für die Abweichungen kann in Wechselwirkungen der Analyten mit den Matrixbestandteilen liegen, welche zu einer verzögerten Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der wässrigen und der Silikonphase führen können. Weiterhin können sich durch die Interaktionen mit den Matrixbestandteilen neue Gleichgewichte einstellen, resultierend in veränderten Extraktionsausbeuten für die

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Analyten (Quintana et al., 2004). Diese Matrixwechselwirkungen scheinen stark von der Komplexität der Matrix abzuhängen, denn für die 1:5 verdünnte Probe traten solche Probleme nicht auf, was durch die akzeptable Übereinstimmung der Ergebnisse mit der Standardadditionsverfahren und der Direktinjektion belegt wird. Auch andere Autoren beschreiben zeitlich verzögerte Gleichgewichtseinstellungen durch Matrixbestandteile. Möder et al. (1997) fanden bei der Extraktion von Phenolen mit der SPME eine verringerte Ausbeute bei Anwesenheit von Huminsäuren und Tensiden. Durch eine Verlängerung der Extraktionszeit von 30 Minuten auf 45 Minuten wurden bei einer Anwesenheit von Huminsäuren in Konzentrationen von 17 mg/L die ursprünglichen Ausbeuten wieder erreicht. Bei einer höheren Huminsäurekonzentration von 130 mg/L war die Gleichgewichtseinstellung nach 70 Minuten vollzogen.

Es wurde nun untersucht, ob eine Verlängerung der Extraktionszeit bei der Extraktion einer Realprobe zu der ursprünglichen Extraktionsausbeute führt. Dafür wurde der zeitliche Extraktionsverlauf anhand einer aufgestockten Realprobe („matrix matched“ Standard) zwischen 5 und 200 Minuten untersucht. Im Gegensatz zu der Extraktion des wässrigen Standards, bei dem die Gleichgewichtseinstellung nach 20 Minuten vollzogen war, wurde ein kontinuierlicher Anstieg der Extraktionskurve für alle Analyten beobachtet. Zwischen 150 und 200 Minuten flachte der Anstieg der Kurve ab und nach 200 Minuten war ein Plateau erreicht. Die Extraktionsausbeuten nach 200 Minuten entsprachen annähernd denen, die mit dem wässrigen Standard nach 20 Minuten erhalten wurden und sind in Tabelle 4.27 dargestellt.

Tab. 4.27: Vergleich der Extraktionsausbeuten im wässrigen Standard nach 20 Minuten und im „matrix matched“ Standard nach 200 Minuten

Substanz	WDF [%] wässriger Standard 20 Minuten	WDF [%] „matrix matched“ Standard 200 Minuten
Ethiofencarb	53	66
Oxamyl	5	5
Isoproturon	63	64
Simazin	51	63
Atrazin	71	75
Propazin	66	65
Prometryn	53	58
Diuron	44	54
Methamidophos	0	0
Metalaxyl	55	61
Linuron	59	70
Bendiocarb	61	74

Diese Untersuchungen verdeutlichen, dass die Anwesenheit der Matrix die Gleichgewichtseinstellung verlangsamt, aber nicht verändert. Um dies zu belegen, wurde erneut eine Realprobe, die von ihrer Komplexität her der vorher untersuchten Realprobe ähnelte, mit der Schlauchextraktion bei einer Extraktionszeit von 200 Minuten extrahiert. Die Ergebnisse wurden mit denen einer Schlauchextraktion eines 1:5 verdünnten Standards und mit denen einer Direktinjektion verglichen. Das Injektionsvolumen betrug 30 µl bei der Schlauchextraktion und 100 µl bei der Direktinjektion. Wie in Tabelle 4.28 zu sehen ist, stimmen die Ergebnisse gut überein.

Tab. 4.28: Quantifizierung einer weiteren Realprobe mit verschiedenen Methoden und verschiedenen Extraktionszeiten

Substanz	Schlauchextraktion unverdünnte Probe 200 min	Schlauchextraktion 1:5 Verdünnung 20 min	Direktinjektion
Simazin	1390	1260	1140
Atrazin	101	121	103
Propazin	109	127	105
Prometryn	2370	2005	2030

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dieser Vergleich zeigt, dass für die Schlauchextraktion-HPLC-Tandem-MS die Quantifizierung über eine externe Kalibrierung möglich ist, wenn für stark matrixbelastete Proben eine detaillierte Untersuchung der benötigten Zeitdauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts erfolgt.

4.4.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der Schlauchextraktion

Die Untersuchungen zum Einsatz der Schlauchextraktion haben gezeigt, dass diese kostengünstigen Polysiloxanmaterialien zur empfindlichen Anreicherung einer Vielzahl organischer Verbindungen geeignet sind. Neben unpolaren Analyten wie polychlorierten Biphenylen mit $\log K_{o/w}$ -Werten bis zu 7 (PCB 138) können polare Stoffe mit $\log K_{o/w}$ -Werten $\geq 1,7$ (Metalaxyl) effektiv angereichert werden. Um noch polarere Analyten anzureichern, sind Polysiloxanschläuche nicht anwendbar, dafür müssten andere Materialien, wie beispielsweise Polyacrylat eingesetzt werden. Die Schlauchextraktion ist sowohl für die Kopplung mit der LVI-GC-MS, als auch mit der HPLC-Tandem-MS hervorragend geeignet; beide Analysenverfahren resultieren in Nachweisgrenzen im unteren ng/L-Bereich für die untersuchten Analyten. Die Schlauchextraktion zeichnet sich weiterhin durch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen der wässrigen Phase und der Silikonphase aus. Die gute Matrixabtrennung, die mit den Silikonschläuchen erreicht wird, ist vor allem bei Einsatz der HPLC-Tandem-MS vorteilig. Ionensuppressionseffekte, wie sie bei der direkten Injektion wässriger Proben auftreten können, werden durch die Matrixabtrennung verhindert. Allerdings kann bei der Schlauchextraktion die Matrix zu einer verzögerten Gleichgewichtseinstellung führen. Diese Effekte scheinen von der Komplexität der Probe abzuhängen. Für eine stark matrixhaltige Realprobe trat eine verzögerte Gleichgewichtseinstellung nur bei Extraktion der unverdünnten Probe auf, bei einer 1:5 Verdünnung erfolgte die Gleichgewichtseinstellung ohne Verzögerung. Eine Ausdehnung der Extraktionszeit auf 200 Minuten verdeutlichte, dass die Anwesenheit der Matrix die Gleichgewichtseinstellung zwar verlangsamt, aber nicht verändert. Komplexe Realproben können demzufolge anhand einer externen Kalibrierung quantifiziert werden, wenn eine ausreichend lange Extraktionszeit gewählt wird. Alternativ kann die Quantifizierung über eine Standardaddition erfolgen. Die Kalibrierung mit einem internen Standard stellt eine weitere Möglichkeit der Quantifizierung dar, wurde aber in diesem Zusammenhang nicht untersucht.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Anwendung von neuen Probevorbereitungstechniken und deren Kopplung mit modernen Analysengeräten. Sowohl die membranunterstützte Lösungsmittlextraktion als auch die Extraktion mit Silikonmaterialien repräsentieren umweltfreundliche Extraktionstechniken, die in die Kategorie „green analytical chemistry“ einzuordnen sind.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die membranunterstützte Lösungsmittlextraktion (MASE) weiterentwickelt und für verschiedene Substanzklassen angewandt. Bei dieser Technik lösen sich die Analyten in der Membran und diffundieren durch das Polymermaterial in ein organisches Lösungsmittel. Die Aufkonzentrierung der Analyten erfolgte zum einen durch deren Überführung in ein kleineres Volumen eines organischen Lösungsmittels (800 µl), zum anderen im Liner des Gaschromatographen bei Anwendung der Large-Volume-Injektion. Diese einfache, lösungsmittelreduzierte Extraktionsmethode bot den Vorteil, dass Wasser, Salze und Partikel von der zu untersuchenden Extraktionsphase abgetrennt wurden. Auch die Bildung von Emulsionen, ein Problem, dass bei der konventionellen flüssig-flüssig Extraktion auftreten kann, wurde durch die Membran verhindert. Aufgrund der guten Membran-zu-Membran Reproduzierbarkeit war ein Austausch der Membranbeutel unproblematisch. Weiterhin existierten bei Verwendung der Membranbeutel keine Probleme mit Memoryeffekten, was bedeutet, dass die Membranbeutel mehrfach verwendet werden können. Mit Hilfe des Multi Purpose Samplers (MPS 2) der Firma Gerstel, der als Probengeber fungiert, war die Technik voll automatisierbar. Es wurde gezeigt, dass die MASE für die Analyse von Substanzen in einem breiten Polaritätsspektrum eingesetzt werden kann, sowohl für polychlorierte Biphenyle mit log $K_{o/w}$ -Werten bis zu 8,3 (PCB 180) als auch für polarere Analyten wie Phenol mit einem log $K_{o/w}$ -Wert von 1,5. Die gute Matrixabtrennung der MASE wurde durch die Extraktion von Realproben bestätigt; Flusswasser- Wein -und Saftproben wurden mit dieser Technik analysiert. Die Richtigkeit der Ergebnisse wurde durch eine Aufstockung der Realproben bestätigt. Ein Vergleich der MASE und einer weiteren neuen Extraktionsmethode, der SBSE, verdeutlichte, dass beide Methoden erfolgreich für die Bestimmung organischer Kontaminanten in komplexen Proben eingesetzt werden können. Im Gegensatz zu anderen neuen Extraktionstechniken wie der völlig lösungsmittelfreien SPME erzielte die MASE höhere Extraktionsausbeuten und repräsentierte ein robusteres, kostengünstigeres System. Somit stellt die membranunterstützte Lösungsmittlextraktion

ZUSAMMENFASSUNG

durchaus eine Alternative zu der lösungsmittelintensiven, schwer automatisierbaren LLE und der SPE dar.

Der nächste Teil der Arbeit beschreibt die Verkleinerung der bei der MASE eingesetzten Membranbeutel und des Extraktionsvolumens. Daraus entwickelte sich die miniaturisierte membranunterstützte Lösungsmittlextraktion (mini-MASE). Die Untersuchungen zur miniaturisierten MASE zeigten die weitgehende Unabhängigkeit des Extraktionsprozesses von den Dimensionen des Membranbeutels und die bessere Anreicherung der untersuchten Substanzen in einem kleineren Volumen (100 µl). Durch den Einsatz der mini-MASE war die Möglichkeit gegeben, diese Extraktionsmethode mit einer konventionellen heißen split/splitlosen Injektion zu kombinieren. Die mini-MASE wurde zunächst für die Extraktion der PCBs optimiert, aber auch der Einsatz der mini-MASE für ausgewählte flüchtige Verbindungen verlief erfolgreich. Der Vergleich der Analyse von kontaminiertem Flusswasser mit einer Headspace-Extraktion verdeutlichte die verlässliche quantitative Bestimmung dieser VOCs unter Anwendung der mini-MASE. Die mini-MASE zeigte ebenso wie die MASE eine gute Matrixabtrennung. Die Ergebnisse, die mit der mini-MASE erhalten wurden, können hinsichtlich Empfindlichkeit und Präzision durchaus mit den Standardmethoden, wie der Headspace-Extraktion und der Purge-and-Trap Technik konkurrieren. Ein bedeutender Vorteil der mini-MASE liegt in der Extraktion und Analyse von sehr flüchtigen und schwerflüchtigen Verbindungen in einem Schritt. Die voll automatisierte Kopplung der Extraktion mit dem Analysensystem und weitere detaillierte Untersuchungen und Validierungen der simultanen Bestimmung von leicht- und schwerflüchtigen Verbindungen sind Aufgaben, die sich für die Zukunft stellen.

Im letzten Teil der Arbeit stand die Anwendung der Extraktion mit Silikonschläuchen im Vordergrund. Bei der Schlauchextraktion lösen sich die Analyten während der Extraktion in dem Polymermaterial und werden anschließend mit einer kleinen Menge eines Lösungsmittels desorbiert. Die Untersuchungen zeigen, dass die Schlauchextraktion sowohl für die Kopplung mit der LVI-GC-MS, als auch mit der HPLC-Tandem-MS sehr gut geeignet ist; beide Analysenverfahren resultieren in Nachweisgrenzen im unteren ng/L-Bereich für die untersuchten Komponenten. Die Schlauchextraktion zeichnete sich weiterhin durch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen der wässrigen Phase und der Silikonphase aus. Die kostengünstigen Polysiloxanmaterialien waren zur empfindlichen Anreicherung einer Vielzahl organischer Verbindungen geeignet. Neben unpolaren Analyten wie polychlorierten Biphenylen mit log $K_{o/w}$ -Werten bis zu 7 (PCB 138) können polare Stoffe mit log $K_{o/w}$ -

Werten bis zu 1,7 (Metalaxyl) effektiv angereichert werden. Um noch polarere Analyten anzureichern, würde sich der Einsatz anderer Materialien, wie beispielsweise Polyacrylat empfehlen.

Zunächst erfolgte die Kombination der Schlauchextraktion in Verbindung mit einer Lösungsmitteldesorption und mit der LVI-GC-MS anhand ausgewählter organischer Modellanalyten. Die Desorption der Analyten konnte mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln erfolgen. Die Analyse einer kontaminierten Realwasserprobe unter verschiedenen Extraktionsbedingungen führte zu übereinstimmenden Ergebnissen, deren Richtigkeit durch eine Aufstockung der Probe verdeutlicht wurde. Die gute Matrixabtrennung, die mit den Silikonschläuchen erreicht wird, war vor allem bei Einsatz der HPLC-Tandem-MS als Analysenmethode vorteilig. Die Schlauchextraktion in Verbindung mit der HPLC-Tandem-MS ermöglichte dadurch eine geeignete Alternative zur direkten Injektion von Wasserproben, wenn Ionensuppressionen durch Matrixbestandteile auftreten. Für stark matrixhaltige Realproben kann die Gleichgewichtseinstellung zwischen der wässrigen und der Silikonphase zeitverzögert erfolgen. Deshalb muss für Realproben eine ausreichend lange Extraktionszeit gewählt werden, um die Quantifizierung anhand einer externen Kalibrierung ausführen zu können. Eine Alternative ist durch die Quantifizierung über eine Standardaddition gegeben. Die bisher vorliegenden Ergebnisse rechtfertigen es, die preiswerten Schlauchmaterialien analog zu den handelsüblichen „Twistern“ für die Serienanalytik unpolarer und mittelpolarer Kontaminanten in Flüssigkeiten einzusetzen.

LITERATUR

6 LITERATUR

- Aced, G., Möckel, H.J., Liquidchromatographie, (1991) VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim Verlag.
- Ahmed, F.E., Trends Anal. Chem. 22 (2003) 170.
- Aiban, J.A., J. Mass Spectrom. 34 (1999) 157.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P., Humic substances in soil, sediment and water New York, 1985, Wiley.
- Anastas, P.T., Crit. Rev. Analyt. Chem. 29 (3) (1999) 167.
- Antignac, J.P., de Wasch, K., Monteau, F., de Brabander, H., Andre, F., Le Bizec, B., Anal. Chim. Acta 529 (2005) 129.
- Atkins, P.W. Physikalische Chemie, VHC Verlagsgesellschaft Weinheim 1988.
- Audunsson, G.A., Anal. Chem. 58 (1986) 2714.
- Bagheri, H., Mohammadi, A., J. Chromatogr. A 1015 (2003) 23.
- Bagheri, H., Mohammadi, A., Salemi, A., Anal. Chim. Acta 513 (2004) 445.
- Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., J. Microcolumn Separations 11 (1999) 737.
- Balthussen E., PhD-thesis, 2000, University of Technology, Eindhoven.
- Balthussen, E., Cramers, C.A., Sandra, P.J.F., Anal. Bioanal. Chem. 373 (2002) 3.
- Baugh, P.J., Gaschromatographie, (1993), Oxford University Press.
- Belardi, R.P., Pawliszyn, J., Water Pollution Res. J. Can. 24 (1989) 179.
- Beltran, J., Lopez, F.J., Cipria, O., Hernandez, F., J. Chromatogr. A 808 (1998) 257.
- Benijts, T., Vercammen, J., Dams, R., Tuan, H.P., Lambert, W., Sandra, P., J. Chromatogr. B 755 (2001) 137.
- Bicchi, C., Cordero, C., Iori, C., Rubiolo, P., Sandra, P., J. High Resol. Chromatogr. 23 (2000) 539.
- Blanchard, R.D., Hardy, J.K., Anal. Chem. 58 (1986) 1529.
- Buchholz, K.D., Pawliszyn, J., Anal. Chem. 66 (1994) 160.
- Castillo, M., Puig, D. Barceló, D., J. Chromatogr. A 778 (1997) 301.
- Cortazar, E., Zuloaga, O., Sanz, J., Raposo, J.C., Etxebarria, N., Fernandez, L.A., J. Chromatogr. A 978 (2002) 165.

Engewald, W., Teske, J., Efer J., J. Chromatogr. A 842 (1999) 143.

EPA-Methode Nr. 508 (PCBs)

http://www.accustandard.com/asi/pdfs/epa_methods/508.pdf?PHPSESSID=503647ec37dd2c7390a1852e01ab42c7, Februar, 2006

EPA-Methode Nr. 524.2 (VOCs)

http://www.accustandard.com/asi/pdfs/epa_methods/524_2.pdf?PHPSESSID=fcdfac2fd3a1c8694928e0f207c1c0b3, Dezember, 2005

EPA-Methode Nr. 525.1 (PCBs)

http://www.accustandard.com/asi/pdfs/epa_methods/525_1.pdf, Februar, 2006

EPA-Methode Nr. 625 (Phenole)

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8041.pdf>, Dezember 2005

Fernandez, M., Padron, C., Marconi, L., Ghini, S., Colombo, R., Sabatini, A.G., Girotti, S., J. Chromatogr. A 922 (2001) 257.

Florez Menendez, J.C., Fernandez Sanchez, M.L., Fernandez Martinez, E., Sanchez Uria J.E., Sanz-Medel, A., Talanta 63 (2004) 809.

Font, G., Manez, J., Molto, J.C., Pico, Y., J. Chromatogr. A 733 (1996) 449.

Fontanals, N., Puig, P., Galiá, M., Marcé, R.M., Borrull, F., J. Chromatogr. A 1035 (2004) 281.

Gabelmann, A., Hwang, S-T., J. Membr. Sci. 159 (1999) 61.

Godoi, R.H.M., Godoi, A.F.L., Worobiec, A., Andrade, S.J., Hoog, J., Santiago-Silva, M.R., Grieken, R.V., Microchim. Acta 145 (2004) 53.

Golfonopoulos, S.K., Lekkas, T.D., Nikolaou, A.D., Chemosphere 45 (2001) 275.

Gorecki, T., Namiesnik, J., Trends Anal. Chem, vol. 21 no. 4 (2002) 276.

Gottwald, W., GC für Anwender, (1995), VCH, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.

Grob, K., J. Chromatogr. A 703 (1995) 265.

Harland, B.J., Nicholson, P.J., Sci. Total Environ. 135 (1993) 37.

Hauser, B., Popp, P., J. Chromatogr. A 909 (2001 a) 3.

Hauser, B., Popp, P., J. Sep. Sci. 24 (2001 b) 551.

Hauser, B., Popp, P., Kleine-Benne, E., J. Chromatogr. A 963 (2002) 27.

Hauser, B., Schellin, M., Popp, P., Anal. Chem. 76 (2004) 6029.

LITERATUR

- Ho, T.S., Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., J. Chromatogr. A 963 (2002) 3.
- Hoffmann, M.R., Hua, I., Höchemer, R., Ultrasonics Sonochemistry 3 (1996) 163.
- Hou, L., Shen, G., Lee, H.K., J. Chromatogr. A 958 (2003) 107.
- Hou, L. Lee, H.K., J. Chromatogr. A 1038 (2004) 37.
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A. Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 2489.
- Huybrechts, T., Dewulf, J., van Langenhove, H., J. Chromatogr. A 1000 (2003) 283.
- Hyötyläinen, T., Riekkola, M-L., Anal. Bioanal. Chem. 378 (2004) 1962.
- Ibanez, M., Pico, Y., Manes, J., J. Chromatogr. A 727 (1996) 245.
- Jinno, K., Muramatsu, T., Saito, Y., Kiso, Y., Magdic, S., Pawliszyn, J., J. Chromatogr. A 754 (1996) 137.
- Jönsson, J.A., Mathiasson, L., Trends Anal. Chem. 18 (1999 a) 318.
- Jönsson, J.A., Mathiasson, L., Trends Anal. Chem. 18 (1999 b) 325.
- Jönsson, J.A., Mathiasson, L., J. Chromatogr. A 902 (2000) 205.
- Klöpfer, A., Quintana, J.B., Reemtsma, T., J. Chromatogr. A 1067 (2005) 153.
- Koal, T., (2003): „*Untersuchungen zur on-line Kombination von Festphasenextraktion, Hochdruckflüssigchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie für die schnelle und simultane Bestimmung von Pestiziden in Wässern*“ Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig
- Kojima, M., Tsunoi, S., Tanaka, M., J. Chromatogr. A 1042 (2004) 1.
- Kolahgar, B., Hoffmann, A., Heiden, A.C., J. Chromatogr. A 963 (2002) 225.
- Knutsson, M., Mathiasson, L., Jönsson, J.A., Chromatographia, 42 (1996) 165.
- Lambropoulou, D.A. Albanis, T.A., J. Chromatogr. A 922 (2001) 243.
- Lambropoulou, D.A. Albanis, T.A., J. Chromatogr. A 993 (2003) 197.
- Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A., Albanis, T.A., Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 932.
- Lanchote, V.L., Bonato, P.S., Cerdeira, A.L., Santos, N.A.G., Carvalho, D., Gomes, M.A., Water Air Soil Pollut. 118 (2000) 329.
- Lindegard, B., Björk, H., Jönsson, J.A., Mathiasson, L., Olsson, A.M., Anal. Chem. 66 (1994) 490.

LITERATUR

- Louter, A.J.H., van Beekvelt, C.A., Montanes, P.Cid, Slobodnik, J., Vreuls, J.J., Brinkmann, U.A.Th., *J. Chromatogr. A* 725 (1996) 67.
- Luo, Y.Z., Yang, M.J., Pawliszyn, J., *J. High Resol. Chromatogr.* 18 (1995) 727.
- Majors, R.E., *LC-GC Dez.* (2001) 2.
- Major, R.E., *LC-GC Eur.* 16 (2003) 71.
- Martinez, E., Lacorte, S., Llobet, I., Viana, V., Barcelo, D., *J. Chromatogr. A* 959 (2002) 181.
- Melcher, R.G., Morabio, P.L. *Anal. Chem.* 62 (1990) 2183.
- Melcher, R.G., Bukke, D.W., Hughes, G.H., *Anal. Chem.* 64 (1992) 2258.
- Mestres, M., Marti, M.P., Miracle, M., Sala, C., Busto, O., J. Guasch, *Tecnicas. Lab.* 251 (2000) 289.
- Miermans, C.J.H., van der Velde, L.E., Frintrop, P.C.M., *Chemosphere* 40 (2000) 39.
- Mitra, S., Zhu, N., Zhang, X., Kebbekus, B., *J. Chromatogr. A* 736 (1996) 165.
- Möder, M., Schrader, S., Franck, U., Popp, P., *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 326.
- Montero, L., Popp, P., Paschke, A., Pawliszyn, J., *J. Chromatogr. A*, 1025, (2004) 17.
- Montero, L., Conradi, S., Weiss, H., Popp, P., *J. Chromatogr. A* 1071 (2005) 163.
- Moreno Cordero, B., Perez Pavon, J.L., Garcia Pinto, C., Fernandez Laespada, M.E., Carabias Martinez, R., Rodriguez Gonzalo, E., *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 195.
- Mothes, M., Popp, P., Wennrich, R., *Chromatographia* 57 (2003) 249.
- Müller, C., Schäfer, P., Störtzel, M., Vogt, S., Weinmann, W., *J. Chromatogr. B*, 773, (2002) 47.
- Müller, S., Möder, M., Schrader, S., Popp, P., *J. Chromatogr. A* 985 (2003) 99.
- Nakamura, S., Nakamura, N., Ito, S., *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 674.
- Nordberg, J., Thordarson, E., *Analyst* 125 (2000) 673.
- Ochiai, N., Sasamoto, K., Takino, M., Yamashita, S., Daishima, S., Heiden A., Hoffmann A., *Analyst* 126 (2001) 1652.
- Papantoni, M., Djane, N-K., Ndungu, Jönsson, J.A., Mathiasson, L., *Analyst* 120 (1995) 1471.
- Pawliszyn, J., *Anal. Chem.* 75 (2003) 2543.
- Paul, D., *GIT Labor-Fachzeitschrift Okt.* (1997) 960.

LITERATUR

- Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., *Anal. Chem.* 72 (1999) 2650.
- Pehkonen, S.O., Zhang, Q., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32 (1) (2002) 17.
- Peng, J., Wan, A., *Chemosphere* 36 (1998) 2731.
- Popp, P., Bauer, C., Wennrich, L., *Analytica Chimica Acta*, 436 (2001) 1.
- Popp, P., Bauer, C., Hauser, B., Keil, P., Wennrich, L., *J. Sep. Sci.* 26 (2003) 961.
- Popp, P., Bauer, C., Paschke, A., Montero, L., *Anal. Chim. Acta* 504 (2004) 307.
- Popp, P., Keil, P., Montero, L., Rückert, M., *J. Chromatogr. A* 1071 (2005 a) 155.
- Popp, P., Hauser, B., Schellin, M., Wennrich, L. (2005 b): New solvent-reduced techniques for the extraction of environmental contaminants, ExTech 2005, Campinas (Vortrag), Publikation in Vorbereitung.
- Pratt, K., Pawliszyn J., *Anal. Chem.* 64 (1992) 2101.
- Quintana, J.B., Rodil, R., Reemtsma, T., *J. Chromatogr. A* 1061 (2004) 19.
- Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S., Krogh, M., Ugland, H.G., Gronhaug, T., *J. Chromatogr. A* 873 (2000) 3.
- Rasmussen, K.E. Pedersen-Bjergaard, S, *Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 1.
- Reemtsma T., *Trends Anal. Chem.* vol. 20, (2001) 533.
- Renberg, L., Lindström, K., *J. Chromatogr.* 214 (1981) 327.
- Ribeiro, A., Neves, M.H., Almeida, M.F., Alves, A., Santos, L., *J. Chromatogr. A* 975 (2002) 267.
- Rodriguez, I., Llompart, M.P., Cela, R., *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 291.
- Sánchez, M.T.G., Pavón, J.L.P., Cordero, B.M., *J. Chromatogr. A* 766 (1997) 61.
- Sandra, P., Tienpont, B., Vercammen, J., Tredoux, A., Sandra, T., David, F., *J. Chromatogr. A* 928 (2001) 117.
- Santos, F.J, Galceran M.T., *Trends Anal. Chem*, vol. 21, (2002) 672.
- Schellin, M., Popp, P., *J. Chromatogr. A* 1020 (2003) 153.
- Schellin, M., Hauser, B., Popp, P., *J. Chromatogr. A* 1040 (2004) 251.
- Schellin, M., Popp, P., *J. Chromatogr. A* 1072 (2005) 37.
- Schellin, M. Popp, P., *J. Chromatogr. A* 1103 (2006) 211.

- Segal, A., Gorecki, T., Mussche, P., Lips, J., Pawliszyn J., J. Chromatogr. A, 873 (2000) 13.
- Shen Y., Grönberg, L., Jönsson, J.A., Anal. Chim. Acta 292 (1994) 31.
- Shu, Y.Y., Wang, S.S., Tardif, M., Huang, Y., J. Chromatogr. A 1008 (2003) 1.
- Smith, R.M., J. Chromatogr. A 1000 (2003) 3.
- Souverain, S., Rudaz, S., Veuthey, J-L., J. Chromatogr A, 1058, (2004) 61.
- Staude, E., Membranen und Membranprozesse, VCH Verlagsgesellschaft, D-6940, Weinheim, Deutschland, 1992.
- Teske, J., Efer, J., Engewald, W., Chromatographia 46 (1997), No. 11/12, 580.
- Teske, J. (1999): „*Large-Volume-Injektion in der Kapillar-Gaschromatographie: Möglichkeiten der temperaturprogrammierten Injektion (PTV) bei der Bestimmung von organischen Wasserinhaltsstoffen*“, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig
- Tredoux, A.G.J., Lauer, H.H., Heidemann, T., Sandra, P., J High Resol. Chromatogr. 23 (2000) 644.
- Ugland, H.G., Krogh, M., Rasmussen, K.E., J. Chromatogr. B (2000) 749, 85.
- Valor, I., Molto, J.C., Apraiz, D., Front, G. J. Chromatogr. A 767 (1997) 195.
- van de Merbel, N.C., Hageman, J.J., Brinkman, U.A.Th., J. Chromatogr. 634 (1993) 1.
- van de Merbel, N.C., J. Chromatogr. A 856 (1999) 55.
- Wang, Y., Kwok, Y.C., He, Y., Lee, H.K., Anal.Chem. 70 (1998) 4610.
- Wennrich, L., Popp, P., Möder, M., Anal.Chem. 72 (2000) 546.
- Westbom, R., Thörneby, L., Zorita, S., Mathiasson, L., Björklund, E., J. Chromatogr. A 1033 (2004) 1.
- Westover, L.B., Tou J.C., Mark, J.H., Anal Chem 46 (1974) 568.
- Yang, M.J., Luo, Y.Z., Pawliszyn, J., Chemtech, Oct (1994) 31.
- Zhang, Z., Porschmann, J., Pawliszyn, J., Analytical Communications 33 (1996) 219.
- Zhou, Q., Liu, J., Liu, G., Jiang, G., Microchemical Journal, 74 (2003) 157.
- Zoccolillo, L., Amendola, L., Cafaro, C., Insogna, S., J. Chromatogr. A 1077 (2005) 181.
- Zuin, V.G., Montero, L., Bauer, C., Popp, P., J. Chromatogr. A 1091 (2005) 2.

ANHANG

7 ANHANG

Tab. A1: Geradengleichungen der Kalibrierung der Schlauchextraktion, 9 Konzentrationsstufen zwischen 0,5 ng/L und 1000 ng/L

Bedingungen/ Substanz	Pur + Cyclohexan	Salz + Ethylacetat
4-Chlor-3-methylphenol	-	$y = 342,7x + 4147$
2,4,6-Trichlorphenol	-	$y = 422,65x - 1169,1$
Pentachlorbenzol	$y = 1925x + 762,55$	$y = 1508,9x + 4033,5$
α -Lindan	$y = 467,8x + 750,34$	$y = 451,01x + 29105$
Atrazin	$y = 66,275x + 631,81$	$y = 1826,1x + 2374,3$
Propazin	$y = 264,89x - 139,34$	$y = 1673,6x + 11136$
PCB 28	$y = 2349,2x + 4923,5$	$y = 2951,6x + 53230$
Parathion-methyl	$y = 189,27x + 1713,5$	$y = 662,7x + 70577$
Ametryn	$y = 120,07x + 2769,5$	$y = 1081,4x + 2709,3$
Prometryn	$y = 1200,2x + 1147$	$y = 3686,2x - 882,44$
Fenitrothion	$y = 221,67x + 903,5$	$y = 453,91x + 78104$
Bromophos	$y = 1029,2x + 504,07$	$y = 1788,8x + 6305,2$
PCB 101	$y = 2243,2x + 2502,8$	$y = 2284,2x + 18340$
PCB 138	$y = 2177,5x + 956,91$	$y = 2124x + 5062,4$

ANHANG

Tab. A2: Modellsubstanzen mit dem ersten Ionenübergang (MRM-Modus) und den optimierten Messparametern.

	Precursor-Ion	1. Übergang	DP [V]	FP [V]	EP [V]	CE [eV]
Ethiofencarb	226	107	16	400	10	29
Oxamyl	237	72	1	350	4	29
Isoproturon	207	72	22	400	12	40
Simazin	202	132	20	400	8	29
Atrazin	216	174	25	400	10	28
Propazin	230	146	25	400	10	35
Prometryn	242	158	25	400	10	35
Diuron	233	72	20	400	8	40
Methamidophos	142	94	26	400	11	19
Metalaxyl	280	220	46	400	12	19
Linuron	249	160	20	400	11	28
Bendiocarb	224	167	13	400	8	13

Tab. A3: Modellsubstanzen mit dem zweiten Ionenübergang (MRM-Modus) und den optimierten Messparametern.

	Precursor-Ion	2. Übergang	DP [V]	FP [V]	EP [V]	CE [eV]
Ethiofencarb	226	164	16	400	10	15
Oxamyl	237	90	1	350	4	17
Isoproturon	207	165	22	400	12	22
Simazin	202	124	20	400	8	25
Atrazin	216	104	25	400	10	40
Propazin	230	-	-	-	-	-
Prometryn	242	200	25	400	10	28
Diuron	233	160	20	400	10	35
Methamidophos	142	125	26	400	10	19
Metalaxyl	280	160	46	400	10	31
Linuron	249	182	20	400	11	26
Bendiocarb	224	109	13	370	9	25

ANHANG

Tab A4: RSD-Werte für die Direktinjektion (Injektionsvolumen: 100 µl) und die Schlauchextraktion (Injektionsvolumen: 30 µl), n = 3, c = 200 bis 2000 ng/L.

Bedingungen/ Substanz	Direktinjektion		Schlauchextraktion	
	Mittelwert	RSD(%)	Mittelwert	RSD(%)
Ethiofencarb	12722	5,7	6465	5,8
Oxamyl	8947	4,0	0	-
Isoproturon	17789	4,2	9559	14,4
Simazin	19356	4,5	7143	8,9
Atrazin	14322	3,3	14117	10,0
Propazin	19722	4,3	35711	10,8
Prometryn	34422	5,3	100867	4,1
Diuron	21422	4,5	11260	10,7
Methamidophos	9503	4,2	0	-
Metalaxyl	19356	3,0	7483	8,3
Linuron	48256	4,2	117833	7,9
Bendiocarb	4147	9,3	1873	5,7

Tab. A5: Kalibrierfunktionen für die Direktinjektion (Injektionsvolumen: 100 µl) und die Schlauchextraktion (Injektionsvolumen: 30 µl), je 5 Konzentrationspunkte zwischen 20 ng/L und 20 µg/L

Bedingungen/ Substanz	Direktinjektion		Schlauchextraktion	
	Geradengleichung	R ²	Geradengleichung	R ²
Ethiofencarb	$y = 577,08x + 313,71$	1,000	$y = 234,9x - 240,4$	0,996
Oxamyl	$y = 1964,1x + 366,77$	0,999	-	-
Isoproturon	$y = 680,99x + 185,17$	1,000	$y = 327,57x - 194,32$	0,999
Simazin	$y = 8544,6x - 41,203$	0,999	$y = 64,593x - 218,05$	0,999
Atrazin	$y = 623,22x - 99,062$	0,999	$y = 540,31x - 279,15$	0,999
Propazin	$y = 840,5x - 461,11$	1,000	$y = 619,91x - 309,34$	0,999
Prometryn	$y = 1765,3x - 150,27$	1,000	$y = 688,45x - 355,94$	0,999
Diuron	$y = 518,53x - 33,023$	1,000	$y = 339,43x - 413,99$	0,998
Methamidophos	$y = 417,46x - 96,204$	1,000	-	-
Metalaxyl	$y = 284,1x - 80,749$	0,999	$y = 475,78x - 828,37$	0,998
Linuron	$y = 22455x + 233,12$	0,999	$y = 128,53x - 1549,4$	0,996
Bendiocarb	$y = 204,91x + 225,59$	0,999	$y = 12,175x + 132,57$	0,999

Curriculum Vitae

Manuela Schellin

Roßbachstrasse 16

04315 Leipzig

Tel: 0341-6813553

e-mail: manuela.schellin@gmx.de

Persönliche Daten Geburtstag: 06. 02. 1979

Geburtsort: Halle/Saale

Nationalität: deutsch

Schule

1985- 1989: Grundschule Windischenbernsdorf

1989- 1991: erweiterte Oberschule Scheubengrobsdorf

1991- 1997: Goethe-Gymnasium Gera

Studium

1997-2002: Studium der Chemie an der Universität Leipzig
mit Schwerpunkt Umweltchemie im Hauptstudium

1999: 3 Monate Praktikum an der Universität Campinas,
Brasilien, Bereich: Technische Chemie (Katalysatoren)

2002: Diplomarbeit mit dem Titel: Gaschromatographische
Untersuchungen von Produkten vorbehandelter
Holzproben

Betreuer: Prof. Dr. W. Engewald, Institut für Analytische Chemie,
Universität Leipzig

2002: Abschluss des Studiums mit Diplom Chemie
(Umweltchemie) mit der Gesamtnote: sehr gut

Promotion

seit 01/2003: Promotion am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle,
Department Analytik

Betreuer: Dr. habil. P. Popp in Kooperation mit Prof. Dr. B.
Schulze, Institut für Organische Chemie, Universität
Leipzig

Titel der Promotion: Entwicklung und Anwendung neuer Techniken zur
Extraktion organischer Kontaminanten aus
verschiedenen Matrices

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig
Internet: www.ufz.de