
**Entwicklung und Validierung eines automatisierten Systems
zur quasi-kontinuierlichen Analyse organischer Wasser-
inhaltsstoffe mittels Festphasenmikroextraktion (SPME)**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Christoph Grote
geboren am 9. Dezember 1967 in Höxter

Hannover 1999

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden im Zeitraum August 1996 bis Dezember 1998 am Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung (ITA) in der Abteilung für Bio- und Umweltanalytik, Nikolai-Fuchs-Straße 1, 30625 Hannover, durchgeführt. Die finanzielle Förderung dieser Arbeit erfolgte aus Mitteln der Fraunhofer-Gesellschaft (FhG) und der Bayer AG, Leverkusen.

Referent: Prof. Dr. Gerold Wunsch
Korreferent: Prof. Dr. Karsten Levsen
Tag der Promotion: 19.04.1999

Zusammenfassung

Schlagworte:

Festphasenmikroextraktion (SPME), Gaschromatographie, on-line Überwachung, Wasseranalytik

Die Entwicklung von automatisierten Geräten zur Überwachung einzelner organischer Verbindungen direkt vor Ort gewinnt zunehmend an Bedeutung. So müssen z.B. Chemiewerke den Einlauf ihres Abwassers in die Kläranlage überwachen, um erhöhte Einträge organischer Verbindungen zu erkennen, die die biologische Stufe der Anlage gefährden könnten.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst eine manuelle SPME-Analysenmethode für ausgewählte Abwasserinhaltsstoffe entwickelt und validiert. Im Anschluß daran wurden die Parameter untersucht, die die Extraktionsausbeute beeinflussen, wie z.B. pH-Wert, Methanol- und Salzgehalt.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Monitoringsystem entwickelt, das aus einer Probenvorbereitungseinheit und einer mit einem Gaschromatographen gekoppelten Festphasenmikroextraktionseinheit besteht. Die Analyten werden entweder mit der direkten SPME oder der Headspace-SPME extrahiert. Alle Schritte einschließlich Probenahme, Probenvorbereitung, Extraktion und Analyse laufen vollständig automatisiert unter Computerkontrolle ab. Eine zusätzliche Software erlaubt die Fernbedienung via Modem.

Die Präzision des gesamten Verfahrens wird durch die SPME-Technik limitiert. In der Regel werden sowohl für die direkte als auch für die Headspace-SPME RSD-Werte im Bereich von 1% bis 7% erhalten. Das Analysensystem wurde intensiv im Labor und an einer Abwasseraufbereitungsanlage eines norddeutschen Chemiewerkes getestet. Für die quasi-kontinuierliche Überwachung industriellen Abwassers arbeitet das System ausreichend robust, reproduzierbar und empfindlich.

Als Beispiel für weitere Anwendungen wurde der Analysenautomat im Headspace-SPME Modus zur Analyse polarer, leichtflüchtiger Lösemittel eingesetzt. Mit Hilfe der Carboxen/PDMS-Faser konnten Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich erzielt werden.

Potentielle Anwendungen des Automaten erstrecken sich auf industrielles und kommunales Abwasser sowie auf Trink-, Oberflächen- und Grundwasser.

Eine Kopplung des Systems mit einem Massenspektrometer ist leicht möglich, so daß auch unbekannte Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden können.

Abstract

Keywords:

solid-phase microextraction (SPME), gas chromatography, on-line monitoring water analysis

It is of increasing interest to develop monitoring systems for individual organic compounds in water which can be operated directly on-site. For instance, chemical companies need to monitor the influent of their wastewater treatment plants to detect any increased input of organic compounds which may deteriorate the performance of the biological treatment step.

In the present thesis a manual SPME method for selected wastewater constituents has been developed and validated. Moreover, the effect of methanol content, pH value, salt content, and an excess of compounds on the extraction process have been studied. Several compounds have been investigated for their applicability as internal standards to quantify the compounds of interest.

Based on these results an on-site monitoring system has been constructed which comprises a sample preparation and a solid-phase microextraction (SPME) unit coupled to a GC-FID. The analytes are extracted either by direct or headspace SPME. All steps including sampling, sample preparation, chromatographic separation and detection run fully automated under computer control. An additional software allows remote control via modem.

The overall precision of the system is limited by the SPME technique. In general, RSD values in the range of 1%-7% can be obtained for both direct and headspace SPME. The system was operated and intensively tested in the laboratory and at an industrial waste water treatment plant of a chemical company in Northern Germany. The automated SPME-GC system proved to be sufficiently robust, reproducible and sensitive for semi-continuous monitoring of industrial waste water.

As an example for other potential applications the system was also used for the automated headspace SPME-GC analysis of polar solvents at concentration levels down to the low ppb range using a Carboxen/PDMS fiber.

Potential applications of the automated analyzer include the analysis of industrial or municipal wastewater, drinking water, surface and ground water. The system can easily be coupled to a mass spectrometer, thus allowing identification and quantification of unknown compounds.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Verzeichnis der Abbildungen	IX
Verzeichnis der Tabellen	XI
Abkürzungen und Symbole	XII
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Methoden zur Bestimmung von organischen Wasserinhaltsstoffen	5
2.1 Einleitung.....	5
2.2 Summenparameter.....	6
2.3 Einzelstoffanalytik.....	9
2.3.1 Probenvorbereitung und chromatographische Trennverfahren	9
2.3.2 On-line Kopplungstechniken.....	16
2.4 Zusammenfassung.....	19
3 Festphasenmikroextraktion (SPME)	20
3.1 Beschreibung der Methode	20
3.2 Theoretische Aspekte der SPME	22
3.2.1 Gleichgewichtstheorie	22
3.2.2 Kinetische Theorie.....	24
3.3 SPME-Probenahmetechniken	26
3.3.1 Direkte und Headspace-SPME.....	26
3.3.2 Extraktion mit membrangeschützter Faser	28

3.4	Derivatisierung.....	28
3.5	Kopplung der SPME mit anderen Analysetechniken	29
3.6	Parameter, die die Extraktion beeinflussen	30
3.6.1	Theoretische Aspekte	30
3.6.2	Faserbeschichtung	30
3.6.3	Extraktionszeit	31
3.6.4	Agitation.....	33
3.6.5	Temperatur	34
3.6.6	Matrixeffekte	35
3.6.6.1	pH-Wert	35
3.6.6.2	Salzgehalt	35
3.6.6.3	Organische Lösemittel, niedere Alkohole	36
3.6.6.4	Überschußkomponenten	36
3.6.6.5	Huminstoffe	37
3.7	Quantifizierung mit Hilfe der SPME	38
3.8	SPME-GC Applikationen im Bereich der Wasseranalytik	40
3.9	On-line SPME-GC	42
3.10	Zusammenfassung	44
4	Experimenteller Teil	46
4.1	Materialien	46
4.2	Auswahl von Referenzverbindungen	47
4.3	Herstellung der Standardlösungen	49
4.4	Auswahl der SPME Fasern.....	50
4.5	Durchführung der Festphasenmikroextraktion	51
4.5.1	Manuelle SPME	51
4.5.2	Automatisierte SPME.....	52
4.6	Probenahme von industriellem Abwasser	53
4.7	On-site Betrieb des automatisierten on-line Systems	53

4.8 Instrumentelle Bedingungen.....	55
5 Ergebnisse und Diskussion	57
5.1 Entwicklung und Validierung einer manuellen SPME-Methode.....	57
5.1.1 Auswahl der SPME-Faser	57
5.1.2 Aufnahme von Absorptionsprofilen	59
5.1.3 Aufnahme von Desorptionsprofilen	61
5.1.4 Bestimmung der Desorptionstemperatur und des Carryovers	62
5.1.5 Präzision.....	63
5.1.6 Linearität.....	65
5.1.7 Zusammenfassung	69
5.2 Wichtige Einflußfaktoren	70
5.2.1 Agitation	70
5.2.2 Temperatur	72
5.2.3 pH-Wert	73
5.2.4 Salzgehalt.....	75
5.2.5 Methanolkonzentration	77
5.2.6 Einfluß von Hauptkomponenten auf die Extraktion von Spuren- komponenten.....	78
5.2.7 Zusammenfassung	79
5.3 Quantifizierung	80
5.3.1 Externe Kalibration	80
5.3.2 Interne Kalibration	81
5.3.2.1 Auswahl interner Standards	81
5.3.2.2 Einfluß des pH-Wertes	83
5.3.2.3 Einfluß des Salzgehaltes	83
5.3.2.4 Quantifizierung von realen Abwasserproben mittels ISTD ..	85
5.3.3 Quantifizierung von Realproben mittels Standardaddition.....	89
5.4 Entwicklung eines automatisierten SPME-GC Analysensystems.....	92
5.4.1 Anforderungen.....	92
5.4.2 Aufbau und Funktion des SPME-GC-Systems	93
5.4.3 Automatisierte Steuerung der Probenvorbereitung	101

5.4.4 Programmierung des SPME-GC Systems	104
5.4.5 Fernsteuerung des SPME-GC-Systems	106
5.4.6 Wartung und Pflege des SPME-GC-Systems	106
5.4.7 Betriebskosten	107
5.5 Validierung des automatisierten SPME-GC-Systems	108
5.5.1 Untersuchung der Zuverlässigkeit und Optimierung des Verfahrens	108
5.5.2 Interlaborvergleich	111
5.6 Realproben	113
5.6.1 Vorstudien zur Stabilität der 85 µm PA-Faser in realem Abwasser .	113
5.6.2 Standzeit der 85 µm PA-Faser im vollautomatisierten Betrieb	115
5.6.3 Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten.....	120
5.6.4 Zuverlässigkeit der automatisierten Titration	121
5.6.5 Vollautomatisierter on-site Test des SPME-GC-Systems	122
5.7 Automatisierte Headspace-SPME polarer Lösemittel	137
5.7.1 Methodenentwicklung	137
5.7.2 Validierung.....	138
5.7.3 Salz- und Temperatureffekt	140
5.7.4 Zusammenfassung	140
6 Ausblick, weiterer Forschungsbedarf	141
7 Zusammenfassung	144
8 Literaturverzeichnis	149
Anhang	157
Veröffentlichungen	174
Lebenslauf	176
Danksagung	177
Erklärung zur Dissertation	178

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
Abbildung 1: SPME-Halter für die manuelle Anwendung	20
Abbildung 2: Der Ablauf der SPME-Technik a) Extraktion der Analyten b) Desorption in einem heißen GC- Injektor	21
Abbildung 3: Absorptions-Zeit-Profil (zylindrische Geometrie, perfekt gerührte Lösung mit unendlichem Volumen)	25
Abbildung 4: Absorptions-Zeit-Profile a) 100 µm PDMS-Faser, b) 85 µm PA-Faser	32
Abbildung 5: Schema eines ersten on-line SPME-GC-Systems	42
Abbildung 6: Detailansicht der Durchflußzelle	43
Abbildung 7: Referenzverbindungen	48
Abbildung 8: Container für den on-site Betrieb	53
Abbildung 9: on-site Probenahme	54
Abbildung 10: Aufbau zur Probenvorbereitung	55
Abbildung 11: Vergleich zwischen 100 µm PDMS- und 85 µm PA-Faser	58
Abbildung 12: Absorptionsprofile der 85 µm PA-Faser	60
Abbildung 13: Desorptionsprofile der 85 µm PA-Faser	62
Abbildung 14: Auswirkung der Agitation auf die Extraktionsausbeute	71
Abbildung 15: Einfluß der Temperatur auf die Extraktionsausbeute	73
Abbildung 16: Keto-Enol-Tautomerie von 3-Chlor-4'-fluorpropiophenon	75
Abbildung 17: pH-Abhängigkeit der Extraktion der internen Standards	83
Abbildung 18: Abhängigkeit der Extraktion der internen Standards vom Salzgehalt.....	84
Abbildung 19: Standardaddition (Aminoverbindung)	90
Abbildung 20: Automatisiertes on-line SPME-GC-Analysensystem	94
Abbildung 21: Foto des Prototyps	97
Abbildung 22: Temperierbares Extraktionsgefäß mit integriertem Rührer a) Direkte SPME, b) Headspace-SPME	98
Abbildung 23: Hauptfenster des Pumpensteuerungsprogramms	102
Abbildung 24: Schematischer Ablaufplan der Gaschromatographie und Probenvorbereitung	104

Abbildung 25: Vorgehensweise zur Bestimmung der Programmzeiten	105
Abbildung 26: Stabilität der 85 µm PA-Faser in realem Abwasser (norddeutscher Betrieb, Kläranlageneinlauf, pH 8,7).....	114
Abbildung 27: Stabilität der 85 µm PA-Faser in realem Abwasser (westdeutscher Betrieb, Kläranlageneinlauf, pH 10)	115
Abbildung 28: Faserstabilität (absolute Peakfläche der internen Standards, Extraktion 1-268)	117
Abbildung 29: Faserstabilität (absolute Peakfläche der internen Standards, Extraktion 1-139)	118
Abbildung 30: Faserstabilität (Peakflächenverhältnisse der internen Standards, Extraktion 1-268)	119
Abbildung 31: Faserstabilität (Peakflächenverhältnisse der internen Standards, Extraktion 1-139)	119
Abbildung 32: Chromatogramm einer realen Abwasserprobe	120
Abbildung 33: on-site Ergebnisse (Serie I: 329 Extraktionen, rel. Peakfläche Pentafluoranisol)	125
Abbildung 34: Chromatogramme realer Abwasserproben a) 1. Extraktion, b) 160. Extraktion, c) 320. Extraktion	126
Abbildung 35: Ausschnitt zweier Chromatogramme a) 1. Extraktion, b) 160. Extraktion	127
Abbildung 36: on-site Ergebnisse (Serie II: 137 Extraktionen, rel. Peakfläche Pentafluoranisol)	128
Abbildung 37: Monitoring von Chlorbenzol	129
Abbildung 38: Abnahme der Extraktionsausbeute durch Mehrfachextraktion (Pentafluoranisol)	131
Abbildung 39: Carryoverbestimmung während der on-site Messungen	134
Abbildung 40: Relative Responsefaktoren von Ethanol, THF und 1,4-Dioxan bei verschiedenen Konzentrationen	139
Abbildung 41: Effekt von Salzzusatz und Temperaturerhöhung auf die Extraktionsausbeute	140

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
Tabelle 1: Kommerziell erhältliche SPME-Fasern	31
Tabelle 2: Präzision	64
Tabelle 3: Linearität und Nachweisgrenzen	67
Tabelle 4: Auswahl interner Standards, Präzision	82
Tabelle 5: Versuchsplan zur Quantifizierung mittels ISTD	86
Tabelle 6: Ergebnisse der Quantifizierung mittels ISTD	87
Tabelle 7: Angeschlossene Geräte und Schaltzustände	101
Tabelle 8: Optionen im „Pump Control“ Fenster „TIMES“	103
Tabelle 9: Wartung des SPME-GC-Systems	107
Tabelle 10: Präzision im vollautomatisierten Betrieb	110
Tabelle 11: Automatisierte Quantifizierung organischer Wasserinhaltsstoffe	112
Tabelle 12: Analysenergebnisse einer Realprobe	135
Tabelle 13: Präzision der automatisierten Headspace-SPME	138
Tabelle 14: Nachweisgrenzen	139
Tabelle 15: Instrumentelle Bedingungen (SPME-GC-Methodenentwicklung) ...	157
Tabelle 16: Instrumentelle Bedingungen (Vollautomatisiertes SPME-GC- Verfahren zur Analyse von industriellem Abwasser)	158
Tabelle 17: Instrumentelle Bedingungen (Interlaborvergleich: SPME-GC/MS - SPME-GC/FID, Kapitel 5.5.2)	159
Tabelle 18: Instrumentelle Bedingungen (Vollautomatisiertes Headspace-SPME- GC-Verfahren zur Analyse polarer Lösemittel, Kapitel 5.7)	160

Abkürzungen und Symbole

A	Konstante zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von K
a	Radius des Faserkerns
A/D	analog/digital
AED	Atomemissionsdetektor
AFS	Atomfluoreszenzspektroskopie
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (A dsorbable O rganic H alogens)
B	Konstante zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von K
b	Radius der Faser
BSB	B iologischer S auerstoff b edarf
BTX	Benzol, Toluol, Xylole
CE	Kapillarelektrophorese (C apillary E lectrophoresis)
c_f	Gleichgewichtskonzentration des Analyten in der Faser
c_s	Gleichgewichtskonzentration des Analyten in der Probe
c_s^0	Anfangskonzentration des Analyten in der Probe
CSB	C hemischer S auerstoff b edarf
D	Diffusionskoeffizient
DOC	Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (D issolved O rganic C arbon)
DVB	Divinylbenzol
ECD	Elektroneneinfangdetektor (E lectron C apture D etector)
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
Gl.	Gleichung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (H igh P erformance L iquid C hromatography)
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (I nductively C oupled P lasma)
i. D.	Innerer Durchmesser
ISTD	Interner Standard
IR	infrarot
K	Verteilungskoeffizient
L	Länge der Faser
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (L iquid- L iquid- E xtraction)
LVI	Injektion großer Volumina (L arge V olume I njection)
M	Von der Faser extrahierte Masse des Analyten
MS	Massenspektrometrie

n_f	Stoffmenge des Analyten in der Faser (im Gleichgewicht)
n_s	Stoffmenge des Analyten in der Probe (im Gleichgewicht)
n_s^0	Stoffmenge des Analyten in der Probe (vor der Extraktion)
NPD	Stickstoff-Phosphor-Detektor
NWG	Nachweisgrenze
PA	Polyacrylat
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PED	Fotoemissionsdetektor (P hoto E mission D etector)
pH	Negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
pK_s	Negativer, dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
psi	Druckeinheit (1 psi = 6,9 kPa)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PTV	Temperaturprogrammierter Injektor (P rogrammed- T emperature V aporizer)
r	Radius
rel.	relativ
RSD	Relative Standardabweichung (R elative S tandard D eviation)
SD	Standardabweichung (S tandard D eviation)
SFC	Chromatographie mit überkritischer mobiler Phase (S upercritical F luid C hromatography)
SFE	Extraktion mit überkritischen Fluiden (S upercritical F luid E xtraction)
SPE	Festphasenextraktion (S olid P hase E xtraction)
SPI	Spezieller GC-Injektor (S eptum-equipped P rogrammable I njector)
SPME	Festphasenmikroextraktion (S olid P hase M icro e xtraction)
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TOC	Totaler organischer Kohlenstoffgehalt (T otal O rganic C arbon)
UV	ultraviolett
V_f	Volumen der Faser
V_s	Volumen der Probe
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (V olatile O rganic C ompounds)

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Wasser ist unser wichtigstes Nahrungsmittel. Um eine hohe Qualität dieses Lebensmittels zu gewährleisten, ist eine intensive analytische Überwachung insbesondere der Quellen erforderlich, die der Trinkwassergewinnung dienen. Nicht nur der Mensch benötigt qualitativ hochwertiges Wasser, sondern auch Tiere und Pflanzen, so daß in der Landwirtschaft ebenfalls große Mengen Wasser verbraucht werden. Wasser ist jedoch nicht nur zum Leben wichtig. Die moderne Industrie, insbesondere die chemische Industrie, hat einen hohen Wasserbedarf für die Herstellung ihrer vielfältigen Produkte, die aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind.

Unsere Gesellschaft verlangt von der Industrie, daß die Produktion die Umwelt so wenig wie möglich belastet. Die Reduzierung von Abfallmengen, die Einsparung von Kühlwasser und die ständige Überwachung der Emissionen der Werke sind Anstrengungen der chemischen Industrie, welche im Sinne von Responsible Care, ihrer Selbstverpflichtung zum Schutz der Umwelt, durchgeführt werden. Da die Produktionswässer der chemischen Betriebe aufgrund von unerwünschten Nebenreaktionen und Reinigungsprozessen Fremdstoffe enthalten, die häufig schädlich für die Umwelt sind, müssen diese Wässer im Rahmen bestehender Gesetze und Vorschriften behandelt werden. Große Chemiewerke betreiben dafür eigene Abwasseraufbereitungsanlagen, die neben mechanischen und chemischen auch biologische Reinigungsstufen besitzen. Hierbei wird die Fähigkeit aerober Bakterien, organische Substanzen abzubauen und in niedermolekulare, ungiftige Verbindungen zu überführen, ausgenutzt. Ein unbeabsichtigter Eintrag großer Mengen toxischer Stoffe, wie er z.B. bei Störfällen vorkommt, kann zu einer Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Kleinlebewesen führen. Im schlimmsten Fall kann die gesamte biologische Stufe außer Kraft gesetzt werden, was zu einem erhöhten Schadstoffeintrag in die Gewässer führen kann. Dies ist nicht nur aus ökologischen Gründen zu vermeiden, sondern auch aus ökonomischen, da die Abwasserabgaben nach der eingeleiteten Abwasserfracht berechnet werden. Eine ständige Überwachung wichtiger Einzelkomponenten im Kläranlagenzu- und -ablauf ist daher notwendig, um die

einwandfreie Funktion der Anlage zu gewährleisten. Es ist wichtig, erhöhte Konzentrationen von Verbindungen zu erkennen, die für die biologische Reinigungsstufe und die Umwelt schädlich sind, damit entsprechende Sicherheitsmaßnahmen wie z.B. ein Umleiten des Abwassers in Auffangbecken rechtzeitig durchführbar sind.

Die Beurteilung der organischen Belastung von Wasser geschieht häufig anhand von Summenparametern (BSB₅, CSB, AOX...), die aber zur Überwachung von Einzelsubstanzen nicht geeignet sind. Hierzu ist vielmehr eine aufwendige Analytik erforderlich.

Während in der Vergangenheit leistungsfähige Instrumente wie GC/MS und HPLC/MS zur zuverlässigen Identifizierung und Quantifizierung organischer Inhaltsstoffe in wässrigen Medien entwickelt wurden, sind weitere Anstrengungen hinsichtlich einfacher automatisierter Methoden zur Probenvorbereitung und Probenaufreinigung notwendig. Selbst heute basieren viele standardisierte Verfahren noch auf der Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE), einer arbeitsintensiven Technik, für die große Mengen zum Teil toxischer Lösemittel benötigt werden.

Die Einführung der Festphasenextraktion (SPE) in der Wasseranalytik hat nicht nur die zur Extraktion benötigte Lösemittelmenge deutlich reduziert, sondern auch den pro Analyse erforderlichen Personalaufwand, da automatisierte Systeme zur Verfügung stehen.

Ebenfalls leicht automatisierbar ist die Headspace-Technik, die völlig ohne Lösemittel auskommt und insbesondere für die Analytik flüchtiger Verbindungen vielfach angewendet wird.

Eine Alternative zu diesen herkömmlichen Methoden stellt die relativ neue Methode der Festphasenmikroextraktion (SPME) dar. Sie ist robust, einfach zu bedienen und arbeitet ebenfalls lösemittelfrei. Die Probenahme und Anreicherung der Analyten erfolgen in einem Schritt. Darüberhinaus ist eine Automatisierung leicht möglich. Allein über 100 Publikationen haben die Anwendbarkeit dieser Technik für die Analyse zahlreicher organischer Verbindungsklassen in wässrigen Medien demonstriert.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Validierung eines Analysenautomaten, der direkt vor Ort (on-site) mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion und anschließender gaschromatographischer Bestimmung ver-

schiedene organische Wasserinhaltsstoffe quasi-kontinuierlich überwacht. Ein hoher Automatisierungsgrad mit langen Wartungsintervallen soll dabei eine einfache und kostengünstige Analytik sicherstellen.

Im Hinblick auf den Bedarf der chemischen Industrie für die on-site Überwachung des Kläranlagenzu- und -ablaufs wurde das System für industrielle Abwässer entwickelt. Diese Wässer enthalten in der Regel eine breite Palette unterschiedlichster chemischer Verbindungen, die in einem weiten Konzentrationsbereich vorliegen können. Zudem sind sie häufig durch einen hohen Anteil niedermolekularer Alkohole und anderer Lösemittel, einen hohen Salzgehalt und schwankende pH-Werte charakterisiert. Diese komplexe Matrix stellt daher hohe Anforderungen an das zu entwickelnde Analysensystem. Die erfolgreiche Anwendbarkeit für industrielles Abwasser bedeutet damit gleichzeitig eine Anwendbarkeit für weniger komplexe Wässer wie Grund-, Oberflächen- oder Trinkwasser.

In der vorliegenden Arbeit werden nach einer Übersicht über konventionelle Methoden der Wasseranalytik zunächst die theoretischen Grundlagen der Festphasenmikroextraktion behandelt. Dabei stehen besonders die Aspekte im Vordergrund, die zu berücksichtigen sind, um richtige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Es folgt die Erläuterung der wichtigsten Parameter, welche die Extraktion beeinflussen, und der Methoden der Quantifizierung mittels SPME.

Anschließend wird die Entwicklung einer manuellen SPME-Methode für die Analyse ausgewählter organischer Inhaltsstoffe in industriellem Abwasser beschrieben. Neben der Validierung werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Extraktionsausbeute wie z.B. Temperatur, pH-Wert, Salz- und Methanolgehalt erläutert.

Im Anschluß daran erfolgt die Vorstellung des SPME-GC-Analysenautomaten, der basierend auf den Ergebnissen der manuellen SPME entwickelt wurde. Dieses on-line Monitoringsystem führt sämtliche Verfahrensschritte von der Probenahme, Probenvorbereitung, Extraktion bis hin zur chromatographischen Trennung und Detektion vollständig automatisiert durch. Durch das spezielle Design des

Analysenautomaten ist sowohl die Durchführung der direkten SPME als auch der Headspace-SPME möglich. Das automatisierte System ist so konzipiert, daß manuell entwickelte Methoden direkt übertragbar sind. Im Rahmen der Validierung des Analysenautomaten werden Ergebnisse eines Interlaborvergleichs diskutiert, der von einer italienischen Arbeitsgruppe organisiert wurde, um die Leistungsfähigkeit des Automaten zu überprüfen. Im Anschluß daran erfolgt die Präsentation der Ergebnisse umfangreicher Gerätetests, bei denen insbesondere die Faserstabilität in realem Abwasser und die Zuverlässigkeit des Gesamtverfahrens im on-site Betrieb im Vordergrund standen. In diesem Zusammenhang werden außerdem Fragen zur Wartung und Kalibration erörtert.

Der experimentelle Teil der Arbeit endet mit der Validierung einer vollständig automatisierten Headspace-SPME-Methode, die zur Analyse leichtflüchtiger, polarer Lösemittel entwickelt wurde. Im Ausblick werden Verbesserungsmöglichkeiten und weitere potentielle Anwendungen für das neue Analysensystem diskutiert.

2 Methoden zur Bestimmung von organischen Wasserinhaltsstoffen

2.1 Einleitung

Zur Charakterisierung von (Ab-) Wasser und dessen Inhaltsstoffen stehen eine Vielzahl von Analyseverfahren zur Verfügung. Neben der Erfassung physikalischer Größen wie Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung sowie der Menge der abfiltrierbaren und absetzbaren Stoffe, gibt es eine Reihe von chemischen und biologischen Kenngrößen, sogenannte Summenparameter, die nach genormten Vorschriften bestimmt werden. Die wichtigsten sind im Kapitel 2.2 zusammengestellt.

Der darauf folgende Abschnitt beschreibt Methoden zur Analyse von individuellen, organischen Wasserinhaltsstoffen. Diese Einzelstoffanalytik erfordert einen erheblich größeren Aufwand als die Bestimmung der Summenparameter. Bevor die organischen Inhaltsstoffe mit chromatographischen Verfahren (GC, HPLC) getrennt und detektiert werden können, müssen sie von der wässrigen Matrix abgetrennt und auf eine bestimmbare Konzentration angereichert werden. Die für diese Probenvorbereitung eingesetzten Methoden sind im Abschnitt 2.3.1 dargestellt. Es besteht ein klarer Trend, durch on-line Kopplung dieser Extraktionsmethoden mit den Analysengeräten manuell durchzuführende Probenvorbereitungsschritte zu minimieren. Wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet werden im Abschnitt 2.3.2 präsentiert, wobei insbesondere auf automatisierte Verfahren eingegangen wird.

An der Entwicklung und Verbesserung alternativer Methoden wie Membranverfahren, Biosensoren und Immunoassays wird ebenfalls intensiv geforscht. Sie sind jedoch bisher in der automatisierten Routineanalytik von Wasser- und Abwasser nur für einzelne Spezialfälle geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Verfahren daher nicht näher erläutert.

2.2 Summenparameter

Vorschriften zur (Ab)-Wasseranalytik, die in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ zusammengestellt sind, verlangen zur Charakterisierung des Wassers die Bestimmung von Summenparametern [1].

Dabei werden die organischen Wasserinhaltsstoffe mehr oder weniger vollständig erfaßt und als Summenwert angegeben. Folgende Parameter sind wichtig:

- BSB₅ (DIN 38409, H 51)

Der BSB₅-Wert einer Wasserprobe kennzeichnet den biologischen Sauerstoffbedarf. Er beschreibt die in fünf Tagen mikrobiologisch abbaubare organische Belastung eines Gewässers und wird in mg O₂/L angegeben.

Zur Bestimmung mischt man die Wasserprobe zunächst mit reinem, sauerstoffgesättigtem Wasser und impft sie mit bakterienhaltigem Ablaufwasser aus dem Nachklärbecken an. Nach der Messung des Sauerstoffgehaltes wird die Mischprobe verschlossen bei 20°C aufbewahrt, wobei die Bakterien einen Teil der organischen Inhaltsstoffe abbauen. Die aufgrund dieser Abbauprozesse abnehmende Sauerstoffkonzentration wird nach 5 Tagen erneut vermessen; die Differenz zum Anfangswert ist der BSB₅-Wert in mg O₂/L.

Das Meßergebnis liegt erst frühestens fünf Tage nach der Probenahme vor, so daß diese Kenngröße zur schnellen Beurteilung der Abwasserzusammensetzung nicht geeignet ist.

- CSB (DIN 38409, H 41, H 44)

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) gehört zu den wichtigsten Kenngrößen für Abwasser. Man versteht darunter die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, welche mit den oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen reagiert (1 mol K₂Cr₂O₇ entsprechen 1,5 mol O₂). Der CSB-Wert wird bestimmt, indem man zur mit Schwefelsäure vermischten Wasserprobe Silberionen als Katalysator und Kaliumdichromat hinzugibt, die Probe dann bei 148°C für 2 h am Rückfluß kocht und das nichtverbrauchte Kaliumdichromat anschließend titrimetrisch mit Fe²⁺-Ionen ermittelt. Die Angabe des CSB-Wertes erfolgt nach Umrechnung in mg O₂/L.

Nachteil der CSB-Bestimmung ist, daß stickstoffhaltige Heterocyclen nur anteilmäßig umgesetzt werden [2, S. 200]. Außerdem kann die hohe Temperatur während der Reaktion dazu führen, daß leichtflüchtige Verbindungen entweichen und sich somit der Messung entziehen.

Im Gegensatz zum BSB erfaßt der CSB auch schwer abbaubare, organische Stoffe, die bei der biologischen Abwasseraufbereitung ein Problem darstellen. Das Verhältnis CSB/BSB liefert daher Informationen über die Anteile von leicht und schwer abbaubaren, organischen Verbindungen.

- TOC (DIN 38409, H 3)

Der „Totale organische Kohlenstoffgehalt“ (TOC) charakterisiert den organischen Kohlenstoffgehalt der Probe. Vor der Bestimmung muß der anorganische Kohlenstoffgehalt, der z.B. von gelöstem CO₂ und Carbonaten verursacht wird, durch Zugabe von Phosphorsäure und Erhitzen der Probe auf 150°C entfernt werden, wobei es wieder zu Verlusten leicht flüchtiger Verbindungen kommen kann. Die so vorbereitete Probe wird dann bei ca. 950°C an einem Katalysator mit Luftsauerstoff verbrannt und das dabei entstehende CO₂ z.B. in einem Infrarot-Gasanalysator bestimmt. Die TOC-Bestimmung ist automatisierbar und umweltfreundlicher als die CSB-Bestimmung [2, S. 206]. Bei den geringen Volumina, die zur Bestimmung erforderlich sind, kann es jedoch bei Abwasserproben zu Inhomogenitäten kommen. Daher wird häufig das Abwasser filtriert und nach dem gleichen Verfahren der DOC-Wert bestimmt (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff = dissolved organic carbon).

- AOX (EN 1485, H 14)¹

Der AOX-Wert erfaßt die organisch gebundenen Halogene Chlor, Brom und Iod (angegeben in Chlorid), die an Aktivkohle adsorbierbar sind. Zur Bestimmung säuert man die Wasserprobe zunächst mit Salpetersäure an. Nach der Adsorption der organischen Verbindungen an Aktivkohle wird diese mit einer halogenfreien, angesäuerten Natriumnitratlösung gewaschen, um anorganisches Chlorid zu entfernen, und anschließend im Sauerstoffstrom verbrannt. Aus den organischen

¹ Die Europäische Norm EN 1485:1996 hat den Status einer Deutschen Norm

Halogenverbindungen entstehen dabei Halogenwasserstoffe, die argentometrisch, z.B. mit der Mikro coulometrie, analysiert werden. Bei dieser Bestimmung muß der gelöste organisch gebundene Kohlenstoff (DOC) kleiner als 10 mg/L sein. Man erhält diesen Wert über die TOC-Bestimmung einer vor der Analyse filtrierten Wasserprobe (siehe oben).

- Biotests

Mit Hilfe von Biotests wird die Wirkung einer Abwasserprobe auf lebende Organismen untersucht. Vier normierte Verfahren sind im Wasserhaushaltsgesetz (WHG) aufgenommen [3]:

- Fischttest (DIN 38412, L 15)
- Daphnientest (DIN 38412, L 11)
- Algentest (DIN 38412, L 33)
- Leuchtbakterientest (DIN 38412, L 34)

Der Fischttest, bei dem Goldorfen als Testorganismen eingesetzt werden, dient zur Ermittlung der akut toxischen Wirkung von Abwasserinhaltsstoffen. Zur Bestimmung setzt man der Abwasserprobe über mehrere Verdünnungsstufen Frischwasser zu und ermittelt den Verdünnungsfaktor G_F , bei dem sich das Abwasser während einer Expositionszeit von 48h gerade noch als ungiftig erweist, d.h. alle Testorganismen überleben. Große G_F -Werte zeigen somit eine hohe Toxizität des Abwassers an.

Auf die anderen Biotests soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die hier beschriebenen Parameter erfassen die organischen Verbindungen lediglich als Summe. Sie sind mit relativ geringem Aufwand zu bestimmen und dienen zum Erkennen von Belastungsschwankungen und zur Einschätzung des Ausmaßes von Stoffeinträgen. Über die einzelnen Inhaltsstoffe, die diese Werte verursachen, lassen sich anhand dieser Parameter jedoch kaum Informationen gewinnen.

2.3 Einzelstoffanalytik

2.3.1 Probenvorbereitung und chromatographische Trennverfahren

Zur Analytik individueller organischer Verbindungen im (Ab-) Wasser sind chromatographische Trennverfahren erforderlich. Während thermisch stabile, leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen mit Hilfe der Gaschromatographie getrennt und analysiert werden, setzt man zur Bestimmung thermisch labiler oder schwerflüchtiger Verbindungen die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ein. Als Detektoren für die GC kommen neben dem universellen FID auch selektive Detektoren wie NPD, FPD, AED, ECD oder MS in Frage. Für die HPLC lassen sich sowohl UV- als auch MS-Detektoren einsetzen. Die GC/MS- und die HPLC/MS-Kopplung finden zunehmende Verbreitung, da sie eine erheblich höhere Selektivität bieten. In der Regel können Wasserproben, insbesondere unbehandelte Abwasserproben, nicht direkt in ein GC- oder HPLC-Gerät injiziert werden, so daß der eigentlichen Analytik eine aufwendige Probenvorbereitung und -anreicherung vorausgehen muß. Die zu untersuchenden Analyten müssen mit geeigneten Extraktionstechniken von der Matrix abgetrennt und aufkonzentriert werden. Dem Analytiker stehen dafür unterschiedliche Techniken zur Verfügung. Hierzu gehören sowohl die seit Jahrzehnten eingesetzte Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) als auch neuere Verfahren wie Membranextraktionstechniken, die Extraktion mit überkritischen Gasen (SFE) oder Techniken, bei denen die Extraktion aufgrund der Sorption der Analyten an festen Phasen erfolgt. Besonders die zuletzt genannten Techniken gewinnen an Bedeutung und finden zunehmend Einzug in Routinelabors. Die Festphasenmikroextraktion (SPME) ist als Spezialfall der Festphasenextraktion (SPE) hervorzuheben. Sie besitzt als lösemittelfreie Extraktionstechnik vielversprechende Eigenschaften und hat sich in den letzten Jahren besonders rasch entwickelt. Sie ist die Basis des in dieser Arbeit vorgestellten on-line Monitoringsystems und wird in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

Nachfolgend sind die wichtigsten Extraktions- und Anreicherungsverfahren zusammengestellt. Über die Methoden und Applikationen wurde eine Reihe von Review-Artikeln publiziert. So geben z.B. Puig und Barceló einen Überblick über

aktuelle Methoden zur Analyse phenolischer Verbindungen, wobei die Autoren auch auf Immunoassays und Biosensoren eingehen [4].

Es soll daher in diesem Kapitel nicht um eine detaillierte Behandlung der möglichen Applikationen gehen - das wäre im Rahmen dieser Arbeit gar nicht möglich - als vielmehr um eine Diskussion der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden im Hinblick auf Anreicherungseffekt, Zeitaufwand der Durchführung, Verbrauch organischer Lösemittel, Automatisierbarkeit und Möglichkeit der on-line Kopplung.

- Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE)

Am weitesten verbreitet und sicherlich die am einfachsten durchzuführende Methode der Probenvorbereitung ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) der Wasserproben mit Lösemitteln wie z.B. Hexan, Diethylether oder Methylenchlorid, die sowohl für unpolare als auch für polare Analyten geeignet ist. Sie ist seit langem bekannt und fand Eingang in viele offizielle Analysenvorschriften (z.B. DIN 38407 T2) [1].

Bei der LLE wird die zu untersuchende Probe mit dem Lösemittel versetzt und kräftig gerührt oder geschüttelt, so daß die Analyten gemäß eines Verteilungsgleichgewichtes in die organische Phase übergehen. Diese Phase wird anschließend abgetrennt und auf ein kleines Volumen eingeeengt, von dem wiederum nur ein Bruchteil in das Analysengerät gelangt.

Die Methode ist sehr effizient aber auch sehr unselektiv, da auch störende Matrixbestandteile extrahiert werden. Nachteilig ist, daß es bei der Extraktion zur Bildung von Emulsionen kommen kann, welche die Phasentrennung erschweren. Darüberhinaus erfordert diese Technik große Mengen organischer, z.T. brennbarer Lösemittel. Sie sind in der Regel gesundheitsschädlich und müssen nach der Anwendung entsorgt werden. Ong und Hites schätzen, daß allein durch Anwendung der US-EPA-Methode 608 zur Bestimmung von PCBs und chlorierten Pestiziden in Wasser jährlich 10^5 kg Dichlormethan benötigt werden, die bei der Aufkonzentrierung als Abfall in die Umwelt gelangen [5].

Die Automation der LLE erfordert aufwendige Analysenroboter. Ein solcher Automat wurde z.B. von Goosens et al. entwickelt und für Umwelt- und ökotoxikologische Studien eingesetzt [6].

Mikroextraktionstechniken benötigen geringere Mengen organischer Lösemittel (<10 mL). Sie führen oft jedoch nur in Verbindung mit der Large Volume Injection (LVI, siehe unten) zu ausreichend hohen Empfindlichkeiten. Der Bedarf organischer Lösemittel geht damit auch bei der LLE zurück. So haben Jeannot et al. die Extraktion mittels eines winzigen Lösemitteltropfens (8 µL) beschrieben, der an einem feinen Teflonstab aufgehängt ist und nach der Extraktion direkt in das Analysengerät injiziert werden kann [7]. Dieses Beispiel ist jedoch nur als Spezialfall zu sehen, da sich diese Technik aufgrund der schlechten Automatisierbarkeit und schwierigen Handhabung wohl kaum in der Routineanalytik durchsetzen wird.

- Festphasenextraktion (SPE)

Bei der SPE leitet man ein definiertes Volumen der Probe durch eine Kartusche oder über eine Membran, die mit einem Adsorptionsmaterial gefüllt bzw. beschichtet ist. Die Analyten werden adsorbiert und somit von der Matrix abgetrennt, anschließend mit geeigneten Lösemitteln vom Sorbens eluiert und durch Abblasen des Lösemittels mit Stickstoff oder Helium in der organischen Phase angereichert. Eine Vielzahl von Adsorptionsmaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften ist kommerziell erhältlich. Durch die Auswahl geeigneter Sorbentien lassen sich bestimmte Analytklassen selektiv anreichern. Die SPE ist auch für polare Verbindungen geeignet. So konnten Phenole sowohl mit als auch ohne Derivatisierung erfolgreich an einem Harz auf Basis von Polystyroldivinylbenzol angereichert werden [8]. Empfindlichkeitssteigerungen sind sehr leicht möglich, indem das über die Kartusche gegebene Probenvolumen vergrößert wird (ca. 1 bis > 100 L).

Bei der SPE sind in der Regel folgende Schritte durchzuführen: Probenvorbereitung (z.B. Filtration, Einstellung des pH-Wertes), Konditionierung der SPE-Säule, Probenaufgabe, Waschen und Trocknen der Säule und Elution der Analyten. Bei dieser Technik ist der Verbrauch an organischen Lösemitteln gegenüber der LLE drastisch reduziert. Dieser Aspekt ist nicht nur aus ökologischen Gründen wichtig, sondern reduziert entsprechend die hohen Kosten, die bei der Entsorgung organischer Lösemittel anfallen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Bildung von Emulsionen ausgeschlossen ist. Die Proben-

vorbereitung mittels SPE ist jedoch zeitaufwendig. So verlangt z.B. die Vorschrift DIN 38407 F16 (Entwurf), daß 1 L der Wasserprobe innerhalb von 1,5h durch die SPE Säule befördert wird [9]. Ein weiterer, ähnlich zeitraubender Vorgang ist das Abblasen des Lösemittels zum Aufkonzentrieren der Analyten. Der hierdurch gewonnene Anreicherungsfaktor geht in der Regel wieder verloren, da nur ein Bruchteil des Extraktes in das Analysengerät injiziert wird (z.B. 1 mL org. Extrakt, 1 µL Injektion). Dieser Nachteil läßt sich jedoch durch die Injektion großer Volumina (Large Volume Injection - LVI) ins GC-Gerät beheben. Hierzu sind spezielle Techniken erforderlich (siehe unten).

Der Probendurchsatz kann durch paralleles Extrahieren mehrerer Proben erhöht werden. Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die leichte Automatisierbarkeit der Methode. Die Integration dieser Technik in Analysensysteme, bei denen von der Probenahme bis zur Erstellung des Analysenreports alle Schritte vollautomatisiert sind, ist daher sinnvoll. Die Beschreibung solcher on-line Systeme erfolgt im Abschnitt 2.3.2.

Ein großer Nachteil des SPE-Verfahrens ist die Gefahr der Überladung der Säule, wodurch es zu einem frühen Durchbruch verschiedener Analyten kommen kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn unbekannte Proben mit z.T. sehr hohen Konzentrationen der Analyten zu bestimmen sind. Verdrängungseffekte durch Verbindungen mit hoher Affinität zum Adsorptionsmaterial stellen ebenfalls ein Problem dar. Darüber hinaus kann es innerhalb des Packungsmaterials zu einer Kanalbildung kommen, wodurch die Kapazität der Säule merklich reduziert wird. Außerdem führen im Wasser enthaltene Partikel häufig zu einem Verstopfen der feinen Poren, so daß diese Methode für die automatisierte Abwasseranalytik nicht geeignet erscheint.

Die manuell durchgeführte Probenvorbereitung mittels LLE oder SPE ist zeitaufwendig und daher kostenintensiv. Zwischen Probenahme und dem Vorliegen des Analysenergebnisses vergehen in der Regel mehrere Stunden. Schnelle Entscheidungen, die z.B. in der Abwasserkontrolle von Industriebetrieben wichtig sind, lassen sich daher häufig nicht treffen.

Beide Techniken benötigen organische Lösemittel, die mehr oder weniger die Gesundheit schädigen und nach der Anwendung entsorgt werden müssen. Der

Einsatz von Lösemitteln bei Extraktionstechniken hat weitere Nachteile. Die häufig notwendige Aufkonzentrierung der gewonnenen Extrakte verlangt eine hohe Reinheit der verwendeten Lösemittel (was insbesondere für die Ultraspurenanalytik, z.B. von Trinkwasser, gilt), da sich Verunreinigungen entsprechend mit anreichern. Die hohen Anforderungen an die Reinheit machen diese Lösemittel sehr teuer, eine Reduktion ist also nicht nur im Hinblick auf die Entsorgungskosten sinnvoll. Sind die Extrakte zur Steigerung der Empfindlichkeit aufzukonzentrieren, so eignen sich die Methoden nur für solche Verbindungen, die deutlich schwerer flüchtig sind als die verwendeten Lösemittel, da leichter flüchtige Analyten ganz oder teilweise verloren gehen.

Die beiden Techniken LLE und SPE lassen sich durch die Injektion großer Volumina in das GC-Gerät weiter vereinfachen und verbessern. Mol et al. geben einen Überblick über diese LVI-Technik in der GC-Analytik von wässrigen Proben [10]. Während normalerweise ca. 1 μL des Extraktes in den split/splitless-Injektor des GC-Gerätes injiziert wird, erlaubt diese Technik eine Injektion von ca. 100 μL , so daß ein Anreicherungsfaktor von 100 resultiert. Ist die Empfindlichkeit bei herkömmlichen Methoden ausreichend hoch, so läßt sich durch Anwendung der LVI das Probenvolumen um den gleichen Faktor reduzieren, z.B. von 1 L auf 10 mL, was große Vorteile beim Transport der Proben ins Labor mit sich bringt. Durch spezielle Verfahren wird das Lösemittel nach der Injektion entfernt, so daß quasi nur die Analyten auf die analytische Säule und in den Detektor gelangen. Ein Beispiel ist der Einsatz eines temperaturprogrammierten Injektors (PTV) im split/splitless-Betrieb, den z.B. Mol et al. zur Analyse von Pestiziden in Flußwasser beschreiben [10]. Sie injizierten 60 μL eines Extraktes, der zuvor mit Hilfe der SPE gewonnen wurde, und erhielten für eine Reihe von Stickstoff und Phosphor enthaltenden Pestiziden relative Standardabweichungen von 2 bis 60% (n=3). Für 22 der 32 Pestizide ergaben sich Werte <10%RSD [10]. Müller et al. injizierten mit dieser Technik 1 mL einer Wasserprobe direkt in den PTV eines GC. Das verdampfte Wasser konnte über das Splitventil entweichen. Die Analyten wurden zu Beginn auf einem Sorbens (z.B. Tenax[®]) im Insert adsorbiert und anschließend thermisch desorbiert. Mit dieser Direktinjektion läßt sich eine Anreicherung mittels SPE ganz vermeiden [11]. Eine Automation ist ebenfalls möglich. Manuelle

Anreicherungs-schritte (z.B. Einengen der Probe) entfallen, so daß sich ein erhöhter Probendurchsatz ergibt. Die Vorteile der LVI zeigen sich bei der on-line Kopplung zwischen SPE und GC, wie unter 2.3.2 beschrieben wird.

Generell sollte die Zahl der Probenvorbereitungsschritte einer analytischen Methode möglichst klein sein, um Analytverluste zu vermeiden. Es sind daher automatisierte Technologien erforderlich, welche die manuell durchzuführenden Probenvorbereitungsschritte vereinfachen oder ganz vermeiden.

- Gasextraktion

Zwei weitere Ansätze sind die automatisierte statische und dynamische Headspace-Methode. Bei der statischen Headspace-Technik werden die Proben in Fläschchen abgefüllt, dicht verschlossen und temperiert. Die flüchtigen organischen Verbindungen wandern in den Dampfraum oberhalb der Probe (Headspace) bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Nach der Equilibrierungszeit erfolgt mit dem Autosampler die Beprobung des Dampfraums. Die erforderlichen manuellen Schritte zur Probenvorbereitung sind minimal. In vielen Fällen ist jedoch die Empfindlichkeit der Methode nicht ausreichend, da die Analyten ohne Anreicherung aus dem Dampfraum der Probe entnommen werden. Das Hauptproblem der statischen Headspace-Technik ist, daß die Probenmatrix die Einstellung des Gleichgewichtes signifikant beeinflußt.

Bei der dynamischen Headspace-Methode (Purge and Trap) werden die flüchtigen Verbindungen mit einem Inertgas aus der wäßrigen Probe gestrippt und durch ein Röhrchen geleitet, das mit einem Adsorptionsmaterial (z.B. Tenax®) gefüllt ist. Die adsorbierten Komponenten werden anschließend thermisch desorbiert, gegebenenfalls kryofokussiert und gaschromatographisch analysiert. Eine Elution der adsorbierten Verbindungen mit geringen Mengen organischer Lösemittel ist ebenfalls möglich. Das Verfahren hat gegenüber der statischen Headspace-Technik einige Vorteile. Da das Inertgas kontinuierlich durch die Probe strömt, werden die Analyten auf dem Adsorptionsmaterial aufkonzentriert. Die Technik ist automatisierbar, so daß manuelle Probenvorbereitungsschritte ebenfalls weitgehend eliminiert werden können. Da das Adsorptionsmaterial nach

der Desorption wiederverwendbar ist, sind die Kosten für Verbrauchsmaterial und dessen Entsorgung (vgl. Extraktion mit Lösemitteln) bei dieser Technik stark reduziert. Nachteilig ist, daß es bei Proben, die eine Vielzahl organischer Verbindungen in stark unterschiedlicher Konzentration enthalten, zu einem schnellen Durchbruch und zu Verdrängungseffekten durch Verbindungen mit höherer Affinität zum Adsorptionsmaterial kommen kann.

Wasser stellt ein großes Problem bei der Analyse organischer Verbindungen mittels dynamischer Headspace-GC dar. Es verursacht zwar keine Störungen im Purge-and-Trap-System, jedoch bei der späteren Analyse mittels GC. Hier kann es die Belegung der Trennsäule schädigen, zur Sättigung des Detektors, z.B. des Massenspektrometers, oder zur Störung bei der Detektion früh eluierender Verbindungen führen. Wird eine Kryofokussierung durchgeführt, so besteht die Möglichkeit, daß das Wasser zu einem Eispfropfen ausfriert, der den Fluß durch die Säule behindert. Der Wasserdampf, der neben den flüchtigen Analyten in das Adsorptionsröhrchen gespült wird, muß daher vor der GC-Analytik durch geeignete Trocknungsschritte weitgehend entfernt werden. Der Einsatz hydrophober Adsorbentien kann das Wasserproblem ebenfalls reduzieren.

Automatisierte Purge-and-Trap-Systeme stellen komplexe Apparaturen dar, die aufwendige Ventilschaltungen beinhalten. Purge-Gefäß, Analytfalle und GC sind über Transferleitungen verbunden, in denen sich „aktive Stellen“ ausbilden können, an denen eine Zersetzung der Analyten möglich ist. Ein weiteres Problem ist Verschleppung (Carryover). Schwerer flüchtige Verbindungen können sich im System an vielen Stellen (Ventile, Transferleitungen) niederschlagen und erscheinen als Geisterpeaks in der nächsten Probe. Weitere Probleme entstehen durch Verunreinigungen und Abbauprodukte der Adsorptionsmaterialien. So können sich z.B. aus Tenax[®] bei Anwesenheit von reaktiven Gasen und Feuchtigkeit Artefakte wie Benzaldehyd, Acetophenon und Phenol bilden [12].

Die erwähnten Gasextraktionstechniken sind vorteilhaft für leichtflüchtige Verbindungen, die bei konventionellen Methoden auf Basis einer Lösemittlextraktion leicht verloren gehen. Für schwerer flüchtige Verbindungen wie z.B. Pestizide, PAKs oder PCBs eignen sie sich in der Regel jedoch nicht.

- SFE

Bei der SFE wird ein überkritisches Fluid, in der Regel CO₂, zur Extraktion eingesetzt. Der überkritische Zustand liegt vor, wenn Druck und Temperatur auf Werte oberhalb des kritischen Punktes (CO₂: 31°C; 73,8 bar) erhöht werden. Überkritisches CO₂ ist ein sehr gutes Lösemittel für unpolare Verbindungen. Der überkritische Zustand führt zu Eigenschaften, die sowohl den Gasen (hohe Diffusion) als auch den Flüssigkeiten (hohe Solvatisierungseigenschaften) ähnlich sind. Durch Zusatz von Modifiern wie Methanol oder Toluol lassen sich die Extraktionseigenschaften weiter optimieren. Nach der Extraktion wird das Fluid auf Atmosphärendruck entspannt, so daß es in den gasförmigen Zustand zurückkehrt. Die extrahierten Verbindungen werden in einem geeigneten Lösemittel absorbiert, an einer Festphase adsorbiert oder ausgefroren (cryogenic trapping) und anschließend analysiert. Die SFE ist ein sehr schonendes und umweltfreundliches Extraktionsverfahren (kein oder nur geringer Verbrauch an organischen Lösemitteln).

Automatisierte SFE-Systeme sind kommerziell erhältlich. Die teureren und aufwendigen Geräte verlangen jedoch eine intensive Wartung. In einem Review-Artikel von Chester et al. wird die SFE im Hinblick auf Theorie, Leistungsfähigkeit, Kopplungen und Anwendungen näher beleuchtet [13].

2.3.2 On-line Kopplungstechniken

Zunehmend strenger werdende Umweltauflagen und die Festsetzung von Grenzwerten für immer mehr individuelle Verbindungen und Stoffgruppen läßt die Zahl der durchzuführenden Analysen ständig anwachsen. Sowohl die Identifizierung als auch die Quantifizierung einer Vielzahl von organischen Verbindungen wie z.B. Pestiziden, Industriechemikalien und deren Abbauprodukten in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser verlangen aufwendige analytische Instrumente und qualifiziertes Personal. Verbesserungen im Hinblick auf Geschwindigkeit, Selektivität und Empfindlichkeit sind erforderlich, um die zunehmende Zahl an Analysen kostengünstig zu bewältigen. Die Reduktion der für die Analytik, insbesondere die Probenvorbereitung, notwendigen Menge organischer Lösemittel ist ein weiteres Bestreben, nicht nur aus Umweltgesichtspunkten. An

der Entwicklung von vollautomatisierten on-line Systemen wird daher intensiv geforscht. Die ersten Systeme entwickelten Brinkman und Mitarbeiter. Sie basieren auf der Kopplung zwischen SPE und HPLC oder GC [14,15].

Im Rahmen eines internationalen Programms zur Überwachung der Wasserqualität im Rhein (Rhine Basin Program), das die Firma Hewlett Packard initiierte, wurden zu diesem Zweck verschiedene Monitoringsysteme entwickelt, die langfristig in ein vollautomatisiertes Netzwerk integriert werden sollen. Trotz großer Fortschritte eignen sich diese Geräte zur Zeit noch nicht für den Routineeinsatz vor Ort, da sie für einen langfristigen Betrieb noch keine ausreichende Zuverlässigkeit und Robustheit besitzen [16]. Sie erfordern die Bedienung durch qualifiziertes Personal und verursachen hohe Kosten für Wartung und Unterhaltung. Hinsichtlich Datensammlung und Datenauswertung sind weitere Verbesserungen notwendig. Drei Gerätetypen werden derzeit erprobt: SAMOS-GC, SAMOS-LC und SAMOS-LC/MS (SAMOS = **S**ystem for the **A**utomated **M**easurement of **O**rganic micropollutants in **S**urface water) [16,17]. Die vollautomatisierten Systeme basieren auf einer on-line Extraktion mittels SPE-Säulen (PROSPEKT-System: **P**ROgrammable **S**olid-**P**hase **E**Ks**T**raction unit, Spark-Holland, Emmen, Holland), in denen die Analyten angereichert werden, und einem automatisierten Transfer der extrahierten Verbindungen ins Analysengerät. SAMOS-LC, das einzige kommerziell erhältliche dieser drei Geräte, wurde z.B. erfolgreich eingesetzt, um Pestizide zu analysieren. Hierbei ließen sich Nachweisgrenzen im Bereich 0,1 bis 3 µg/L erreichen [16].

Bei den SPE-HPLC-Geräten werden ca. 100 mL der wäßrigen Probe auf die SPE-Vorsäule gegeben, die z.B. mit einem C₁₈-Material gepackt ist. Während das Adsorptionsmaterial die Analyten zurückhält, fließt der Rest der Wasserprobe in ein Abfallgefäß. Nach einer schnellen Reinigung der Säule mit wenigen Millilitern reinen Wassers wird über eine Ventilschaltung das Laufmittel des HPLC-Gerätes über die Säule geleitet (z.B. Acetonitril/H₂O), so daß die Analyten on-line von der Säule desorbiert und in das HPLC-System überführt werden. Die Detektion der Analyten erfolgt konventionell mittels UV- oder MS-Detektoren. Der Wechsel der SPE-Kartuschen geschieht automatisch mittels eines PROSPEKT-Systems. Lacorte und Barceló validierten eine Kopplung von PROSPEKT und HPLC/DAAD zur Analyse von Pestiziden in Trink- und Grundwasser [18].

Bei der Entwicklung einer on-line SPE-GC-Kopplung stellte die Beschränkung des Injektionsvolumens bei Verwendung herkömmlicher Injektoren und Einlaßsysteme (in der Regel 1 μ L oder weniger) das größte Problem dar. Derart geringe Volumina reichen zur Elution der Analyten von der SPE-Kartusche nicht aus, so daß hier eine Alternative gefunden werden mußte. Anstelle einer weiteren Miniaturisierung der SPE erfolgte die Einführung der LVI-Technik, mit der Volumina von ca. 50-150 μ L direkt in das GC-Gerät injiziert werden können. Diese Mengen reichen aus, um die SPE-Kartuschen zu eluieren, so daß eine on-line Kopplung der SPE mit der GC möglich wurde [15]. Zur Analyse sind nur ca. 10 mL einer Wasserprobe erforderlich. Auf die speziellen Techniken der LVI wird hier nicht weiter eingegangen.

Ein kritischer Punkt der on-line SPE-GC-Geräte ist der mögliche Eintrag von Wasser in das GC-System, der auf jeden Fall vermieden werden muß. Nach der Adsorption der Analyten erfolgt daher für ca. 15 min eine Trocknung der SPE-Kartusche mittels Stickstoff [19]. Bei diesem Vorgang kommt es zu einem signifikanten Verlust an leichtflüchtigen organischen Verbindungen. Aus diesem Grund erscheinen diese Systeme für den beabsichtigten Zweck der Analyse von Industrieabwasser ungeeignet.

Öllers et al. beschreiben die Kopplung des ASPEC-SPE-Probenvorbereitungssystems (Gilson Medical Electronics, Villiers-le-Bel, Frankreich) mit einem GC/MS-System zur Analyse von Koffein in Urin und Triazinen in dotiertem Trinkwasser [19]. Louter et al. setzten das PROSPEKT-System zur on-line SPE-GC-Kopplung ein. Sie trockneten die SPE-Kartuschen für 30 min mit N₂, eine Zeit, die das Verfahren wesentlich verlängert. Außerdem führt diese lange Trocknungszeit zwangsläufig zu einem Verlust an leichtflüchtigen Verbindungen [20].

Ein kürzlich erschienener Review-Artikel von Goosens et al. faßt die aktuellen Techniken zur on-line Kopplung der Probenvorbereitung und GC-Analytik zusammen [21].

Die bisher publizierten Anwendungen dieser SPE/HPLC- und SPE/GC-Geräte beschränken sich auf Trink- und Oberflächenwasser. Ein erfolgreicher Einsatz dieser Systeme zur Analyse von Industrieabwasser wurde bisher nicht publiziert.

Zur Zeit sind die entwickelten SPE-GC-Geräte für den Routineeinsatz im Labor und in vollautomatisierten Systemen vor Ort noch nicht ausreichend robust. Weitere intensive Forschung auf diesem Gebiet ist erforderlich.

2.4 Zusammenfassung

Die genormten Verfahren zur Bestimmung von Summenparametern sichern vergleichbare Ergebnisse, so daß Trends in der Gewässerbelastung schnell erkannt werden können. Sie dienen als Grundlage zur Berechnung der Abwasserabgaben eines Direkteinleiters; ihre Bestimmung ist daher gesetzlich vorgeschrieben. Summenkenngößen erlauben jedoch keine Aussage darüber, aus welchen Einzelstoffen sich die Belastung des Wassers zusammensetzt.

Hierzu sind aufwendigere Analysenmethoden einzusetzen, die in der Regel eine Vorbehandlung und Aufkonzentrierung der Proben erfordern. Bei der manuellen Probenvorbereitung wird die Flüssig-Flüssig-Extraktion mehr und mehr durch lösemittelarme (z.B. SPE) oder lösemittelfreie Methoden (z.B. SPME, siehe Kapitel 3) ersetzt.

Die Entwicklung von automatisierten on-line Monitoringsystemen steht am Anfang. Der Bedarf ist zweifellos vorhanden, nicht nur zur Überwachung von Trinkwasserreservoirs, sondern auch zur Überwachung industrieller Abwässer oder chemischer Prozesse. Die bisher zur Verfügung stehenden Automaten basieren auf der SPE-GC- oder SPE-HPLC-Kopplung. Es handelt sich um komplexe Systeme, deren Bedienung und Wartung qualifiziertes Personal erfordern. Im Routineeinsatz arbeiten diese Geräte, insbesondere die SPE-GC-Systeme, noch nicht ausreichend zuverlässig.

In dieser Arbeit wird ein automatisiertes on-line Monitoringsystem vorgestellt, das die Analyten mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion (SPME) extrahiert und anreichert. Im nächsten Kapitel wird diese lösemittelfreie Extraktionstechnik, die gegenüber den konventionellen Techniken viele Vorteile besitzt, detailliert beschrieben.

3 Festphasenmikroextraktion (SPME)

3.1 Beschreibung der Methode

Die Festphasenmikroextraktion, bei der Probenahme und Anreicherung in einem Schritt erfolgen, wurde von Pawliszyn und Mitarbeitern entwickelt und 1989 vorgestellt [22]. Es ist eine schnelle, günstige und effektive Extraktionstechnik für feste, flüssige und gasförmige Proben. Die Methode kommt vollständig ohne organische Lösemittel aus, verlangt keine aufwendigen Apparaturen und liefert lineare Ergebnisse über einen weiten Konzentrationsbereich. Die Analyse der extrahierten Verbindungen wird mittels GC, GC/MS oder HPLC durchgeführt [23-26]. Abbildung 1 zeigt einen SPME-Halter für die manuelle Anwendung [24].

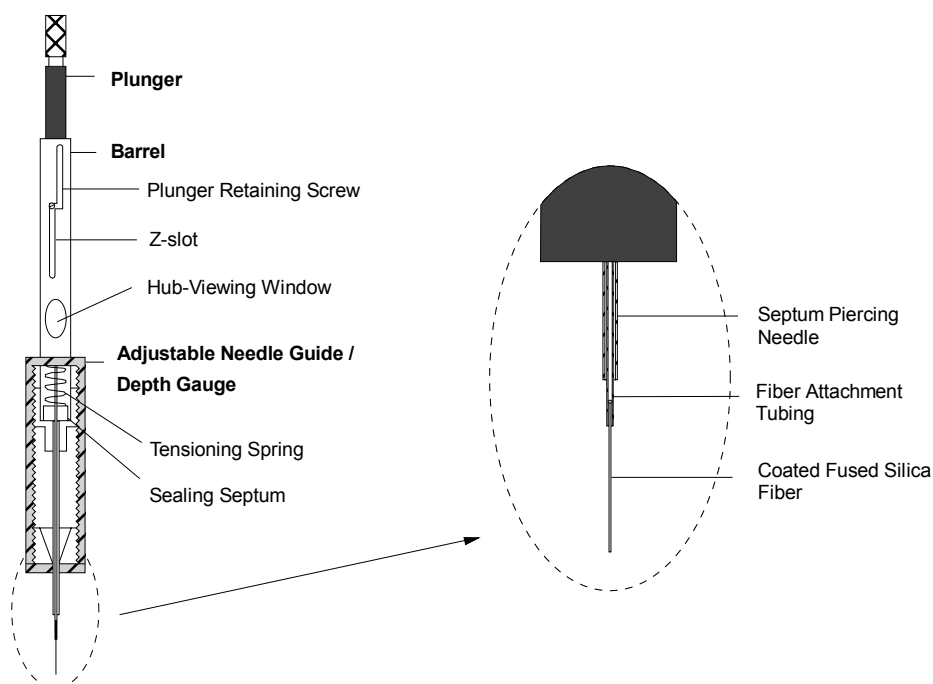


Abbildung 1: SPME-Halter für die manuelle Anwendung [24]

Das Herzstück der Festphasenmikroextraktion bildet eine 1 cm lange Fused-Silica-Faser, die mit einem Polymermaterial beschichtet ist. Die Faser ist in einer modifizierten Spritze untergebracht, welche die Faser schützt, wenn Septen von

Probenfläschchen oder Injektoren durchstochen werden. Zur Extraktion wird die Faser aus der Nadel herausgeschoben und dem flüssigen oder gasförmigen Medium ausgesetzt. Die Analyten werden bis zur Einstellung eines Absorptionsgleichgewichtes extrahiert und in der Faser aufkonzentriert. Anschließend wird die Faser in die schützende Kanüle zurückgezogen und im heißen Injektor des GC erneut exponiert. Es folgt die thermische Desorption der Analyten, an die sich die chromatographische Trennung und Detektion anschließen. Diese „in-line“ Methode reduziert die Verunreinigung der Probe während des Probenvorbereitungsschrittes erheblich. Störende Matrixbestandteile werden in der Regel nicht mit der Faser ins GC-System übertragen, so daß die Methode auch sehr gut für die GC/MS-Analytik geeignet ist. Abbildung 2 veranschaulicht sowohl den Extraktions- als auch den Desorptionsschritt.

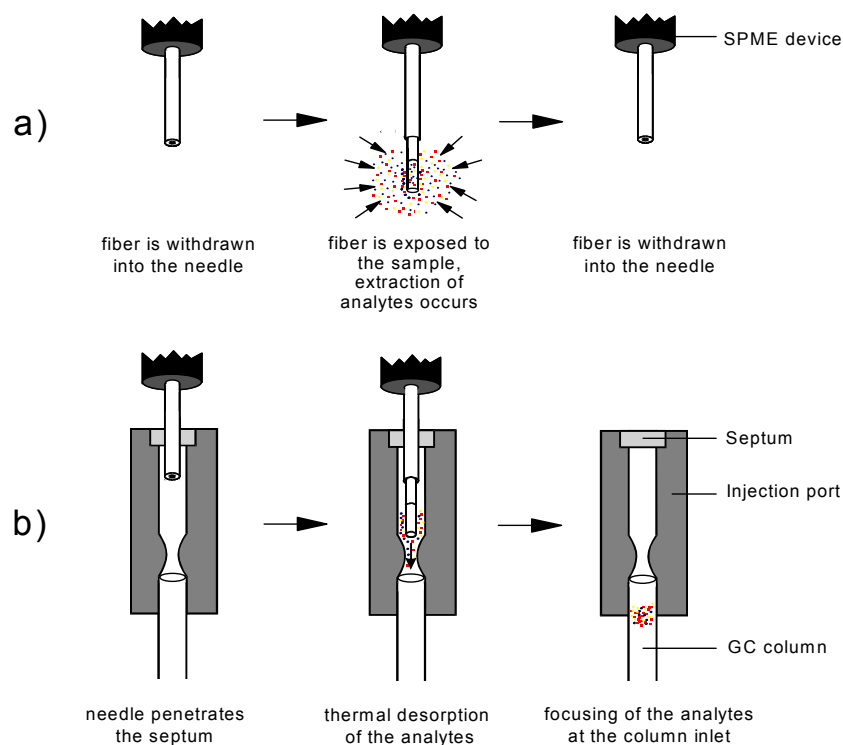


Abbildung 2: Der Ablauf der SPME-Technik [27]
 a) Extraktion der Analyten, b) Desorption in einem heißen GC-Injektor

SPME läßt sich manuell oder automatisiert durchführen [28]. Die Methode ist kostengünstig, da eine einzelne Faser je nach Reinheit der Matrix bis zu 100 mal

zur Extraktion einsetzbar ist. Die Reinigung der Faser von Kontaminationen erfolgt im heißen Injektor. Es sind keine aufwendigen Apparaturen oder Umbauten am GC erforderlich, so daß die Einführung der SPME-Methode in den Laborbetrieb schnell und kostengünstig erfolgen kann.

3.2 Theoretische Aspekte der SPME

3.2.1 Gleichgewichtstheorie

Die folgende theoretische Beschreibung der Festphasenmikroextraktion gilt für die direkte SPME. Sie behandelt das Zweiphasensystem Gas-Polymermaterial oder Flüssigkeit-Polymermaterial im Gleichgewicht und ist gültig für die Faserbeschichtungen PDMS und PA, die als immobilisierte Flüssigkeiten aufgefaßt werden können und die Analyten absorbieren. Im Falle der Headspace-SPME liegt ein Dreiphasensystem vor, auf dessen theoretische Behandlung [29,30] hier nicht näher eingegangen wird.

Die SPME läßt sich thermodynamisch auf der Basis der Theorie des chemischen Potentials erklären. Gemäß dem Nernstschen Gesetz ist die Verteilung einer Verbindung zwischen zwei nicht mischbaren Phasen unabhängig von der Konzentration der Verbindung [31]. Die Analyten verteilen sich zwischen der Polymerphase und der Probenmatrix gemäß dem Verteilungskoeffizienten K

$$K = \frac{c_f}{c_s} \quad (1)$$

wobei c_f und c_s die Gleichgewichtskonzentrationen des Analyten in der Faser und der Probe darstellen (Die auf die Probe bezogenen Werte erhalten den Index s (engl. für sample)) [32].

Stellt man die Massenbilanz auf, so ergibt sich die von der Faser extrahierte Analytmenge aus der Differenz der Anfangsmenge n_s^0 und der nach der Extraktion in der Probe verbleibenden Menge n_s

$$n_f = n_s^0 - n_s \quad (2)$$

Die Gleichung (2) lässt sich umformen in

$$c_f V_f = c_s^0 V_s - c_s V_s \quad (3)$$

mit der Anfangskonzentration c_s^0 der Probe. V_f und V_s stellen das Faser- bzw. das Probenvolumen dar.

Ersetzt man c_f durch Kc_s , lässt sich Gleichung (3) umformen in

$$c_s = c_s^0 \frac{V_s}{KV_f + V_s} \quad (4)$$

Diese Gleichung ergibt die Gleichgewichtskonzentration der Probe als Funktion der Anfangskonzentration c_s^0 , des Faservolumens V_f , des Probenvolumens V_s und des Verteilungskoeffizienten K .

Substituiert man c_f in Gleichung (1) durch n_f/V_f und c_s durch (4), erhält man

$$n_f = c_s^0 \frac{KV_f V_s}{KV_f + V_s} \quad (5)$$

Gleichung (5) zeigt, daß die von der Faser extrahierte Analytmenge direkt proportional zur Anfangskonzentration des Analyten in der Probe ist, wenn alle anderen Variablen (K , V_f , V_s) konstant sind.

Für den Fall, daß das Probenvolumen viel größer als das Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten und dem Faservolumen ist ($V_s \gg KV_f$), so vereinfacht sich Gleichung (5) zu

$$n_f = K V_f c_s^0 \quad (6)$$

Die von der Faser extrahierte Analytmenge wird damit unabhängig vom Volumen der Probe V_s . Dies hat besondere Bedeutung für Probenahmen im Feld, bei denen das Probenvolumen sehr groß ist wie z.B. im Falle von fließenden oder stehenden Gewässern oder der Luft. Aufgrund der Gleichgewichtseinstellung zwischen Matrix und Faser ist eine Quantifizierung möglich, ohne daß vorher ein definiertes Volumen abgemessen werden muß. Dies ist ein wesentlicher Vorteil der Festphasenmikroextraktion, verglichen mit anderen Methoden der Probenanreicherung wie z.B. der Festphasenextraktion (SPE). Während bei der SPE aus einem definierten Volumen eine erschöpfende Extraktion der Analyten wünschenswert ist, wird bei der SPME bei den in der Praxis verwendeten kleinen Volumina von wenigen Millilitern nur ein Bruchteil der in der Probe vorhandenen Analyten extrahiert. Es handelt sich damit um eine proportionale Analyse-methode, da die von der Faser extrahierte Analytmenge proportional zur Anfangskonzentration in der Probe ist. Dennoch lassen sich mit der SPME sehr gute Nachweisgrenzen erreichen, da die gesamte von der Faser extrahierte Analytmenge im heißen Injektor verdampft wird und vollständig auf die Trennsäule gelangt. Große Verteilungskoeffizienten K bewirken eine starke Anreicherung des Analyten in der Faser und damit eine hohe Empfindlichkeit der Methode. Diese hängt dabei nicht nur von der verwendeten Faserbeschichtung, sondern auch vom Faservolumen ab [24,33].

3.2.2 Kinetische Theorie

Die Kinetik des Verteilungsprozesses wurde von Louch, Motlagh und Pawliszyn untersucht [32]. Ein Modell nimmt an, daß die Diffusion des Analyten aus der Lösung in die Faser der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei. Diese Annahme ist nur gültig, wenn die Polymerbeschichtung als „normale Flüssigkeit“ aufgefaßt werden kann, also keine Aktivierungsenergie für den Übergang des Analyten von der Lösung zur Faser notwendig ist. Außerdem setzt das Modell voraus, daß sich der Diffusionskoeffizient im Polymer mit wachsender Konzentration des Analyten nicht ändert.

Ein mathematisches Modell geht vom Zweiten Fickschen Gesetz der Diffusion aus:

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (7)$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient des Analyten und c dessen Konzentration. Da die Faser eine zylinderförmige Geometrie besitzt und das Konzentrationsprofil nur eine Funktion des Radius r ist, lässt sich Gleichung (7) umformen in

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (8)$$

Diese Gleichung beschreibt das Konzentrationsprofil als Funktion von Zeit t und Radius r . Die absolute Masse M , die von der Faser extrahiert wird, erhält man dann durch Integration des Konzentrationsprofils nach r

$$M = 2\pi L \int_a^b c_f(r, t) r dr \quad (9)$$

wobei L die Höhe des Zylinders, a der Radius des Faserkerns (fused silica) und b der Radius der beschichteten Faser ist (Abb. 3). Der Graph in Abbildung 3 zeigt die von der Beschichtung absorbierte Masse (in relativen Einheiten) als Funktion der Zeit.

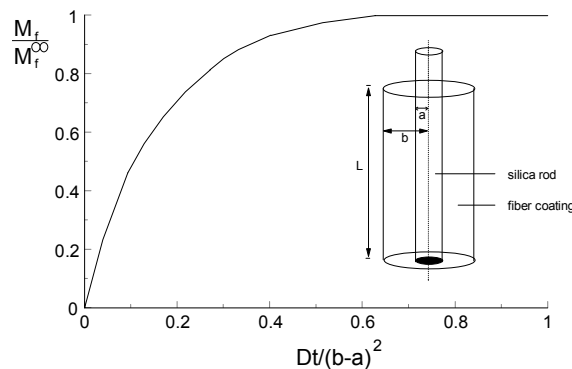


Abbildung 3: Absorptions-Zeit-Profil
(zylindrische Geometrie, perfekt gerührte Lösung mit unendlichem Volumen)

Die Ordinate entspricht dem Verhältnis der absoluten Masse, die zu einer bestimmten Zeit t extrahiert wurde, zur Masse, die im Gleichgewicht extrahiert wurde. Die Abszisse stellt einen dimensionslosen Term dar, in dem D den Diffusionskoeffizienten des Analyten in der Faser, t die Zeit und $(b-a)$ die Dicke der Polymerschicht kennzeichnen.

Abbildung 3 verdeutlicht, daß für einen konstanten Wert $Dt/(b-a)^2$ mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten D die Equilibrierungszeit t abnimmt. Folglich benötigen höhermolekulare Komponenten mit relativ kleinen Diffusionskoeffizienten eine längere Zeit zur Gleichgewichtseinstellung als niedermolekulare Verbindungen, die aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten schneller equilibrieren.

Außerdem läßt sich erkennen, daß die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung proportional zum Quadrat der Filmdicke ist. Ein dünnerer Film führt zur kürzeren Equilibrierungszeit, aber auch zu einer geringeren Empfindlichkeit, da mit abnehmender Filmdicke auch das Faservolumen sinkt (siehe Gl. 6). Umgekehrt benötigt eine Faser mit dickerem Film eine längere Zeit zur Gleichgewichtseinstellung.

3.3 SPME-Probenahmetechniken

3.3.1 Direkte und Headspace-SPME

Mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion lassen sich sowohl gasförmige, flüssige als auch feste Proben extrahieren, wobei bei letzteren die Headspace-Technik zur Anwendung kommt. Bei Flüssigkeiten wird die Extraktion bei beiden Probenahmetechniken durch eine Agitation beschleunigt. Bei der direkten SPME verwendet man hierzu entweder Magnetrührer [32,34], eine Vorrichtung, die die SPME-Faser in Vibration versetzt [35,36] oder die Behandlung der Probe mit Ultraschall während der Extraktion [32,34]. Eine Publikation von Geppert beschreibt als neues Verfahren die Rotation der Faser [37]. Bei der Headspace-SPME ist der Einsatz eines Magnetrührers die Methode der Wahl, um den Stofftransport der

Analyten von der Flüssigkeit in den Dampfraum zu beschleunigen [29,38,39]. Lediglich in fließenden Systemen ist eine Agitation nicht erforderlich oder weniger wichtig [36,40].

Die meisten Publikationen beschreiben die direkte SPME, bei der die beschichtete Faser vor Ort oder im Labor direkt in die Flüssigkeit (z.B. Trinkwasser, Abwasser) getaucht wird. Beispiele werden in Kapitel 3.8 behandelt. Sind Gase zu untersuchen, kann die Faser direkt vor Ort exponiert (z.B. Laborluft) oder in eine Gasprobe gehalten werden, die vorher in einer Gasmaus gesammelt wurde. SPME gekoppelt mit GC wurde z.B. verwendet, um flüchtige und halbflüchtige Luftkomponenten zu analysieren. Die Methode wurde angewendet zur Untersuchung von BTX-Verbindungen und Kohlenwasserstoffen [41,42] oder Formaldehyd [43,44] in Luft. Verbindungen in menschlichem Atem wurden analysiert, indem die SPME-Faser, durch eine spezielle Vorrichtung geschützt, direkt im Mund exponiert wurde [27].

Bei der Headspace-SPME-Technik wird der Gasraum oberhalb einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes extrahiert. Sie eignet sich besonders für komplexe, wäßrige Matrices, sofern die Analyten ausreichend flüchtig sind. Im Vergleich zur klassischen statischen Headspace-Analyse, bei der ein definiertes Volumen des Gasraumes entnommen wird, kommt es bei der SPME-Technik zusätzlich zu einer Anreicherung der Analyten in oder auf der Faser, wodurch die Empfindlichkeit der Methode gesteigert wird. Technische Aspekte dieser Technik, bei der ein Dreiphasensystem (Flüssigkeit-Headspace-Polymerbeschichtung) vorliegt, sind in der Literatur beschrieben [29,30,38,39,45,46], einschließlich des Gebrauchs einer gekühlten Faser zur Steigerung der Extraktionsausbeute [47]. Bei der Headspace-Technik ist aufgrund der höheren Diffusionskoeffizienten in der Gasphase die Gleichgewichtseinstellung deutlich schneller als im Fall der direkten SPME.

Die Zugabe von Salz führt bei der Headspace-Analyse von Flüssigkeiten zu einer weiteren Erhöhung der Empfindlichkeit, da die Verteilung der Analyten zu Gunsten des Dampfraums verbessert wird. Als Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der Headspace-SPME-Technik seien die Analyse von Monoterpenen aus Kiefernnadeln [48], die Quantifizierung von Nitromoschus-Verbindungen in Kosmetikartikeln [49], die Extraktion tricyclischer Antidepressiva aus menschlichem

Urin [50] und die Analyse von Amphetaminen [51] und Benzol und Toluol im Blut [52] erwähnt.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Headspace-SPME stellt die Bestimmung von Aromastoffen in Nahrungsmitteln und Getränken dar [53-69].

Guo et al. kombinierten die SPME mit der Elektrochemie zur Bestimmung von anorganischem Quecksilber und quecksilberorganischen Verbindungen mittels einer mit Gold beschichteten Faser und einem speziellen Desorptionssystem [70].

3.3.2 Extraktion mit membrangeschützter Faser

Zhang et al. beschreiben eine SPME-Probenahmetechnik, die besonders für komplexe Proben geeignet ist, bei denen hochmolekulare Verunreinigungen wie z.B. Huminsäuren eine normale SPME-Analytik erschweren oder gar unmöglich machen [71]. Die Technik basiert auf dem Schutz der SPME-Faser durch eine Hohlmembran aus Cellulose, in der sich die SPME-Faser befindet. Während der Extraktion können die niedermolekularen Analyten ungehindert durch die Membran diffundieren, während die störenden hochmolekularen Verbindungen von der Membran zurückgehalten werden und so die SPME-Faser nicht verunreinigen. Die Technik wurde auf die Extraktion höherer PAK-Moleküle wie Chrysen und Perylen, die aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht für die Headspace-SPME geeignet sind, in Gegenwart von hochmolekularen Huminsäuren angewendet. Nachteil dieser Technik ist der verlangsamte Stofftransport durch die Membran, wodurch die Gleichgewichtseinstellung sehr lange dauert. Durch Temperaturerhöhung und Verwendung dünnerer Membranen könnte dieses Problem gelöst werden.

3.4 Derivatisierung

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung der SPME-GC-Analytik ist, daß die Verbindungen ausreichend flüchtig und stabil, also „GC-gängig“ sind. In Bereich der Wasseranalytik gibt es jedoch auch viele Verbindungsklassen, die so polar oder thermisch instabil sind, daß starkes Peaktailing

(wie z.B. bei Fettsäuren oder Phenolen) oder thermischer Zerfall (wie bei einigen Pestiziden oder Explosivstoffen) beobachtet wird. Eine Derivatisierung der Analyten kann solche Probleme häufig umgehen. Dabei werden die sonst schwer zu analysierenden Verbindungen durch Reaktion mit entsprechenden Derivatisierungsreagenzien in Verbindungen überführt, die eine andere Polarität oder Flüchtigkeit und damit bessere GC-Eigenschaften besitzen. Die SPME bietet verschiedene Möglichkeiten der Derivatisierung. So kann diese direkt im Faser-material, im GC-Injektor, in der Headspace oder in der Probe durchgeführt werden. In der Literatur wurde die Derivatisierung von Fettsäuren [72-74], Aminen [75], Carbonylverbindungen [76], Phenolen [77-79], Steroiden [80], Organoarsenverbindungen [81] und verschiedenen Metallionen für die SPME-GC-Analyse beschrieben [82-86].

3.5 Kopplung der SPME mit anderen Analysetechniken

Die Liste der für die SPME-Analytik geeigneten Verbindungen kann um polare und thermisch labile Komponenten erweitert werden, wenn die Extraktionstechnik mit der HPLC oder HPLC/MS gekoppelt wird. Chen und Pawliszyn entwickelten das SPME-HPLC-Interface [25]. Die Kopplung wurde eingesetzt zur Analytik von PAKs [25], Tensiden in Wasser [26], und zur Bestimmung von thermisch labilen Pestiziden in wässrigen Proben [87,88]. Möder et al. charakterisierten wasserlösliche Verbindungen wie Carbonsäuren, Phthalate und Tenside in Schlämmen mittels SPME-HPLC/MS [89]. Ein automatisiertes SPME-HPLC-System wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben [88].

Weitere chromatographische Methoden wie CE [90,91] und SFC [92,93] wurden mit der SPME gekoppelt, um wässrige Proben zu analysieren. Die Kopplung der SPME mit spektroskopischen Detektoren wie AED [84,94], AFS [95], ICP/MS [96], PED [97], IR- [98] und UV- [99,100] und Raman-Spektroskopie [101] ist durchgeführt worden.

3.6 Parameter, die die Extraktion beeinflussen

3.6.1 Theoretische Aspekte

Wenn alle Parameter konstant gehalten werden, dann wird die maximal zu extrahierende Analytmenge vom Verteilungskoeffizienten K bestimmt (Gleichgewichtsbedingungen). In Abhängigkeit von der Faserbeschichtung und der Natur der chemischen Verbindung können die Verteilungskoeffizienten um mehrere Größenordnungen variieren (siehe auch Tabelle 2 in Kapitel 5.1.5). Diese Unterschiede in der Extraktionsausbeute sind ein Nachteil in der Wasseranalytik.

In der Headspace-SPME lassen sich die Verteilungskoeffizienten aus Retentionsindizes abschätzen. Dieses Verfahren stellt eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung dar, auf die im Abschnitt 3.7 näher eingegangen wird.

3.6.2 Faserbeschichtung

Jede chemische Verbindung hat bei konstanten Bedingungen einen charakteristischen Verteilungskoeffizienten, der je nach Affinität zum Fasermaterial unterschiedlich groß sein kann. Die Extraktionsausbeuten lassen sich daher durch geeignete Wahl der Faserbeschichtung optimieren. Mittlerweile sind für die SPME-Analytik verschiedene Polymerphasen mit unterschiedlichen Schichtdicken kommerziell erhältlich [102]. Der passende Typ wird entsprechend der Flüchtigkeit und Polarität der zu extrahierenden Verbindungen ausgewählt. Tabelle 1 zeigt eine Liste der SPME-Fasern für die GC-Analytik, die zur Zeit von Supelco erhältlich sind, zusammen mit den empfohlenen Anwendungen.

Tabelle 1: Kommerziell erhältliche SPME-Fasern [102]

Beschichtung	Filmdicke [μm]	Empfohlen für die Analyse von [102]
Polydimethylsiloxan (PDMS)	100	flüchtigen Verbindungen
	30	unpolaren, halbflüchtigen Verbindungen
	7	mittel- bis unpolaren, halbflüchtigen Verbindungen
Polydimethylsiloxan/ Divinylbenzol (PDMS/DVB)	65	polaren, flüchtigen Verbindungen
Carbowax/Divinylbenzol (Carbowax/DVB)	65	polaren Verbindungen
Polyacrylat (PA)	85	polaren, halbflüchtigen Verbindungen
Carboxen/PDMS	75	leichtflüchtigen Verbindungen

Die Polymerphasen variieren in der Schichtdicke und im besonderen im chemischen Aufbau und der Polarität. Die beiden Phasen PDMS und PA können als immobilisierte, hochviskose Flüssigkeiten aufgefaßt werden und extrahieren die Analyten durch **Absorption** ins Innere. Für diese Fasern gilt die Theorie, die in Kapitel 3.2 beschrieben ist. PDMS und PA sind für einen größeren Konzentrationsbereich geeignet, und Phänomene wie Verdrängung von Analyten sind weniger ausgeprägt als bei den Beschichtungen PDMS/DVB, PDMS/Carboxen und CW/DVB, welche die Analyten durch **Adsorption** extrahieren. PDMS und PA sind also die Fasern der Wahl für Proben, in denen die Konzentrationen über einen weiten Bereich schwanken, wie dies z.B. bei Industrieabwasser der Fall ist. Mit den Fasern PDMS/DVB, PDMS/Carboxen und CW/DVB werden in der Regel bessere Empfindlichkeiten erreicht. Sie zeigen aber auch die für die Adsorption typischen Phänomene wie Sättigung bei höheren Konzentrationen und Verdrängungseffekte durch Analyten höherer Affinität.

3.6.3 Extraktionszeit

Die Aufnahme von Absorptions-Zeit-Profilen, welche die Abhängigkeit der extrahierten Analytmenge von der Extraktionszeit darstellen, steht immer am

Anfang jeder SPME-Methodenentwicklung. Anhand dieser Profile läßt sich die Zeit bestimmen, die zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Matrix und dem Polymermaterial notwendig ist. Abbildung 4 zeigt die Zeitabhängigkeit der Extraktionsausbeute für zwei verschiedene Faserbeschichtungen und fünf Komponenten, die in einem industriellen Abwasser gefunden wurden. Es wird deutlich, daß die Profile stark von der einzelnen Verbindung, aber auch vom Fasermaterial abhängen. Während mit der PDMS-Faser für die ausgewählten Verbindungen das Gleichgewicht bereits nach 30 min erreicht wird, dauert es bei der PA-Faser deutlich länger.

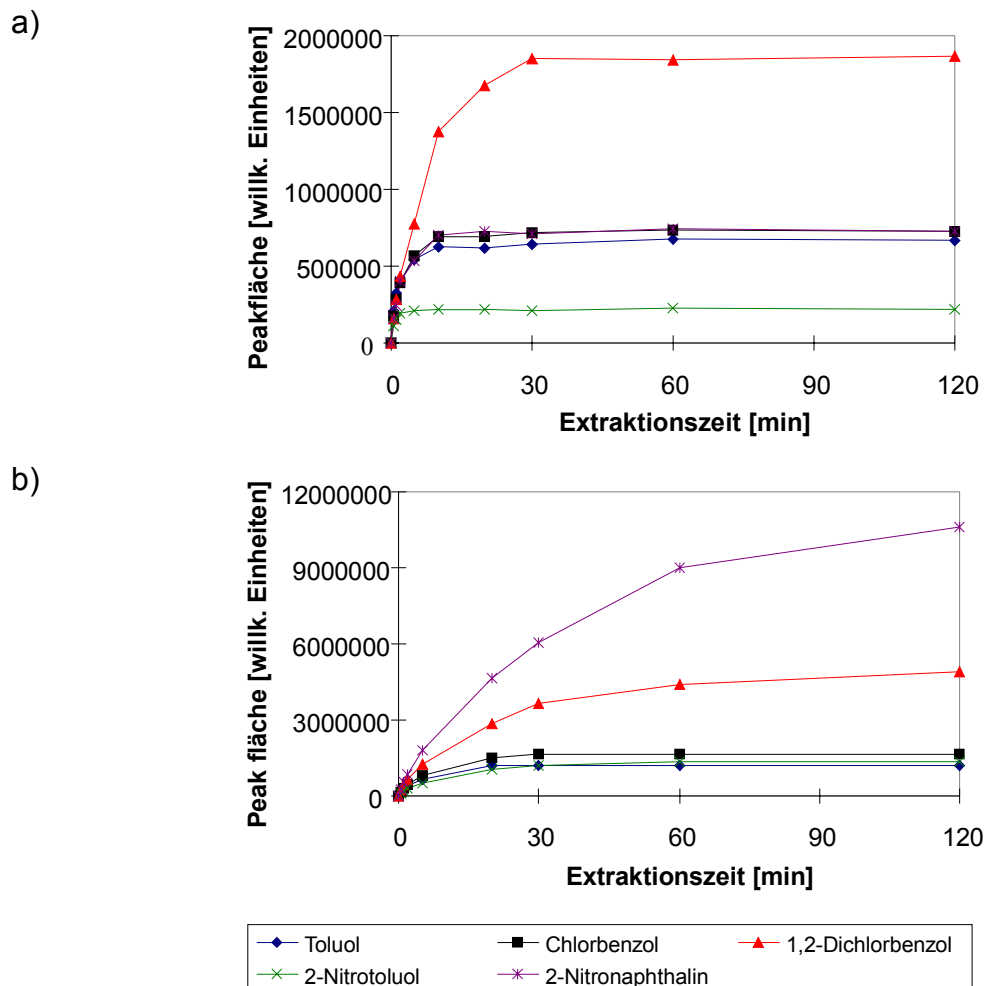


Abbildung 4: Absorptions-Zeit-Profile
a) 100 µm PDMS-Faser, b) 85 µm PA-Faser

Es ist prinzipiell wünschenswert, bis zur Gleichgewichtseinstellung zu extrahieren, da man dann die maximale Empfindlichkeit erreicht und geringe Schwankungen in der Extraktionszeit keinen Einfluß auf die Extraktionsausbeute haben. In der Routineanalytik reicht allerdings häufig nicht die Zeit dazu, insbesondere, wenn die PA-Faser eingesetzt wird, bei der viele Verbindungen selbst nach 2 h noch nicht im Gleichgewicht sind. Die 85 µm-PA Faser benötigt deutlich länger zur Gleichgewichtseinstellung als die PDMS-Faser, was durch eine höhere Kristallinität des Polyacrylats erklärt werden kann.

Wie in Abbildung 4 ersichtlich ist, hängt die Extraktionsausbeute im Nicht-Gleichgewichtszustand sehr stark von der Extraktionszeit ab. Diese ist daher sehr genau einzuhalten, wenn eine hohe Präzision angestrebt wird. Dies ist besonders wichtig für kurze Extraktionszeiten, bei denen der Anstieg der Kurve sehr steil ist. In solchen Fällen führen selbst kleine Schwankungen in der Zeit zu großen Variationen in der extrahierten Menge. Wird die SPME mit einem automatisierten System durchgeführt, so lassen sich die Extraktionszeiten sehr präzise reproduzieren. Die Präzision ist auch bei kurzen Extraktionszeiten ausreichend gut (siehe Kapitel 5.5).

3.6.4 Agitation

Theoretische Betrachtungen zeigen, daß die Zeit, die zum Erreichen des Gleichgewichts zwischen Matrix und SPME-Faser in einer perfekt gerührten Lösung benötigt wird, proportional zur Dicke der Polymerbeschichtung und umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten des Analyten im Polymermaterial ist [32]. Unter realen Bedingungen sind die Lösungen allerdings nicht perfekt gerührt. Es bildet sich vielmehr eine statische, wäßrige Grenzschicht um die Faser. Während der Extraktion kommt es zu einem Konzentrationsabfall in dieser Grenzschicht, der nur langsam durch Diffusion ausgeglichen wird. Die Diffusionsrate durch die Grenzschicht bestimmt hier also wesentlich die Zeit, die zur Gleichgewichtseinstellung notwendig ist. Durch Rühren mit einem Magnetrührer oder Beschallen der Probe mit Ultraschall läßt sich die Dicke der statischen Schicht reduzieren, so daß sich dann das Gleichgewicht erheblich schneller einstellt [34]. Die Firma Varian bietet für den SPME-Autosampler eine

Agitation an [35]. Durch Vibration der SPME-Faser wird die abgereicherte Grenzschicht in der wäßrigen Probe ständig zerstört, was ebenfalls zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung führt.

In einer Publikation von Geppert wird als Alternative zur Vibration die Rotation der SPME-Faser vorgeschlagen [37]. Sie ist jedoch zur Zeit nicht kommerziell erhältlich und genau wie die Vibration nicht für die Headspace-SPME geeignet.

Wird die Extraktion vor der Einstellung des Gleichgewichts abgebrochen, so ist auf konstante Rührbedingungen zu achten. Verwendet man z.B. einen Magnetrührer, bildet sich im Probenfläschchen ein Kegel aus; die Rührgeschwindigkeit (und damit die Effektivität des Stoffübergangs) nimmt von der Mitte zum Rand hin zu. Der Abstand der Faser zum Gefäßrand muß also konstant gehalten werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Eine Platzierung der Faser in der Mitte des Kegels ist zu vermeiden.

Durch den Einsatz von Ultraschall läßt sich selbst in einem fließenden System, in dem die Grenzschicht laufend erneuert wird, die Gleichgewichtseinstellung verkürzen oder bei konstant kurzer Extraktionszeit die Ausbeute steigern [34].

3.6.5 Temperatur

Die Theorie des chemischen Potentials erklärt auch die Temperaturabhängigkeit des Extraktionsprozesses. Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur wird durch folgende Gleichung beschrieben [31]

$$\log K = AT^{-1} + B \quad (10)$$

mit der absoluten Temperatur T (in Kelvin) und den theoretisch definierten Konstanten A und B. Eine verringerte Temperatur führt zu einem größeren Verteilungskoeffizienten K und damit zu einer gesteigerten Empfindlichkeit der Methode. Umgekehrt sinken die K-Werte mit zunehmender Temperatur, was bei der Thermodesorption der Analyten im heißen Injektor ausgenutzt wird.

In praktischen Anwendungen wird die Extraktion häufig vor Erreichen des Gleichgewichts abgebrochen, so daß nicht nur thermodynamische, sondern auch kinetische Effekte wichtig werden. Eine Erhöhung der Temperatur führt daher in

der Regel aufgrund des beschleunigten Stofftransports zuerst zu einem Anstieg der Extraktionsausbeute. Eine Kurve, welche die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Temperatur beschreibt, läuft daher durch ein Maximum (Beispiele sind in Abschnitt 5.2.2 dargestellt). Bei Temperaturen oberhalb dieses Maximums sinken die Ausbeuten bedingt durch die Abnahme der Verteilungskoeffizienten.

3.6.6 Matrixeffekte

Die Verteilungskoeffizienten und damit die von der Faser extrahierte Analytmenge hängen stark von der Matrix ab. Die wichtigsten Parameter sind nachfolgend beschrieben.

3.6.6.1 pH-Wert

Eine starke Abhängigkeit der Extraktionsausbeute vom pH-Wert wird für saure und basische Verbindungen beobachtet [77,78,103-105]. Verbindungen wie z.B. Phenole und Amine werden von der SPME nur dann quantitativ extrahiert, wenn sie in der neutralen Form vorliegen. So sind die phenolischen Abwasserbindungen, die in Tabelle 2 dargestellt sind, am besten bei niedrigen pH-Werten zu extrahieren.

3.6.6.2 Salzgehalt

In der Flüssig-Flüssig-Extraktion läßt sich durch Zugabe von Salz (in der Regel NaCl) die Extraktion organischer Verbindungen aus der wäßrigen Phase verbessern. Ähnliches sollte auch bei der SPME möglich sein. Der Einfluß des Salzgehaltes auf die Extraktion mittels SPME wurde daher von mehreren Autoren detailliert untersucht [83,103,105-107]. Obwohl eine Salzzugabe normalerweise die Ausbeute erhöht, sind auch negative Salzeffekte beschrieben worden [106,108]. Im allgemeinen steigt dieser Salzeffekt mit zunehmender Polarität des Analyten [108]. Industrieabwässer enthalten häufig anorganische Salze bis zu einem Gehalt von wenigen Prozent. Obwohl solche Gehalte in der Regel keinen großen Effekt ausüben, so ist dies doch für jeden Fall gesondert zu testen. Ergebnisse hierzu werden im Abschnitt 5.2.4 vorgestellt.

3.6.6.3 Organische Lösemittel, niedere Alkohole

Wasserproben enthalten in der Regel keine großen Mengen organischer Lösemittel. Dennoch werden in der Methodenentwicklung Kalibrierstandards hergestellt, indem die Referenzverbindungen, gelöst in polaren, niedermolekularen Lösemitteln, zu den Proben dotiert werden. Diese Konzentrationen sollten so gering gewählt sein, daß sie den Extraktionsprozeß nicht beeinflussen.

Für eine Serie von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde demonstriert, daß Methanolkonzentrationen bis zu 1% die Extraktion nicht beeinflussen [109]. Andere Autoren berichten, daß ein Methanolgehalt bis zu 5% die Extraktionsausbeute ausgewählter Triazine um nicht mehr als 10% senkt [110]. Im Gegensatz dazu zeigten Urruty et al., daß Ethanol einen starken Effekt auf die Extraktion einiger Pestizide hat, selbst wenn die Ethanolkonzentration relativ gering ist ($\leq 5\%$) [111]. Dies demonstriert, daß die Effekte organischer Lösemittel analytabhängig sind und daher im Einzelfall untersucht werden müssen. Im Hinblick auf die Tatsache, daß Abwasser vieler chemischer Betriebe einen variablen Gehalt niederer Alkohole aufweist, muß deren Einfluß durch zusätzliche Experimente überprüft werden.

3.6.6.4 Überschlußkomponenten

In wäßrigen Proben liegen die organischen Inhaltsstoffe häufig in sehr verschiedenen Konzentrationen vor. Im Beispiel von Industrieabwasser können sich die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen um mehrere Größenordnungen unterscheiden ($< \text{ppb}$ bis einige ppm). Es ist denkbar, daß Verbindungen, die in relativ hoher Konzentration vorliegen, die Extraktion von Spurenkomponenten negativ beeinflussen. Der Effekt von Überschlußkomponenten wurde von mehreren Autoren untersucht [108,112,113]. Verdrängungseffekte wurden nicht beobachtet, d.h. die Extraktion einer Spurenkomponente wurde nicht durch eine Komponente im Überschuß beeinflusst. Diese Studien wurden mit den Fasern durchgeführt, welche die Analyten absorbieren (PDMS, PA). Für Fasern, die die Analyten überwiegend adsorbieren, ist dagegen mit einer Verdrängung der Analyten oder einer Sättigung der Adsorptionsplätze zu rechnen (siehe auch Kapitel 5.7).

3.6.6.5 Huminstoffe

Grundwasser enthält häufig Huminstoffe in Konzentrationen $>1\text{mg/L}$, d.h. in einem größeren Überschuß verglichen mit den Konzentrationen der anthropogenen Schadstoffe. Auch hier sind Verdrängungsprozesse denkbar. Studien an Pestiziden und anderen Komponenten haben jedoch gezeigt, daß Huminsäuren in einer Konzentration $<10\text{ mg/L}$ keinen großen Einfluß auf die Extraktion der anderen Inhaltsstoffe haben [108,114]. Dewulf et al. untersuchten den Effekt von Huminsäuren auf die Extraktion von Halomethanen und Haloethanen. Sie zeigten, daß selbst Gehalte von 100 mg/L keinen signifikanten Effekt auf die Extraktionsausbeute haben [107]. Valor et al. untersuchten Matrixeffekte, indem sie verschiedene Wässer (Milli-Q-, Leitungs-, See- und Abwasser) mit einer konstanten Menge an Referenzverbindungen dotierten. Die Autoren fanden, daß die Extraktionsausbeute im Abwasser mit einem DOC-Gehalt von 212 mg/L im Vergleich zum Milli-Q-Wasser um mehr als 20% reduziert wurde.

Möder et al. untersuchten den Effekt von Huminstoffen in zwei unterschiedlichen Konzentrationen (17 mg/L und 130 mg/L) auf die Extraktion von Phenolen und ermittelten die Wiederfindungen relativ zu Standardproben ohne Huminstoffzusatz [103]. Die Autoren beobachteten bei gleicher Extraktionszeit von 30 min, bei der das Gleichgewicht zwischen Polymer und wäßriger Phase noch nicht erreicht war, eine beträchtliche Reduktion der Wiederfindungen zwischen 38 und 71% für die untersuchten Phenole. Eine Erhöhung der Extraktionszeit um 15 min auf 45 min führte bei ca. der Hälfte der untersuchten Verbindungen zu einer Wiederfindungsrate, die der Wiederfindungsrate der undotierten Proben bei einer Extraktionszeit von 30 min entsprach. Die Beobachtungen werden damit begründet, daß der Zusatz von Huminstoffen aufgrund der dadurch gesteigerten Dichte und Viskosität der wäßrigen Lösung vermutlich zu einer entsprechend langsameren Diffusion der Analyten in das Polymermaterial der SPME-Faser führt. Die Autoren geben weiterhin Wiederfindungsraten für eine Huminsäurekonzentration von 130 mg/L an (nur für eine 45 minütige Extraktion), die im Vergleich zu den Wiederfindungsraten bei 17 mg/L (ebenfalls 45 min Extraktion) erneut um 0 bis 50% gesunken sind. Für die relativ polaren Phenole ist der Einfluß von Huminstoffen beträchtlich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Extraktion mittels SPME sehr stark von Matrixeffekten beeinflusst werden kann. Dies ist insbesondere bei der Quantifizierung zu berücksichtigen, die im nächsten Kapitel beschrieben wird.

3.7 Quantifizierung mit Hilfe der SPME

Folgende Methoden der Quantifizierung mittels SPME sind möglich [23]:

- 1) Externe Kalibration
- 2) Interne Kalibration (einschließlich Isotopenverdünnung)
- 3) Standardaddition
- 4) Quantifizierung mittels eines bekannten K-Wertes

Jedes der oben genannten Verfahren hat besondere Vor- und Nachteile. Die Methode der Wahl hängt sehr stark von der erforderlichen Genauigkeit und der zu untersuchenden Matrix ab. Die Prinzipien der Verfahren 1) bis 3) sind in der analytischen Chemie gängig und werden hier nicht weiter erläutert.

Obwohl die Matrix einen sehr starken Einfluß auf die Extraktionsausbeute haben kann, wird das Verfahren der externen Kalibration vielfach eingesetzt [103,106, 115]. Die Kalibration mittels internem Standard ist ebenfalls in der Literatur beschrieben [116,117]. Die Auswahl interner Standards ist allerdings aufgrund der sehr unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten vieler Analyten häufig nicht leicht. Isotopenmarkierte Verbindungen sind hier die beste Wahl. Ihr Einsatz verlangt jedoch in der Regel die Detektion mittels eines Massenspektrometers. Außerdem sind diese Standards häufig sehr teuer und für viele Komponenten nicht verfügbar. Für einen Einsatz in der kontinuierlichen Abwasseranalytik ist diese Methode daher zu (kosten-) aufwendig. Bei großen Schwankungen in der Zusammensetzung der Matrix liefert die Methode der Standardaddition die zuverlässigsten Ergebnisse [82,106,118,119].

Die Quantifizierung eines Analyten über seinen Verteilungskoeffizienten K ist ebenfalls möglich, sofern dieser Wert bekannt ist. Er kann berechnet werden, indem man die Gleichung (1) $K = c_l/c_s$ (siehe Kapitel 3.2.1) benutzt und bei

bekannter Probenkonzentration über eine Gerätekalibration die absolut von der Faser desorbierte Analytmenge bestimmt. Mit Hilfe des ebenfalls bekannten Faservolumens läßt sich dann die Konzentration c_f im Gleichgewicht bestimmen und K berechnen. Für viele Analyten wurden von verschiedenen Autoren unterschiedliche K -Werte publiziert. Dies wird von Górecki et al. darauf zurückgeführt, daß in den meisten Fällen anstelle der Gleichgewichtskonzentration c_s die Ausgangskonzentration c_s^0 in die Gleichung eingesetzt wurde [33]. Dies führt bei kleinen Probenvolumina und Analyten mit relativ großen Verteilungskoeffizienten K zu Fehlern, da es in diesen Fällen zu einer nicht zu vernachlässigenden Abreicherung des Analyten in der Probe kommt. Die Anfangskonzentration ist deutlich verschieden von der Gleichgewichtskonzentration und darf deswegen nicht zur Berechnung des K -Wertes herangezogen werden. Die Prozedur der Quantifizierung über bekannte K -Werte ist recht aufwendig und wird vermutlich in der Routineanalytik nicht zu einem Standardverfahren werden. In der vorliegenden Arbeit wurde daher auf die Berechnung von K -Werten verzichtet.

Werden gasförmige Medien beprobt, wie z.B. in der Headspace-SPME, lassen sich basierend auf physikalisch-chemischen Eigenschaften der Faserbeschichtung Verteilungskoeffizienten vorhersagen [107,120-123]. Die Methode basiert auf der linearen Beziehung, die erhalten wird, wenn $\log K$ gegen den Retentionsindex in einer linear programmierten GC-Trennung aufgetragen wird. Die Methode ist sehr leicht und schnell ausgeführt, da ein einzelner GC-Lauf ausreicht, um den Retentionsindex zu bestimmen. Die Quantifizierung ist damit ausschließlich mittels chromatographischer Parameter möglich. Eine aufwendige Kalibration kann entfallen.

Ursprünglich wurde die SPME von vielen Forschergruppen nur als eine Screeningmethode betrachtet. Mittlerweile wurde bestätigt, daß eine zuverlässige Quantifizierung, insbesondere in der Wasseranalytik, bis hinunter in den ppt-Bereich möglich ist [124-126]. Hierzu wurden Ringversuche organisiert, an denen mehrere Laboratorien aus Europa und Nordamerika teilgenommen haben. Elf Laboratorien nahmen am ersten Test teil, bei dem 12 Pestizide (Organochlor-, Organostickstoff- und Organophosphorpestizide) mittels der 100 μm PDMS-Faser

und GC/MS-Analytik untersucht wurden. Die Konzentrationen der Pestizide lagen im unteren ppb-Bereich [124]. Der zweite Test wurde mit ausgewählten VOCs bei niedrigeren ppb-Konzentrationen mit Hilfe der 100 µm PDMS-Faser und GC mit MS-, FID- oder ECD-Detektoren durchgeführt [125]. Im dritten Ringversuch wurden Triazinherbizide und einige ihrer Abbauprodukte bei niedrigen ppt-Konzentrationen bestimmt. Die GC-Analytik erfolgte mit der Carbowax/DVB-Faser und MS- oder NPD-Detektion [126].

Die Ergebnisse demonstrieren, daß mittels SPME eine genaue Quantifizierung selbst im Spurenbereich möglich ist.

3.8 SPME-GC-Applikationen im Bereich der Wasseranalytik

Die Zahl der SPME-Publikationen stieg in den letzten Jahren stark an. Ein Großteil dieser Arbeiten befaßt sich mit der Entwicklung von SPME-Methoden zur Analyse von Wasserinhaltsstoffen, von denen viele bereits in den vorangegangenen Ausführungen erwähnt sind. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über ausgewählte Anwendungen im Bereich der Wasseranalytik. SPME wurde u.a. erfolgreich eingesetzt zur Bestimmung von BTEX-Verbindungen [127-131], substituierten Benzolen [113,132-135], polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen [136,137], chlorierten Kohlenwasserstoffen und Phenolen [78,138] und verschiedenen Klassen von Herbiziden [139-142], Insektiziden [143] und anderen Pestiziden [104,106,108,144-157]. Nilsson et al. berichten über die erfolgreiche Anwendung der SPME-GC-Analytik zur Bestimmung von 60 leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Trinkwasser [158]. Nitroaromatische Verbindungen konnten ebenfalls extrahiert und angereichert werden [159-161]. Barshick und Griest beschreiben die Extraktion von Explosivstoffen aus Meerwasser mittels SPME [162].

Die SPME wurde außerdem verwendet, um zinn- und bleiorganische Verbindungen aus Umweltproben [83,84] und quecksilberorganische Verbindungen aus Flußwasser (und Fischen) [82] zu extrahieren.

Darüberhinaus wurden Fettsäuren in wäßrigen Proben (und der Luft) analysiert. Eine in situ Derivatisierung dieser Säuren mit einem vor der Extraktion in die

Polymerfaser aufgenommenen Derivatisierungsreagenz führte zu einer erhöhten Empfindlichkeit der Methode [73].

Die überwiegende Anzahl der Veröffentlichungen beschreibt die SPME-Analyse von gespikten Wasserproben, Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser. Nur wenige Arbeiten sind über die Analytik organischer Inhaltsstoffe in Abwasser publiziert. So beschreiben Llombart et al. den Einsatz der direkten SPME und Headspace-SPME zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen in industriellem Hafengewasser und vergleichen ihre Ergebnisse mit denen einer Flüssig-Flüssig-Extraktion [163]. Während beide Techniken vergleichbare Ergebnisse lieferten, war die Headspace-SPME deutlich empfindlicher und schneller. Matrixeffekte wurden beobachtet, so daß die Quantifizierung über deuterierte Standards und durch Standardaddition durchgeführt wurde. Möder et al. setzten die PA-Faser zur Extraktion phenolischer Verbindungen aus hochkontaminiertem Abwasser der Lignit-Produktion ein [103]. Weitere Publikationen beschreiben die Anwendung der SPME zur Bestimmung von Treibstoffkohlenwasserstoffen in Oberflächen- und Abwasser [164] und von Metazachlor [119] und VOCs in Abwasser [118]. Die Quantifizierung erfolgte entweder über das Standardadditionsverfahren oder den Zusatz deuterierter Standards.

Es sei hier nochmals auf zwei Review-Artikel [165,166] und einen Buchbeitrag über die Anwendung der SPME in der Wasseranalytik [167] verwiesen. Dieser Beitrag faßt die wichtigsten Parameter der SPME zusammen, die bei der Methodenentwicklung zu berücksichtigen sind. Er beleuchtet darüber hinaus die Quantifizierung mittels SPME.

Brad J. Hall von der University of Texas, USA hat eine Liste aller SPME-Publikationen zusammengestellt, die ständig aktualisiert wird und über Internet [168] abrufbar ist.

3.9 On-line SPME-GC

Eisert und Levsen entwickelten einen ersten Prototyp eines SPME-GC on-line Systems. Es besteht aus einer kontinuierlich durchströmten Durchflußzelle und einem automatisierten SPME-GC-System [40]. Die Durchflußzelle wurde in den kommerziell erhältlichen SPME-Autosampler der Firma Varian integriert. Die in Abbildung 5 dargestellte Anordnung ermöglicht eine quasi-kontinuierliche Analyse von organischen Stoffen in Oberflächen- und Abwässern. Mit Hilfe einer Schlauchpumpe wird das zu untersuchende Wasser in einem Bypass durch die Durchflußzelle geleitet.

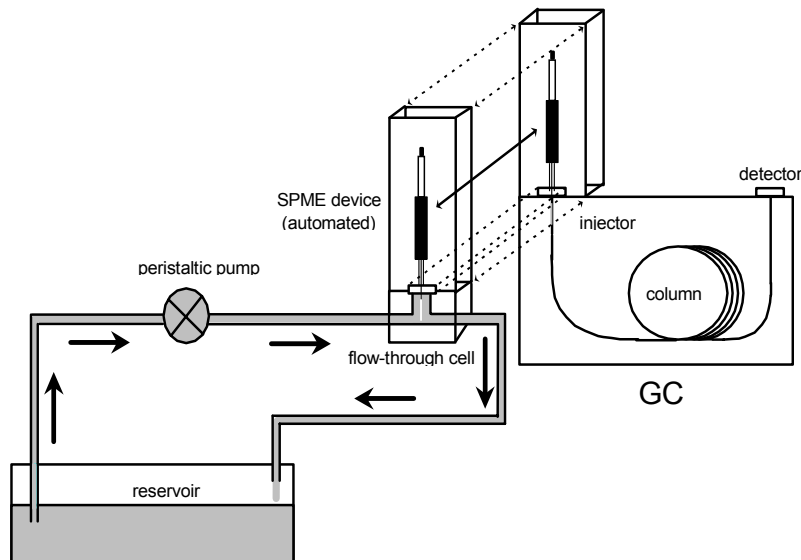


Abbildung 5: Schema eines ersten on-line SPME-GC-Systems [40]

Abbildung 6 zeigt die Integration der Durchflußzelle in den Probenhalter des SPME-Autosamplers. Die Geometrie der Zelle wurde der Größe eines Einzelprobenfläschchens angepaßt, so daß die gesamte Steuerung des Autosamplers beibehalten werden konnte.

In regelmäßigen Zeitabständen wird die SPME-Faser in die Zelle eingetaucht. Nach der Extraktion erfolgt dann die thermische Desorption der Analyten im Injektor des GC. Die Detektion der Komponenten geschieht nach der chromatographischen Trennung mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors.

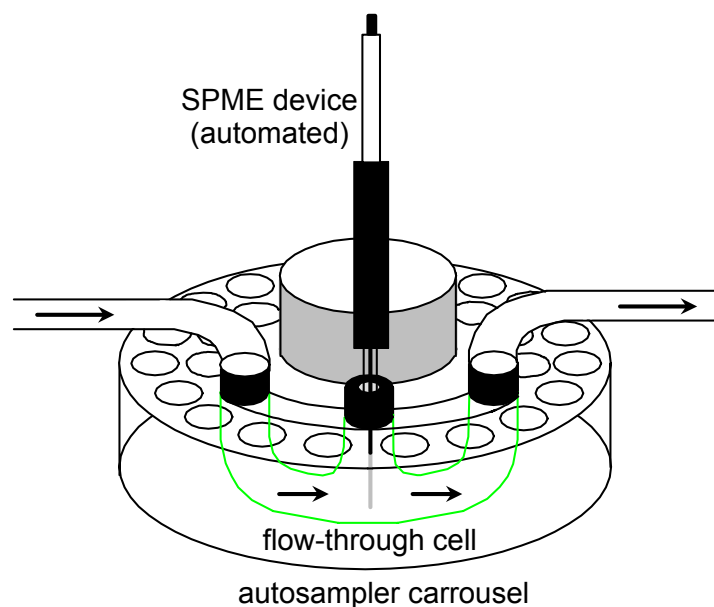


Abbildung 6: Detailansicht der Durchflußzelle [40]

Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit vorgestellten Extraktionszelle wird die in Abbildung 6 dargestellte Zelle kontinuierlich mit Wasser durchströmt. Die in der Nähe der SPME-Faser entstehende, abgereicherte Schicht wird durch hohe Flußraten (bis zu 300 mL/min) ständig zerstört, wodurch es zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zur statischen Extraktion kommt. Allerdings können die hohen Flußraten dazu führen, daß durch den Überdruck Luft durch das durchstochene Septum entweichen kann und sich der ursprünglich zwischen Flüssigkeit und Septum vorhandene Raum vollständig mit Wasser füllt. Das Wasser kann dann aus dem System getrieben werden und in die Elektronik des Analysengerätes tropfen. Außerdem können beim vollständigen Eintauchen der SPME-Kanüle Wasser und damit auch Analyten in den Zwischenraum zwischen Kanüle und Faser eindringen, was zu Verschleppungen in die nächste Analyse und Wassereintrag ins chromatographische System führen kann. Die Zelle bietet keine einfache Kalibriermöglichkeit zur Quantifizierung der Analyten und zur Überwachung des Gesamtsystems. Eine Zudosierung in ein fließendes System erweist sich als schwierig und führt aufgrund der erforderlichen hohen Flußraten zu einem unnötig hohen Verbrauch an Referenzmaterialien.

Ein weiterer Nachteil der Zelle ist der fehlende Heizmantel, so daß sich die Probe weder beheizen läßt (wichtig für die Headspace-Analyse) noch auf eine konstante Temperatur einstellen läßt (wichtig für den on-site Betrieb). Obwohl auch mit dieser Zelle gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden [40], so führte letztendlich die Notwendigkeit einer einfachen Kalibriermöglichkeit und pH-Wert-Justierung zur Neuentwicklung der Extraktionszelle und zur Umstellung des Verfahrens auf einen Stop-Flow-Betrieb.

3.10 Zusammenfassung

Die Festphasenmikroextraktion (SPME) besitzt gegenüber den konventionellen Extraktionsmethoden wie LLE und SPE viele Vorteile:

- kostengünstig, lange Lebensdauer der Faser
 - mit einer Faser können in Abhängigkeit der Matrix mehr als 100 Analysen durchgeführt werden
- großer linearer Bereich und hohe Präzision auch bei komplexen Matrices
- hohe Empfindlichkeit
 - gilt besonders für Fasermaterialien, die nach einem Adsorptionsmechanismus extrahieren
- lösemittelfrei
 - kein Lösemittelpeak im Chromatogramm
 - Kosten für Beschaffung und Entsorgung entfallen
 - keine Gesundheitsgefährdung des Laborpersonals
- flexible Probenahme (direkte SPME und Headspace-SPME)
 - ermöglicht die Analyse von Feststoffen (Headspace-SPME), Flüssigkeiten (direkte und Headspace-SPME) und Gasen
 - eine Derivatisierung der Analyten ist direkt in der Faser möglich
- einfache Kalibration in der Gasanalytik durch Retentionsindexkonzept
- automatisierbar
 - Integration in vollautomatisierte Monitoringsysteme

Die in Kapitel 3.7 erwähnten Ringversuche zeigten, daß die SPME nicht nur eine einfache Screeningmethode ist, sondern auch genaue Quantifizierungen ermöglicht. Die vielen Vorteile dieser Extraktionstechnik, die leichte Anwendbarkeit und die geringen Kosten haben dazu geführt, daß SPME zunehmend Einzug in Routinelabors findet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Zur Durchführung der Experimente wurden teils dotierte Milli-Q-Wasserproben als auch von Chemiefirmen bereitgestellte, reale Abwasserproben verwendet. Diese wurden entweder manuell ins Labor transportiert oder direkt vor Ort analysiert (on-site Betrieb).

Die Chemikalien für die Herstellung der Standards wurden von Aldrich (Steinheim, Deutschland) bezogen. Sie hatten in der Regel eine Reinheit von >99%. Einige nicht kommerziell erhältliche Verbindungen wurden von Chemiefirmen zur Verfügung gestellt und nach Kontrolle der Reinheit ohne weitere Aufreinigung verwendet. Methanol (HPLC grade, Mallinckrodt Baker D.V., Deventer, Holland) diente als Lösemittel. Die Einstellung des Salzgehaltes erfolgte mit Natriumchlorid (>99.5%, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) und die Einstellung des pH-Wertes mit 1N-NaOH, welche aus Natriumhydroxidplättchen (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) hergestellt wurde. Zur Stabilisierung der Realproben wurde Natriumazid verwendet (99%, Riedel-de Haen AG, Seelze, Deutschland).

Der Faserhalter für die manuelle SPME und die SPME-Fasern wurden von Supelco (Deisenhofen, Deutschland) bezogen. Varian (Darmstadt, Deutschland) lieferte den SPME-Autosampler und den Gaschromatographen. Folgende Pumpen wurden für die automatisierte Probenvorbereitung eingesetzt: IKA Schlauchpumpe PA 20 (IKA[®]-Werke, Janke & Kunkel GmbH & Co KG, Staufen, Deutschland), ISMATEC Mini S 660 und ISMATEC Mini S 460 (Ismatec Laboratoriumstechnik GmbH, Wertheim-Mondfeld, Deutschland). Zur automatisierten Titration diente ein Titroprocessor 636 mit zwei Dosimaten E 635 der Firma Deutsche Metrohm GmbH & Co (Filderstadt, Deutschland). Ein modifizierter IKA-Mini-MR-Magnetrührer (IKA[®]-Werke, Janke & Kunkel GmbH & Co KG, Staufen, Deutschland) wurde zum Rühren der Probe in der Extraktionszelle und ein VARIOMAG-Electronicrührer MONO der Firma H + P Labortechnik GmbH (München, Deutschland) zum Rühren der Probe im Probenvorbereitungsgefäß

eingesetzt. Das Heizen und Kühlen der Extraktionszelle erfolgte mit dem Kryostat julabo F10-C der Firma JULABO Labortechnik (Seelbach, Deutschland).

4.2 Auswahl von Referenzverbindungen

Für die Methodenentwicklung wurden 24 organische Verbindungen als Referenzverbindungen ausgewählt. Die Auswahl basierte sowohl auf Informationen eines norddeutschen Chemiebetriebes, bei dem das zu entwickelnde Analysensystem erprobt werden soll, als auch auf Ergebnissen einer italienischen Arbeitsgruppe, die Abwasserproben dieses Betriebes mit Hilfe der SPE-GC analysiert hat. Abbildung 7 zeigt die Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge.

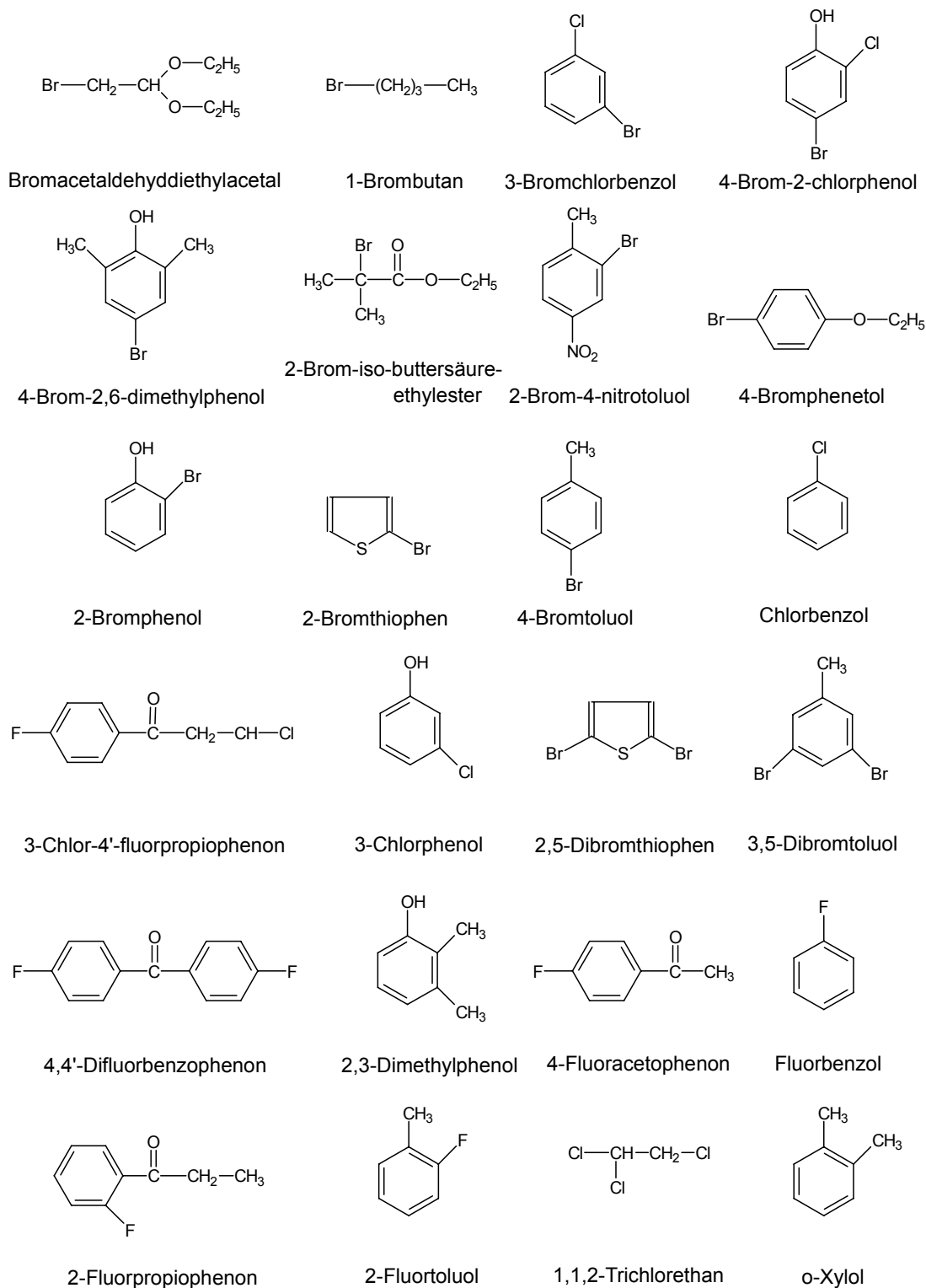


Abbildung 7: Referenzverbindungen

Bei den Verbindungen handelt es sich überwiegend um halogenierte Aromaten verschiedenster Stoffklassen mit stark unterschiedlichen chemischen Eigen-

schaften (Acetal, Benzole, Phenole, Ester, Ketone usw.). Auch nichthalogenierte Komponenten sind in der Liste enthalten (Dimethylphenol, Xylol). Es wurden hauptsächlich Verbindungen ausgewählt, die häufig und in relativ hoher Konzentration im Abwasser des chemischen Betriebes vorkommen. Um dennoch eine möglichst universell einsetzbare Methode zu entwickeln, wurden unterschiedliche Stoffklassen berücksichtigt, die die Bandbreite der im Abwasser möglichen Verbindungen annähernd widerspiegeln.

4.3 Herstellung der Standardlösungen

Ein Gruppenstandard der 24 Referenzverbindungen wurde hergestellt, indem von jeder Substanz 250 mg in einen 100-mL-Meßkolben eingewogen wurden, welcher dann mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt wurde. Die fertige Lösung wurde in eine Braunglasflasche überführt und im Kühlraum bei +7°C gelagert. Entsprechende Unterverdünnungen wurden ebenfalls in Methanol angesetzt. Die Herstellung der wäßrigen Arbeitslösungen erfolgte je nach Volumen des Probenfläschchens unterschiedlich:

Manuelle SPME (10,0-mL-Probe)

Bei der manuell durchgeführten SPME kamen 12-mL-Bördelrandflaschen zum Einsatz. Zunächst wurden mit einer Vollpipette 10,0 mL deionisiertes Wasser (Milli-Q, Millipore GmbH, Eschborn, Deutschland) in ein Fläschchen gegeben. Nach Zugabe eines Magnetührstabs (PTFE, 15 x 6 mm, Brand GmbH u. Co, Wertheim/Main, Deutschland) wurde das Fläschchen mit einer Bördelkappe verschlossen. Danach wurde das Septum der Kappe mit einer Spritzenkanüle eingestochen und je 40,0 µL des entsprechenden methanolischen Standards mit einer Mikroliterspritze (Hamilton GmbH, Darmstadt, Deutschland) zugegeben. Bei Verwendung interner Standards wurden zusätzlich zu den 40 µL der Lösung mit den 24 Referenzverbindungen noch 40 µL einer methanolischen Lösung der internen Standards gegeben.

Automatisierte SPME (1,3-mL-Probe), manuelle Befüllung des Probentellers

Einige SPME-Untersuchungen wurden automatisiert durchgeführt. Hierzu wurden 2 mL-Autosamplernfläschchen mit 1,3 mL des entsprechenden Standards oder Realproben befüllt. Als Probenteller diente das Rack für 48 Fläschchen. Die Standards wurden hergestellt, indem kleine Meßkolben nach Vorlage von Milli-Q-Wasser mit entsprechenden Mengen des methanolischen Standards versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurden. Nach intensivem Schütteln der Kolben wurden dann die einzelnen Probenfläschchen mit Hamilton Spritzen (1 mL) befüllt. Das direkte Spiken der Fläschchen mit methanolischem Standard erwies sich als zu ungenau und umständlich.

Automatisierte SPME, automatisierte Probenahme (5,3-mL-Probe)

Die Standards für die Untersuchungen mit dem vollautomatisierten SPME-GC-Analysensystem wurden in 1,0-L-Meßkolben hergestellt, indem Milli-Q-Wasser mit entsprechenden Mengen der methanolischen Standards versetzt wurde. Nach Auffüllen bis zur Marke und intensivem Schütteln dienten diese Kolben als Reservoir, aus denen mit Hilfe der Schlauchpumpe die Proben entnommen wurden.

4.4 Auswahl der SPME Fasern

Zwei verschiedene Fasertypen, die 100 µm PDMS- und die 85 µm PA-Faser, wurden auf ihre Eignung hin untersucht. Die Auswahl einer Faser erfolgte dann auf der Basis der Extraktionsprofile, der Präzision und der Empfindlichkeit für verschiedene Substanzen. Fasern, wie die Carbowax/DVB, PDMS/DVB und Carboxen/PDMS, deren Extraktion auf Adsorption beruht, wurden nicht näher untersucht, da bei der hochkomplexen Abwassermatrix mit Verdrängungseffekten auf diesen Fasermaterialien zu rechnen ist.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, kamen die Fasern mit der größten Schichtdicke zum Einsatz. Dabei wurde eine längere Equilibrierungszeit im Vergleich zu Fasern mit dünnerer Belegung in Kauf genommen.

Die in Kapitel 5.7 beschriebenen Headspace-SPME-Versuche zur Analyse von sehr geringen Konzentrationen ausgewählter polarer Verbindungen in Wasser wurden mit der neuen Carboxen/PDMS-Faser durchgeführt. Dieses Polymermaterial ist gekennzeichnet durch eine Extraktion via Adsorption und besonders für kleine, niedermolekulare Verbindungen geeignet [169,170].

4.5 Durchführung der Festphasenmikroextraktion

4.5.1 Manuelle SPME

Die SPME wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Proben und Standards sofort nach dem Abfüllen in 12-mL-Probenfläschchen bei maximaler Rührgeschwindigkeit (ca. 1000 U/min) extrahiert. Dabei wurde mit der Kanüle des SPME-Halters das Septum durchstoßen und die Faser für eine genau definierte Zeit in die zu extrahierende Flüssigkeit eingetaucht. Ein exaktes Einhalten der gewählten Extraktionszeit ist zwingend notwendig, da die Extraktionen weit vor Erreichen des Gleichgewichtes abgebrochen wurden (siehe Kapitel 5.1.2). Es wurde außerdem darauf geachtet, daß der Abstand zwischen Faser und Flaschenrand immer gleich war, da die Rührgeschwindigkeit einen starken Einfluß auf die Extraktionsausbeute hat (siehe Kapitel 5.2.1). Bei Verwendung eines Autosamplers sind diese beiden Kriterien in jedem Fall erfüllt. Außerdem muß eine Bläschenbildung an der Faser vermieden werden. Sollten sich dennoch einige Bläschen an der Faser absetzen, so können diese bei manueller SPME durch Abstreifen an der Kante der äußeren Metallkanüle des Faserhalters entfernt werden. Dies erreicht man durch einmaliges schnelles Auf- und Abwärtsbewegen der Faser während der Extraktion. Nach erfolgter Extraktion wurde die Faser wieder in die schützende Kanüle zurückgezogen und in den heißen Injektor eines Gaschromatographen überführt. Dort findet der umgekehrte Prozeß statt. Die Faser wird aus der Kanüle herausgeschoben, und die extrahierten Analyten werden im Heliumstrom thermisch desorbiert. Wichtig ist dabei, daß sich die Faser in der heißesten Zone des Injektors befindet und diese Position nicht verändert wird. Die Einführtiefe der Faser in das Probengefäß und

den Injektor lässt sich mit der einstellbaren Nadelführung des manuellen SPME-Halters regeln.

Da bei Verbindungen mit sehr großem Verteilungskoeffizienten die Konzentration im Probenfläschchen während der Extraktion merklich abnimmt, wurde pro Probenfläschchen nur eine Extraktion durchgeführt.

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Der Effekt der Temperatur auf die Extraktionsausbeute wurde mit einer eigens für diesen Zweck hergestellten Vorrichtung untersucht. Hierzu wurden die 12-mL-Probenfläschchen mit der zu analysierenden Probe dicht mit einem dünnen Kupferrohr umwickelt, durch welches eine temperierte Flüssigkeit strömte. Die Temperaturmessung im Fläschchen erfolgte mit einem kleinen Thermofühler. Der gesamte Aufbau wurde zur Isolation in einer kleinen Polystyrolbox untergebracht und auf einem Magnetrührer plaziert. Temperaturen im Bereich von +5 bis +30°C wurden untersucht. Aufgrund der relativ langen Stabilisierungszeit wurde je ein Meßwert während der Aufheizphase der Temperierflüssigkeit, je ein weiterer während der Abkühlphase bestimmt.

4.5.2 Automatisierte SPME

Manuelles Befüllen der Proben

Die oben beschriebenen Schritte der SPME lassen sich mit einem Autosampler automatisiert durchführen. Die Proben werden dazu manuell abgefüllt und in ein Probenkarussell gestellt. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Autosampler stehen zwei verschiedene Probenteller zur Auswahl, einer für 12 Proben (20-mL-Fläschchen) und einer für 48 Proben (2-mL-Fläschchen). Für die in dieser Arbeit automatisiert durchgeführten Experimente mit manueller Befüllung der Proben wurden die 2-mL-Autosamplerfläschchen eingesetzt.

Automatisierte Probenahme

Mit dem neu entwickelten SPME-GC-System erfolgt auch die Befüllung des Extraktionsgefäßes automatisch. Manuelles Eingreifen ist nur noch während der

Gerätevorbereitung (Wartung, Pflege, Kalibration) erforderlich. Das Verfahren wird detailliert in Kapitel 5.4 beschrieben.

Für die automatisierte Analyse von Realproben im Labor wurden 20-L-PE-Kanister als Abwasserreservoir genutzt. Für die Unterbringung von 2 Kanistern wurde ein Gehäuse aus Plexiglas angefertigt, das über einen Kunststoffschlauch mit der Abzugsanlage des Labors verbunden wurde. Auf diese Weise konnte die Geruchsbelästigung durch leichtflüchtige Abwasserbindungen minimiert werden.

4.6 Probenahme von industriellem Abwasser

Die Realproben für die Erprobung des Gerätes im Labor wurden vor Einlauf in die biologische Stufe entnommen, in 2,5-L-Braunglasflaschen gefüllt (ohne Headspace) und mit einer Spatelspitze Natriumazid zur Konservierung versetzt. Größere Mengen wurden in 20-L-PE-Kanistern abgefüllt und ins Labor transportiert. Die Lagerung der Proben erfolgte im dunklen Kühlraum bei +7°C.

4.7 On-site Betrieb des automatisierten on-line Systems

Für die Tests des SPME-GC-Systems unter Realbedingungen wurde an einer industriellen Abwasseraufbereitungsanlage ein Container aufgestellt, wie in Abbildung 8 zu sehen ist.



Abbildung 8: Container für den on-site Betrieb

Im oberen Teil der Abbildung ist das Nachklärbecken zu erkennen. Der Container wurde mit einem Strom- und Telefonanschluß, einem Zu- und Ablauf für Abwasser und einem mobilen Klimagerät ausgestattet. Die Flaschen für die zum Betrieb des Gaschromatographen notwendigen Gase waren in einem separaten Teil des Containers untergebracht, der von außen zugänglich war. Das Abwasser des Betriebes wurde direkt nach der Neutralisationsstufe der Aufbereitungsanlage (vor dem Einlauf in die biologische Stufe) über einen Bypass entnommen und durch ein Faß gepumpt, das direkt am Container aufgestellt und mit einem Abfluß und einem Überlauf versehen war. Eine Schlauchpumpe förderte das Abwasser aus dem Faß in das Probenvorbereitungsgefäß des Analysenautomaten (Abb. 9).

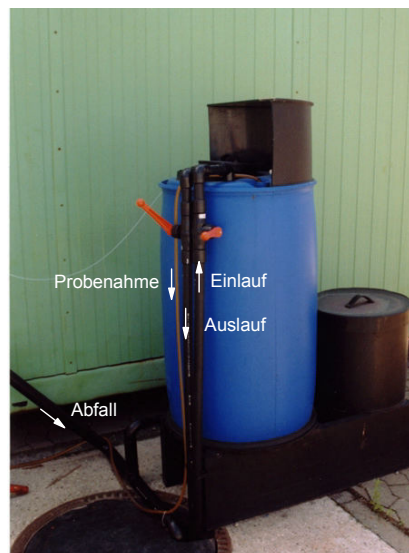


Abbildung 9: on-site Probenahme

Bei diesen ersten Studien stand eine repräsentative Probenahme nicht im Vordergrund, so daß das hier beschriebene Probenahmeverfahren ausreichte. Die Anordnung der Pumpen und Dosimaten im Container ist in Abbildung 10 zu sehen.

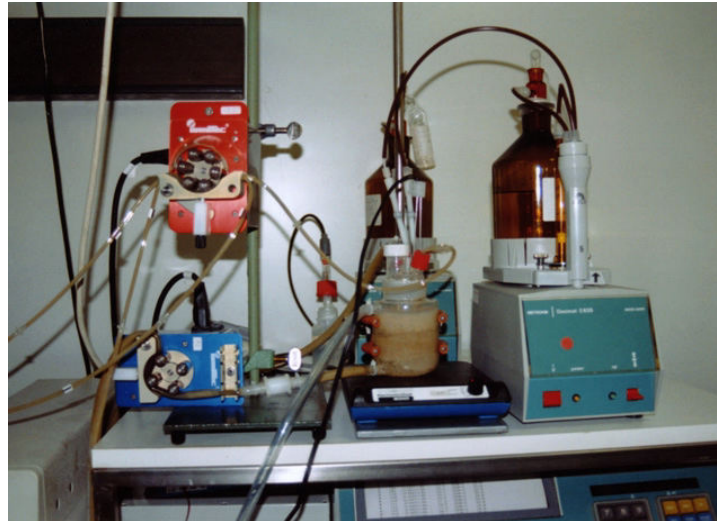


Abbildung 10: Aufbau zur Probenvorbereitung

4.8 Instrumentelle Bedingungen

Folgende instrumentelle Bedingungen wurden während der Methodenentwicklung verwendet. Die GC-Analytik erfolgte mit einem Varian Star 3400 CX-Gaschromatographen, der mit zwei FIDs ausgestattet war. Der Säulenofen wurde für 3 min bei einer Starttemperatur von 50°C gehalten und zunächst mit einer Rate von 8°C/min auf 180°C, danach mit einer Rate von 20°C/min auf 250°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 8 min gehalten. Als Trägergas wurde Helium mit einem Vordruck von 8 psi eingesetzt. Die Injektortemperatur betrug 260°C, die des Detektors 300°C. Zur Methodenentwicklung wurde eine 30 m PTE-5 Säule mit 0,32 mm i.D. und 0,25 µm Filmdicke eingesetzt (Supelco, Deisenhofen, Deutschland).

SPME ist nicht nur eine neue Extraktionstechnik. Sie kann auch als eine neue lösemittelfreie Injektionstechnik aufgefaßt werden. Dadurch, daß im Injektor kein Lösemittel verdampft werden muß, kann das Injektorvolumen reduziert werden. Bei der vorliegenden Studie kam daher der SPI (septum-equipped programmable injector) der Firma Varian (Darmstadt, Deutschland) zum Einsatz. Ein spezielles SPME-Insert mit geringem Volumen (54 mm x 4,6 mm, 0,75 mm i.D.) und einem integrierten Pressfit, das die GC-Säule direkt mit dem Insert verbindet und damit eine Injektion ähnlich der on-column Injektion ermöglicht, wurde in den Injektor

eingebaut. Dies führt im Vergleich zu normalen split/splitless-Injektoren zu deutlich schärferen Peaks. Eine niedrige Säulenangfangstemperatur und/oder die Verwendung einer Säule mit dickerem Film führen nach der Desorption zu einer Fokussierung der Analyten am Säulenangfang und damit ebenfalls zu einer reduzierten Peakbreite [171-173]. Da das zu entwickelnde on-line System möglichst wartungsfrei und kostengünstig betrieben werden soll, wurde auf eine Kryofokussierung verzichtet. Langenfeld et al. haben gezeigt, daß der Einsatz von schmalen Inserts effektiver scharfe Peaks produziert als eine herabgesetzte Säulentemperatur [171]. Gemäß dieser Tatsache war die GC-Anfangstemperatur von 50°C ausreichend niedrig. Bei dieser Temperatur, die besonders im Hinblick auf einen on-site Einsatz bei schwankenden Temperaturen gewählt wurde, erreicht man deutlich verkürzte Abkühlzeiten und dennoch ausreichend scharfe Peaks im Chromatogramm. Kurze Abkühlzeiten sind wichtig für den späteren Dauerbetrieb an einer industriellen Kläranlage, wodurch ein großer Proben-durchsatz erreicht wird.

Während zur Methodenentwicklung eine 30-m-PTE-5 Säule verwendet wurde, erfolgte die Analyse der Realproben mittels 60-m-Säulen, wodurch eine bessere Trennung der Inhaltsstoffe erzielt werden konnte. Bei der GC-Analytik wurde die Doppelsäulentechnik eingesetzt. Nach dem Injektor und einer 1 m langen, desaktivierten Vorsäule wurde der Trägergasstrom mit Hilfe eines Y-Pressfits auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität geleitet, die jeweils mit einem eigenen FID verbunden waren. Da nun für jede Komponente zwei Retentionszeiten vorlagen, wurde auf diese Weise eine höhere Aussagesicherheit erreicht.

Die automatisierte SPME wurde mit einem Varian 8200 II Autosampler durchgeführt.

Für die Headspace-SPME-Analytik leichtflüchtiger, polarer Lösemittel wurde eine 60-m-RTX-502.2 Säule (Restek, Bad Soden, Deutschland) installiert.

Die instrumentellen Bedingungen sind im Anhang zusammengefaßt (Anhang 1-4).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung und Validierung einer manuellen SPME-Methode

5.1.1 Auswahl der SPME-Faser

Industrielles Abwasser enthält eine breite Palette unterschiedlichster chemischer Verbindungen, deren Konzentrationen über mehrere Größenordnungen variieren können. Aus diesem Grund kommen für diese komplexe Matrix nur die „flüssigen“ Faserbeschichtungen PDMS und PA in Frage, bei denen die Analyten durch Absorption extrahiert werden. Bei beiden Fasertypen wurden die größten Schichtdicken ausgewählt (100 μm PDMS, 85 μm PA), um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Wäßrige Standardlösungen mit je 0,1 ppm der 24 Referenzverbindungen wurden mit beiden Fasertypen je zweimal extrahiert. Für dieses Experiment wurde eine Extraktionszeit von 60 min gewählt. Da bei dieser Zeit, insbesondere für die PA-Faser, nicht alle Verbindungen im Gleichgewicht vorliegen, wird nicht die maximal mögliche Empfindlichkeit erreicht. Zur Beurteilung, welche Faser für den vorgesehen Zweck die geeignetste ist, reichte die Zeit jedoch aus. Die gemittelten Meßwerte sind im Säulendiagramm der Abbildung 11 dargestellt.

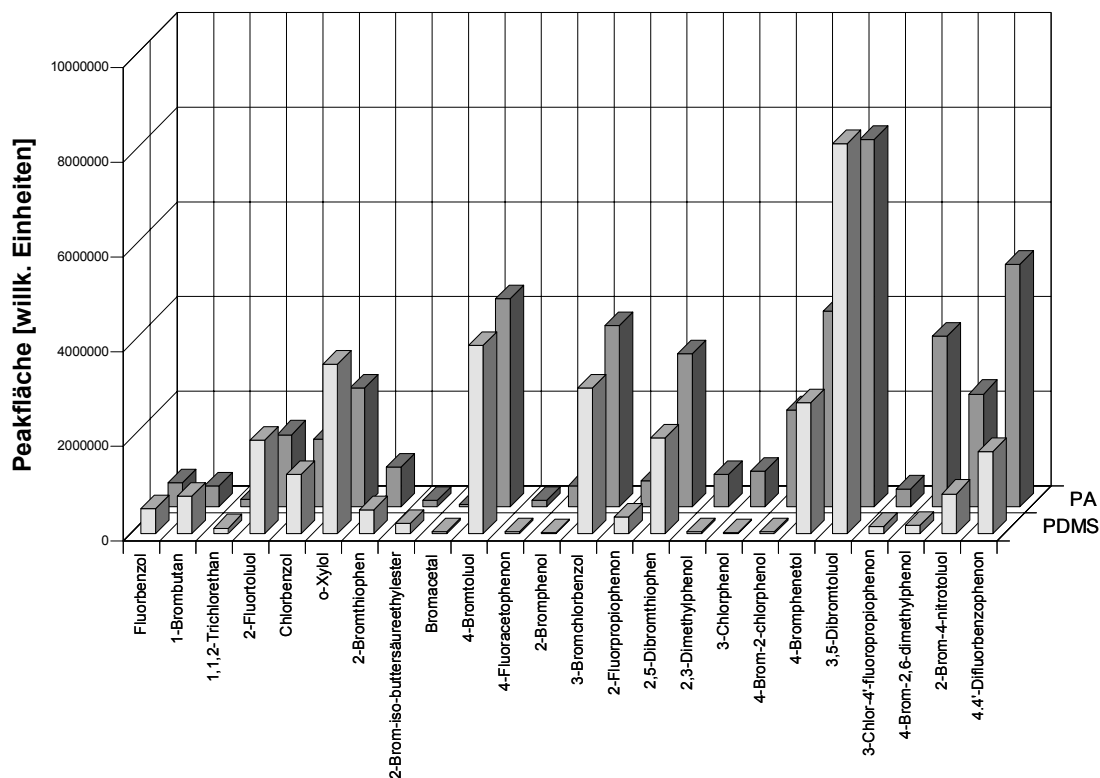


Abbildung 11: Vergleich zwischen 100 μm PDMS- und 85 μm PA-Faser

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, werden besonders die polaren Verbindungen mit der polaren Polyacrylat-Faser merklich besser extrahiert. Dies gilt besonders für die Phenole. Für die weniger polaren Verbindungen sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt.

Industrieabwässer enthalten ein breites Spektrum der unterschiedlichsten chemischen Verbindungen. Es kommen sowohl völlig unpolare Verbindungen wie gesättigte Kohlenwasserstoffe als auch polare Verbindungen wie Phenole vor. Die Auswahl der geeigneten SPME-Faser stellt daher auf jeden Fall einen Kompromiß dar. Obwohl die unpolare PDMS-Faser bevorzugt unpolare Stoffe, die polare Polyacrylatfaser dagegen bevorzugt polare Stoffe extrahiert, zeigt die Abbildung aber auch, daß die Fasern auch Stoffe der jeweils anderen Polarität in erheblichem Maße extrahieren. Ein weiteres Auswahlkriterium ist daher die Präzision,

mit der die SPME-Faser einzelne Verbindungen extrahieren kann, was detailliert in Abschnitt 5.1.5 behandelt wird.

Ein weiterer Aspekt der SPME-Technik ist aus der Abbildung 11 ersichtlich. Obwohl jede Verbindung in der gleichen Konzentration vorlag, ist die Extraktionsausbeute je nach der Größe des Verteilungskoeffizienten sehr unterschiedlich. Bei gleicher Konzentration der Analyten können sich die erhaltenen Flächenwerte durchaus um zwei Zehnerpotenzen unterscheiden. Dieses Phänomen erklärt auch die unterschiedlichen Nachweisgrenzen und die Notwendigkeit einer Kalibration für jede einzelne Verbindung. Hierauf wird in Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Basierend auf den hier dargestellten Ergebnissen und Vorstudien zur Präzision wurde für die Analytik der Abwasserinhaltsstoffe die 85 µm PA-Faser ausgewählt. Sie stellt für die ausgewählten Verbindungen den besten Kompromiß hinsichtlich Polarität und Präzision dar.

5.1.2 Aufnahme von Absorptionsprofilen

Der erste Schritt bei der Entwicklung einer SPME-Methode ist die Aufnahme von Absorptionsprofilen. Dabei variiert man die Extraktionszeit bei sonst gleichen Bedingungen und trägt die erhaltene Peakfläche gegen die Zeit auf. Es wird die Zeit ermittelt, in der sich das Gleichgewicht zwischen der organischen Polymerphase und der wässrigen Probe eingestellt hat. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn auch bei Zunahme der Extraktionszeit das Detektorsignal konstant bleibt. Zur Aufnahme der Absorptionsprofile wurden je 10,0 mL der wässrigen Lösungen extrahiert, die je 0,1 ppm der Einzelkomponenten enthielten. Die Lösungen wurden mit maximaler Geschwindigkeit (ca. 1000 U/min) gerührt. Nach der Extraktion wurden die Analyten von der Faser für 5 min bei 260°C desorbiert. Um mögliche Memoryeffekte auszuschließen, wurde die Faser nach der Desorption für weitere fünf Minuten in einen zweiten Injektor bei gleicher Temperatur unter Helium eingeführt. Die Abbildung 12 zeigt typische Absorptionsprofile für die 85 µm PA-Faser. Eine Aufstellung aller aufgenommenen Absorptionsprofile befindet sich im Anhang. Der Übersichtlichkeit halber sind die Verbindungen mit ähnlicher Extraktionsausbeute in einem Diagramm zusammengestellt. Da sich das

Experiment über zwei Tage erstreckte, wurden die Experimente in zufälliger Probenfolge durchgeführt, um eine mögliche Drift des Detektorsignals zu mitteln. Jede Extraktionszeit (5, 15, 30, 45, 60, 90 und 120 min) wurde doppelt untersucht. Die Mittelwerte sind zur besseren Übersichtlichkeit mit Linien verbunden. Sie repräsentieren keine mathematische Funktion.

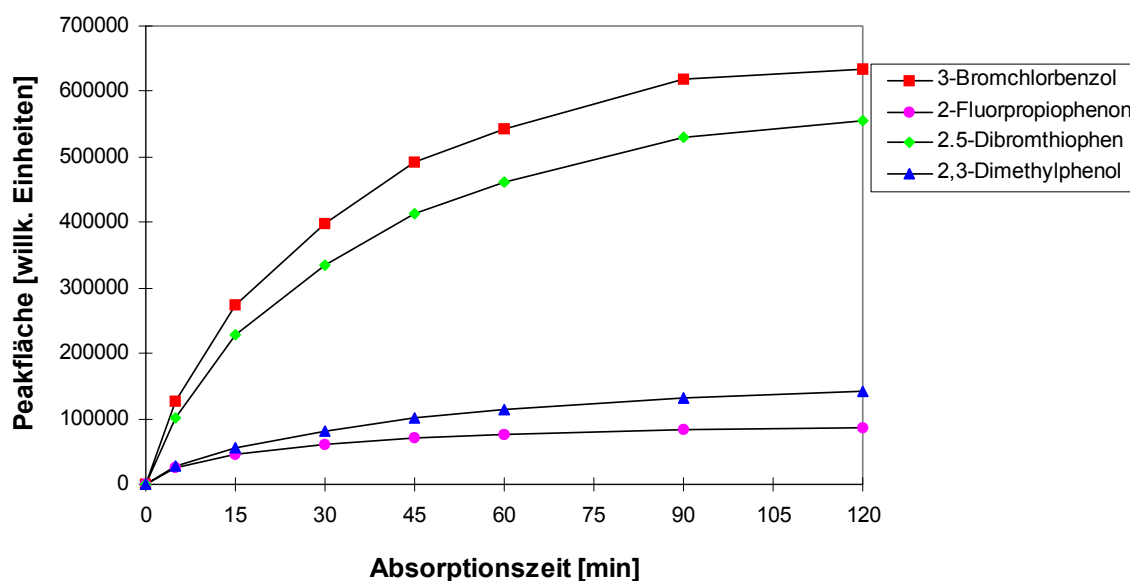


Abbildung 12: Absorptionsprofile der 85 μm PA-Faser (0,1 ppm)

Betrachtet man die Abbildung, so werden mehrere Aspekte deutlich. Entsprechend den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt sind die extrahierten Mengen, repräsentiert durch die Peakfläche, trotz gleicher Ausgangskonzentration verschieden. Da die Meßempfindlichkeiten der Verbindungen am FID nur wenig verschieden sind, werden die Unterschiede durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten verursacht. Für viele Verbindungen ist selbst nach 120 min das Gleichgewicht zwischen der Matrix und dem Polymermaterial noch nicht erreicht. Es ist offensichtlich, daß in der Routineanalytik eine derart lange Equilibrierungszeit nicht praktikabel ist. Theoretische Betrachtungen von A_i haben gezeigt, daß die lineare Beziehung zwischen der Analytkonzentration in der Probe und der extrahierten Menge auch für den Fall gültig sind, daß das Gleichgewicht nicht erreicht ist [39,174]. Dies setzt allerdings voraus, daß die Extraktionszeit sorgfältig konstant gehalten wird, was umso wichtiger ist, je steiler die

Absorptionskurve im entsprechenden Zeitfenster verläuft. Befindet man sich im steilen Ast der Kurven, so führen leichte Variationen in der Extraktionszeit und der Rührbedingungen zu sehr großen Schwankungen in der Extraktionsausbeute, was gleichbedeutend mit einer schlechten Präzision ist.

Da im späteren Einsatz vor Ort ein Autosampler verwendet wird, der eine exakte Steuerung der Extraktionszeit erlaubt, lassen sich auch bei Abbruch der Extraktion vor der Einstellung des Gleichgewichtes reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Eine etwas geringere Empfindlichkeit kann bei den zu erwartenden Konzentrationen akzeptiert werden. Es reicht daher im on-line Betrieb eine Extraktionszeit von 30 bis 60 min aus. Für die folgenden Untersuchungen wurde, sofern nichts anderes erwähnt ist, eine Extraktionszeit von 30 min gewählt.

5.1.3 Aufnahme von Desorptionsprofilen

Ein weiterer wichtiger Parameter, der bei der SPME-Methodenentwicklung optimiert werden muß, ist die Desorptionszeit. Diese wird aus Desorptionsprofilen bestimmt, die analog zu den Absorptionsprofilen aufgenommen werden. Auf der einen Seite soll eine genügend lange Desorptionszeit sicherstellen, daß die Analyten möglichst vollständig von der Faser desorbiert werden, auf der anderen Seite führt eine kurze Verweilzeit der SPME-Faser im heißen Injektor zu einer längeren Lebensdauer der Faser.

Die Faser muß mindestens so lange im heißen Injektor verweilen, daß keine Analyten mehr auf der Faser zurückbleiben. Wäßrige Lösungen mit einer Konzentration der Referenzverbindungen von je 0,1 ppm wurden mit der PA-Faser extrahiert und bei sonst gleichen Bedingungen für unterschiedliche Zeiten bei 260°C desorbiert. Es wurden vier Zeiten untersucht (1, 2, 3, 5 min), die Ergebnisse sind beispielhaft in Abbildung 13 dargestellt. Die eingezeichnete Linie verbindet die Mittelwerte von Zweifachbestimmungen. Eine Zusammenstellung aller Kurven befindet sich im Anhang.

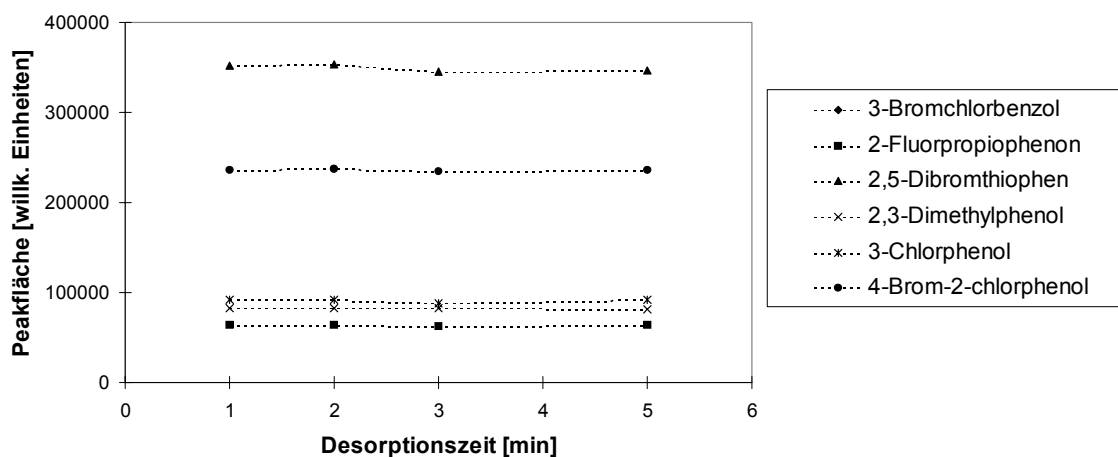


Abbildung 13: Desorptionsprofile der 85 µm PA-Faser (0,1 ppm)

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, sind die Verbindungen schon nach einer Minute quantitativ von der Faser desorbiert. Für die ausgewählten Verbindungen würde demnach eine einminütige Desorption im Injektor völlig ausreichen. Da dies für eventuell vorhandene Verunreinigungen nicht zwangsläufig auch der Fall sein muß, wurde die Desorptionszeit auf 3 min verlängert. Zusätzlich wurde die Faser nach manuellen SPME-Experimenten für weitere 5 min in einem heißen Injektor desorbiert, um die Faser von potentiellen Verunreinigungen zu befreien. Da dieses Vorgehen bei der automatisierten SPME nicht möglich war, wurde in diesen Fällen mit einer Desorptionszeit von 5 min gearbeitet, um eine möglichst vollständige Desorption auch von höher siedenden Verbindungen zu gewährleisten.

5.1.4 Bestimmung der Desorptionstemperatur und des Carryovers

Obwohl bereits Abbildung 13 darauf schließen läßt, daß die Analyten bei einer Injektortemperatur von 260°C schon nach kurzer Zeit vollständig von der Faser desorbiert werden, so stellt sich doch die Frage, welche Analytmenge tatsächlich nach der Desorption auf der Faser zurückbleibt und inwieweit diese Menge von der Desorptionstemperatur abhängt. Hierzu wurde folgendes Experiment durchgeführt. Jeweils zwei Extraktionen einer 1 ppm haltigen wäßrigen Lösung wurden durchgeführt und die Analyten bei drei verschiedenen Injektortemperaturen desorbiert (260°C, 280°C und 300°C). Nach jeder Desorption wurde die Faser

neben dem GC gelagert und nach beendeter Analyse erneut desorbiert, um die Verschleppungen zu bestimmen. Die Desorptionszeit während der Carryoverbestimmung betrug in jedem Fall 5 min.

Während für 23 der ausgewählten Referenzverbindungen ein Carryover bei allen drei Temperaturen nicht nachweisbar oder $<0,1\%$ war, ergab sich für 3-Chlor-4'-fluorpropiofenon bei 260°C ein Wert von $0,5\%$, bei 280°C von $0,2\%$ und für 300°C ein Wert von $<0,1\%$. Diese Ergebnisse sind erfreulich, so daß Fehler durch Memoryeffekte, die von der Faser ausgehen, zu vernachlässigen sind.

Je niedriger die gewählte Injektortemperatur, desto länger die Lebensdauer der SPME-Faser. Aus diesem Grund wurde während der Methodenentwicklung eine Desorptionstemperatur von 260°C gewählt. Bei den Untersuchungen der Realproben wurde die Injektortemperatur auf 280°C gesetzt, um auch bei unbekanntem, schwerer flüchtigen Verbindungen Verschleppungen zu minimieren.

5.1.5 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision der manuellen SPME-Analytik wurden an einem Tag acht Wiederholmessungen durchgeführt. Jede Verbindung lag in einer Konzentration von $0,1\text{ ppm}$ vor. Der wäßrige Standard wurde vor jeder Extraktion frisch hergestellt. Die Extraktionszeit betrug für beide Fasertypen 30 min, und aus jedem Fläschchen wurde nur einmal extrahiert.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse. Zusätzlich zu den relativen Standardabweichungen sind die Mittelwerte der Peakflächen dargestellt.

Tabelle 2: Präzision

	Verbindung*	Mittelwert Peakfläche [willk. Einh.,n=8]	SD	%RSD
1	Fluorbenzol	56716	1495	2,6
2	1-Brombutan	53266	1660	3,1
3	1,1,2-Trichlorethan	19768	216	1,1
4	2-Fluortoluol	171269	2056	1,2
5	Chlorbenzol	169597	2097	1,2
6	o-Xylol	282616	3813	1,3
7	2-Bromthiophen	103443	10058	9,7
8	2-Brom-iso-buttersäureethylester	13602	375	2,8
9	Bromacetaldehyddiethylacetal	750	49	6,6
10	4-Bromtoluol	492150	5417	1,1
11	4-Fluoracetophenon	16282	298	1,8
12	2-Bromphenol	50662	698	1,4
13	3-Bromchlorbenzol	425571	5232	1,2
14	2-Fluorpropiophenon	63699	896	1,4
15	2,5-Dibromthiophen	350643	4417	1,3
16	2,3-Dimethylphenol	81445	894	1,1
17	3-Chlorphenol	90806	1127	1,2
18	4-Brom-2-chlorphenol	230700	7728	3,3
19	4-Bromphenetol	459464	5705	1,2
20	3,5-Dibromtoluol	762447	20335	2,7
21	3-Chlor-4'-fluorpropiophenon	51000	1626	3,2
22	4-Brom-2,6-dimethylphenol	419255	5413	1,3
23	2-Brom-4-nitrotoluol	262978	4665	1,8
24	4,4'-Difluorbenzophenon	582422	12423	2,1

*: Elutionsreihenfolge auf der PTE-5 Säule, 30 min Extraktion, 85 µm PA Faser

Betrachtet man die relativen Standardabweichungen der Peakflächen, so erkennt man, daß alle Verbindungen selbst manuell gut reproduzierbar extrahiert werden können. Die Werte liegen für 22 der ausgewählten Verbindungen unter 4% RSD. Lediglich zwei Verbindungen zeigen etwas schlechtere Reproduzierbarkeiten. Bei Bromacetaldehyddiethylacetal war die gewählte Konzentration nahe an der Nachweisgrenze, wie an der geringen Peakfläche zu erkennen ist, so daß hier eine schlechtere Präzision beobachtet wurde. Im Falle von 2-Bromthiophen wurde eine relativ schlechte Reproduzierbarkeit ermittelt, da es zu einer Koelution mit einer Verunreinigung kam und daher die Integration der Peakfläche erschwert

war. Eine Wiederholung mit fünf Messungen an einem anderen Tag ergab für diese Verbindung eine relative Standardabweichung von 2,8%.

Vor dem Hintergrund, daß die ermittelten Werte nicht nur die Präzision der GC-Analytik, sondern auch die Präzision der Extraktion und Anreicherung mit einschließen, kann man von einer sehr guten Reproduzierbarkeit der SPME-Analytik sprechen. Es sei in diesem Zusammenhang nochmals erwähnt, daß konstante Extraktionsbedingungen (Extraktionszeit, Rührbedingungen wie Geschwindigkeit und Abstand zwischen Faser und Glaswand des Probenfläschchens, Temperatur) eine wesentliche Voraussetzung für präzise Ergebnisse darstellen.

Ein Nachteil der SPME wird deutlich, wenn man die Mittelwerte näher betrachtet. Obwohl alle Verbindungen in der gleichen Konzentration vorlagen, wird abhängig vom Verteilungskoeffizienten K unterschiedlich viel extrahiert. Die Werte können sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Bei dicht aufeinander eluierenden Verbindungen kann dies zu Fehlinterpretationen und falschen Integrationswerten führen, insbesondere wenn eine Verbindung mit geringem K -Wert direkt hinter einer Verbindung mit hohem K -Wert eluiert.

5.1.6 Linearität

Der Konzentrationsbereich organischer Inhaltsstoffe im Abwasser erstreckt sich über mehrere Größenordnungen (< ppb bis ppm). Ein möglichst großer linearer Bereich ist daher für eine zuverlässige Quantifizierung notwendig.

Wäßrige Kalibrierlösungen mit einem Gehalt von 1, 10, 100, 500, 1000 und 10000 µg/L (entsprechend 0,001, 0,01, 0,1, 0,5, 1 und 10 ppm) wurden nach der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Methode hergestellt. Die Extraktionszeit betrug 30 min, die Desorptionszeit 3 min. Nach jeder Desorption wurde die Faser für weitere 5 min in einem zweiten Injektor ausgeheizt, um jegliche Verschleppung von Komponenten zu vermeiden. Jedes Konzentrationsniveau wurde zweimal analysiert. Zusätzlich wurden Faserblindwerte bestimmt und mit reinem Methanol dotierte Milli-Q-Wasserproben untersucht.

Bei der Konzentration 1 ppm kam es aufgrund von hohen Extraktionsausbeuten zum elektronischen „Abschneiden“ der Peaks von 3,5-Dibromtoluol und o-Xylol.

Im Chromatogrammbereich dieser Verbindungen wurde daher der Range des Detektors von 12 auf 11 reduziert. Aus den gleichen Gründen erfolgte bei der Konzentration 10 ppm die Aufnahme des gesamten Chromatogramms bei Range 11. Eine Sättigung des A/D-Wandlers wurde auf diese Art und Weise vermieden. Bei einigen Peaks kam es bei der höchsten Konzentration zu Koelutionen, so daß bei der Integration zum Teil eine manuelle Korrektur erforderlich war. Die bei Range 11 erhaltenen Peakflächen wurden mit dem Faktor 10 multipliziert.

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte auf Basis eines Signal/Rauschverhältnisses von 3. Der in Tabelle 3 angegebene Arbeitsbereich reicht von der kleinsten bis zur größten untersuchten Konzentration, die sicher zu bestimmen war. Zur Beurteilung der Linearität waren die berechneten Korrelationskoeffizienten R^2 der linearen Regression aufgrund des weiten Konzentrationsbereiches von 4 Größenordnungen nicht besonders aussagekräftig. Es wurde daher ein Responsefaktor als Quotient aus der erhaltenen Peakfläche und der Konzentration definiert. Dieser Faktor muß bei linearem Verhalten für alle Konzentrationen konstant sein (siehe auch Kapitel 5.7). Die gerundeten Mittelwerte mit der relativen Standardabweichung und die Anzahl der in die Berechnung eingegangenen Daten sind ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt. Bei einer relativen Standardabweichung dieser Responsefaktoren von unter 20% kann man bei diesem großen Konzentrationsbereich von einer guten Linearität sprechen. Die hier definierten Responsefaktoren (gerundet) stehen in Relation zu den Verteilungskoeffizienten der einzelnen Verbindungen. Es zeigt sich wieder sehr deutlich die unterschiedliche Extraktionseffizienz der Polyacrylatfaser für die verschiedenen Verbindungen.

Die Daten belegen, daß die meisten der untersuchten Verbindungen einen im Bereich bis zu 4 Größenordnungen linearen Response zeigen.

Tabelle 3: Linearität und Nachweisgrenzen

Nr.	Verbindung ^a	R ²	Response- faktor	%RSD [%]	n	Arbeits- bereich [µg/L]	NWG [µg/L]
1	Fluorbenzol	0,9995	480	14,0	6	1 - 10 000	0,8
2	1-Brombutan	0,9992	490	13,0	6	1 - 10 000	0,9
3	1,1,2-Trichlorethan	0,9998	100	8,0	5	10 - 10 000	5,0
4	2-Fluortoluol	0,9993	1570	14,6	6	1 - 10 000	0,2
5	Chlorbenzol	0,9996	1510	11,3	6	1 - 10 000	0,2
6	o-Xylol	0,9989	2590	17,5	6	1 - 10 000	0,1
7	2-Bromthiophen	0,9997	760	20,0	6	1 - 10 000	0,5
8	2-Brom-iso-buttersäureethylester	0,9982	140	27,8	5	10 - 10 000	3,6
9	Bromacetaldehyddiethylacetal ^b	-	-	-	-	-	-
10	4-Bromtoluol	0,9996	4910	26,5	6	1 - 10 000	0,04
11	4-Fluoracetophenon	1	130	5,0	5	10 - 10 000	3,9
12	2-Bromphenol	0,9992	450	15,5	6	1 - 10 000	0,6
13	3-Bromchlorbenzol	0,9996	4010	16,8	6	1 - 10 000	0,06
14	2-Fluorpropiophenon	1	530	3,7	6	1 - 10 000	1,0
15	2,5-Dibromthiophen	1	3020	13,0	6	1 - 10 000	0,1
16	2,3-Dimethylphenol	0,9997	700	9,0	6	1 - 10 000	0,5
17	3-Chlorphenol	1	710	4,0	6	1 - 10 000	0,5
18	4-Brom-2-chlorphenol	0,9981	1810	6,0	6	1 - 10 000	0,2
19	4-Bromphenetol	0,9975	3910	24,0	6	1 - 10 000	0,06
20	3,5-Dibromtoluol	0,9999	6270	11,0	6	1 - 10 000	0,03
21	3-Chlor-4'-fluorpropiophenon	0,9969	480	15,1	6	1 - 10 000	0,8
22	4-Brom-2,6-dimethylphenol	1	3610	8,8	6	1 - 10 000	0,07
23	2-Brom-4-nitrotoluol	0,9990	2670	25,3	6	1 - 10 000	0,1
24	4,4'-Difluorbenzophenon	0,9994	5220	12,7	6	1 - 10 000	0,05

^a: Elutionsreihenfolge auf der PTE-5 Säule, 30 min Extraktion, 85 µm PA-Faser

^b: Bromacetal konnte nur in einer Konzentration von 500 und 1 000 µg/L zuverlässig integriert werden, kleinere Konzentrationen waren aufgrund einer koeluvierenden Verunreinigung nicht auszuwerten, größere ergaben eine zu geringe Fläche

Ohne Herunterschalten der Detektorempfindlichkeit läßt sich bei Verbindungen mit sehr großen Verteilungskoeffizienten eine scheinbare Nichtlinearität beobachten, die jedoch nicht automatisch eine Überladung der SPME-Faser bedeutet.

Anstatt von Linearität der SPME-Methode zu sprechen, ist der Begriff „Arbeitsbereich des Gerätes“ geeigneter, um diese Phänomene zu beschreiben. Der eingeschränkte dynamische Bereich des eingesetzten A/D-Wandlers steht hier im Vordergrund. Sobald die Sättigung des A/D-Wandlers erreicht ist, kommt es zu

einem „Abschneiden“ der Signale. Aufgrund der Tatsache, daß die von der Faser extrahierte Analytmenge bei vorgegebener Analytkonzentration proportional zum entsprechenden Verteilungskoeffizienten K ist, sind die Konzentrationen, bei denen diese Sättigung des A/D-Wandlers erreicht wird, von Verbindung zu Verbindung unterschiedlich. Der Anstieg in der Peakfläche, der auch bei abgeschnittenen Peaks noch zu beobachten ist, resultiert dann lediglich aus der Peakverbreiterung, die von Nachteil für die Auflösung ist. Dieses Phänomen muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Es gibt mehrere Lösungen, um diese Schwierigkeiten zu umgehen. Eine Möglichkeit wäre die Reduktion der Empfindlichkeit des Detektors. Schaltet man z.B. den Range des Detektors von der höchsten Empfindlichkeit 12 auf 11, so verhindert man das „Abschneiden“ der Peaks, die Fläche ist mit dem Wert 10 zu multiplizieren. Nachteilig ist, daß die verwendete Chromatographiesoftware nur eine begrenzte Anzahl dieser Empfindlichkeitswechsel zeitprogrammiert zuläßt. Würde man über einen großen Bereich die Empfindlichkeit heruntersetzen, so würde man Verbindungen mit kleinen Verteilungskoeffizienten nicht mehr detektieren können. Eine Verdünnung der Probe hätte den gleichen Effekt. Als dritte Möglichkeit käme die Wiederholung der Messung mit reduzierter Empfindlichkeit in Betracht. Dies würde jedoch die Analysenzeit pro Probe verdoppeln.

Eine vierte Möglichkeit wäre die Verringerung der Extraktionszeit. Dies würde jedoch ebenfalls zu einer geringen Empfindlichkeit führen. Außerdem käme man sehr schnell in den steilen Bereich des Absorptionsprofils mit entsprechend schlechterer Präzision.

Um ein möglichst breites Spektrum an Verbindungen erfassen zu können, erscheint es als bester Weg, die scheinbare Nichtlinearität durch das Abschneiden der Peaks für Verbindungen mit hohen Verteilungskoeffizienten in Kauf zu nehmen. Zur Quantifizierung darf in diesen Fällen nur für die Peaks ein linearer Ansatz verwendet werden, die elektronisch nicht abgeschnitten werden. Andernfalls muß auf eine nicht lineare, z.B. quadratische Kalibrationskurve zurückgegriffen werden.

Da alle Peaks, die in der Höhe abgeschnitten werden, durch die Peakverbreiterung trotzdem mit zunehmender Konzentration in der Fläche zunehmen, läßt

sich ein Faktor aus einer frei wählbaren Grenzkonzentration bzw. der dazu gehörigen Peakfläche und dem Signal des internen Standards ermitteln. Bei Überschreiten dieses Faktors könnte das Analysensystem dann einen Alarm auslösen.

Die Abschätzung der Nachweisgrenzen ist bereits im vorigen Abschnitt erwähnt worden. Es ist in diesem Zusammenhang noch darauf hinzuweisen, daß die Nachweisgrenzen von der Extraktionszeit abhängen, wenn diese kürzer ist, als die zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit. Ferner ist die Effizienz des Rührens entscheidend, besonders wenn man nur ca. 30 min extrahiert.

Die angegebenen Nachweisgrenzen gelten für gespiktes Milli-Q-Wasser. Sie demonstrieren die Leistungsfähigkeit der SPME-GC-Analytik und zeigen insbesondere den Anreicherungseffekt, der sich mit einer PA-Faser erreichen läßt. Die Nachweisgrenzen sind stark vom Verteilungskoeffizienten K abhängig und müssen daher für jede Komponente bestimmt werden. Je nach Applikation und Komplexität (Koelutionen) der zu untersuchenden Matrix können sie schlechter oder aber auch besser ausfallen (Empfindlichkeitssteigerung durch Salzgehalt).

5.1.7 Zusammenfassung

Die ausgewählten Verbindungen lassen sich am besten mit der polaren Polyacrylatfaser extrahieren. Im Vergleich zur PDMS-Faser werden insbesondere die relativ polaren Phenole stärker angereichert, d. h. mit höherer Ausbeute extrahiert. Eine 30-minütige Extraktion führt zu ausreichenden Empfindlichkeiten und einer guten Präzision. Für 22 der 24 Verbindungen liegen die ermittelten RSD-Werte im Bereich 1-4%. Die Extraktion kann somit lange vor Erreichen des Gleichgewichts abgebrochen werden, eine wesentliche Voraussetzung für kurze Analysenintervalle. Carryover, d.h. eine Verschleppung der Analyten von der Faser in nachfolgende Extraktionen, ist vernachlässigbar. Neben der guten Präzision zeigt die SPME-GC-Methode darüber hinaus für die meisten der ausgewählten Referenzverbindungen einen über vier Größenordnungen linearen Response. Die Nachweisgrenzen liegen weit unter den kritischen Konzentrationen

im industriellen Abwasser, so daß die vorgestellte Analysenmethode hinsichtlich dieser Verfahrenskenndaten sehr gut für den geplanten Zweck geeignet ist.

5.2 Wichtige Einflußfaktoren

5.2.1 Agitation

Wie bereits im Abschnitt 3.6.4 erwähnt, zerstört intensives Rühren die abgereicherte Schicht, die sich während der Extraktion in der Nähe der Faser ausbildet. Daraus resultiert eine schnellere Gleichgewichtseinstellung zwischen Polymermaterial und Matrix. Beschleunigt man den Extraktionsprozeß durch Agitation, ergibt sich pro Zeiteinheit eine höhere Extraktionsausbeute, vorausgesetzt, die Extraktion wird vor Erreichen des Gleichgewichts abgebrochen.

Dies soll eine Studie demonstrieren, bei der folgende drei Varianten untersucht wurden:

- 10-mL-Probe, gerührt, manuelle SPME
- 1,3-mL-Probe, gerührt, manuelle SPME
- 1,3-mL-Probe, ungerührt, Autosampler

In allen drei Fällen betrug die Konzentration der Analyten in den zu extrahierenden Proben je 1 ppm. Aus jedem Fläschchen wurde mit der 85 µm PA-Faser für 30 min extrahiert. Gemäß der oben gemachten Ausführungen ist für die ungerührte Probe im 1,3-mL-Fläschchen die geringste Extraktionsausbeute zu erwarten. Diese Ausbeuten wurden daher auf 1 normiert und alle anderen Werte hierauf bezogen. Die relativen Zuwächse durch Agitation lassen sich also direkt aus der Abbildung 14 ablesen. Die Säulen repräsentieren die mittlere Peakfläche aus drei Einzelbestimmungen und die Fehlerbalken ± 1 SD.

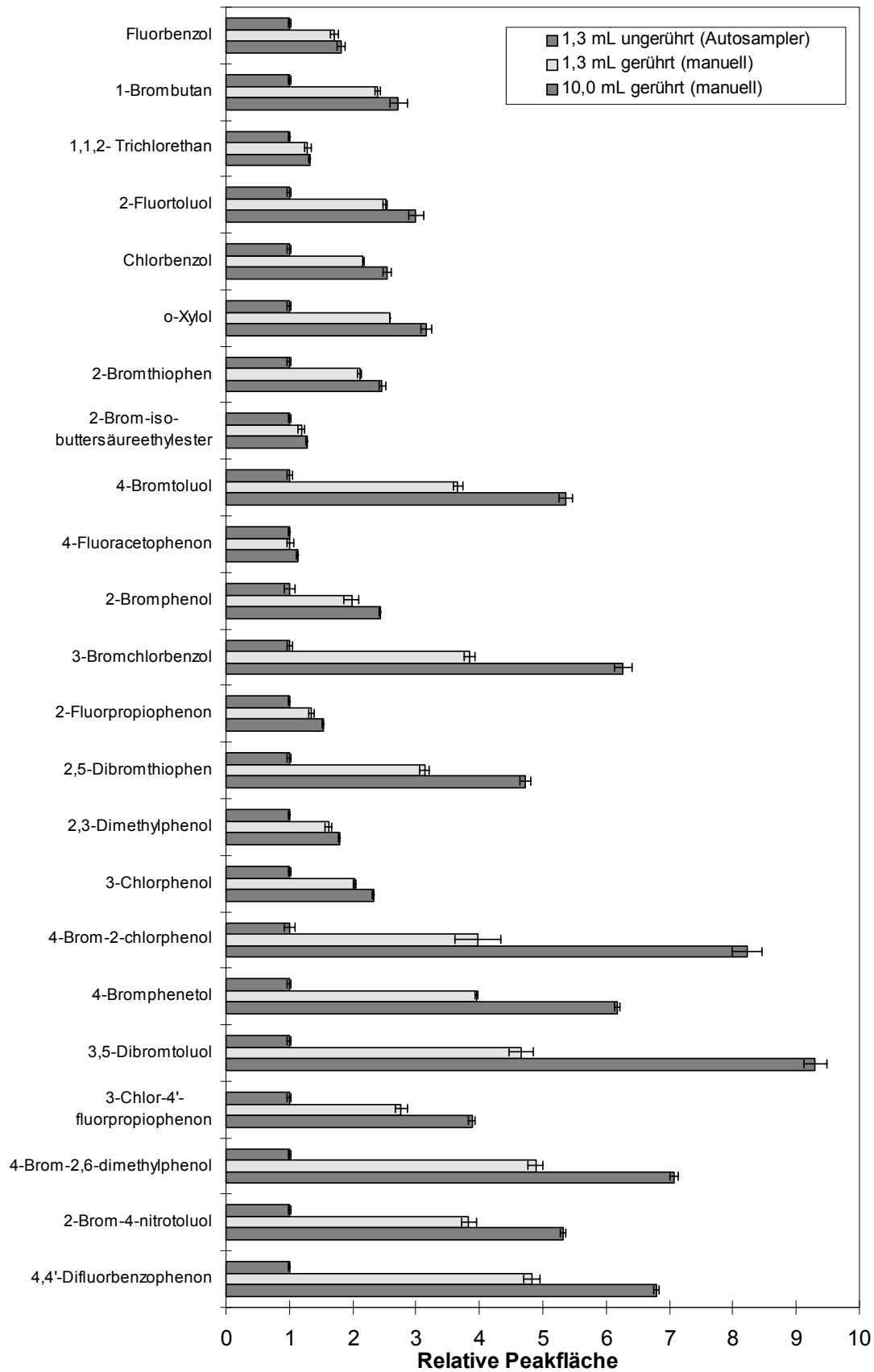


Abbildung 14: Auswirkung der Agitation auf die Extraktionsausbeute

Abb. 14 veranschaulicht, wie wichtig eine intensive Agitation der Probe ist. Die Unterschiede zwischen den gerührten 1,3-mL-Proben und der nichtgerührten 1,3-mL-Proben sind am deutlichsten. Bei intensivem Rühren steigt die Extraktionsausbeute erheblich an (z.B. bei 3,5-Dibromtoluol um mehr als das Neunfache), so daß die Empfindlichkeit der Methode stark erhöht wird. Bromacetal war nicht reproduzierbar auszuwerten und ist daher nicht dargestellt.

Es ist hervorzuheben, daß die Unterschiede zwischen den Daten 10,0 mL (gerührt) und 1,3 mL (gerührt) nicht nur auf den Unterschied des Volumens zurückzuführen sind, sondern auch auf die unterschiedliche Rühreffektivität. Obwohl in beiden Fällen die gleiche maximal mögliche Rührgeschwindigkeit am Magnetrührmotor eingestellt wurde, so war aufgrund der unterschiedlichen Größe und Masse des Magnetrührstabes die effektive Rührgeschwindigkeit doch verschieden. Ein direkter Vergleich ist daher nur zwischen den Werten 1,3 mL (gerührt) und 1,3 mL (ungerührt, Autosampler) möglich.

5.2.2 Temperatur

Wie bereits in Kapitel 3.6.5 geschildert, führt eine Temperaturerhöhung unter Gleichgewichtsbedingungen zu einer reduzierten Extraktionsausbeute (thermodynamischer Effekt).

In der Praxis sind kinetische Effekte ebenfalls zu berücksichtigen, da die Extraktion bereits vor Erreichen des Gleichgewichts abgebrochen wird. Da das zu entwickelnde on-line SPME-GC-System direkt vor Ort eingesetzt werden soll, müssen größere Temperaturschwankungen berücksichtigt werden, als dies in klimatisierten Labors der Fall ist. Während bei manueller SPME-Analytik im Labor in der Regel auf eine Temperaturkontrolle verzichtet wird, würde dies im on-site Betrieb bei schwankenden Außentemperaturen zu gravierenden Fehlern führen, wie in Abbildung 15 zu sehen ist. Dort ist die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Temperatur in einem Intervall von +5°C bis +30°C dargestellt. Alle Verbindungen wurden für 30 min bei einer Konzentration von 0,1 ppm extrahiert. Die Datenpunkte stellen Mittelwerte zweier Messungen dar.

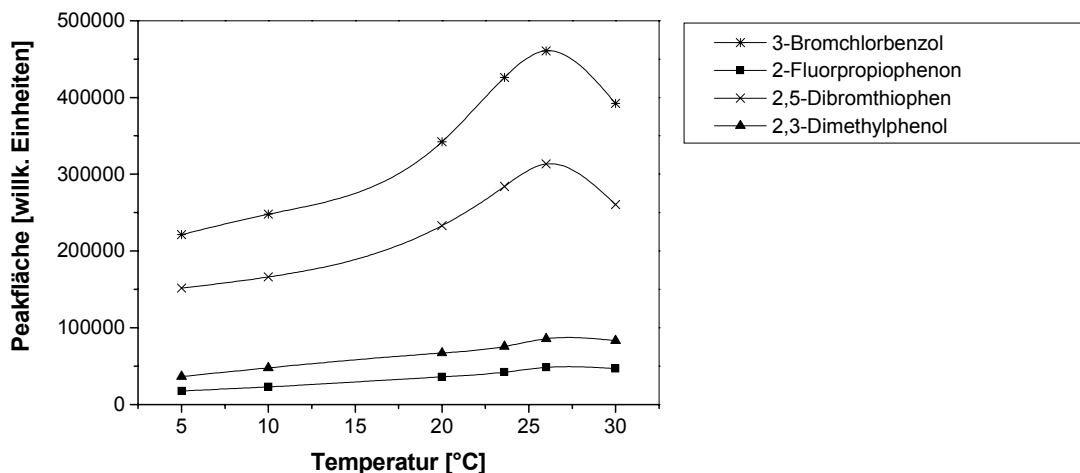


Abbildung 15: Einfluß der Temperatur auf die Extraktionsausbeute

Es werden hier nur Beispiele gezeigt. Die komplette Darstellung des Temperatureffektes für alle Verbindungen erfolgt im Anhang. Wie erwartet, verläuft die Kurve der Temperaturabhängigkeit durch ein Maximum. Ein Temperaturanstieg beschleunigt zunächst den Stofftransport, so daß innerhalb der konstanten Extraktionszeit eine erhöhte Menge in die Faser diffundieren kann (das System befindet sich nicht im Gleichgewicht!). Das Maximum liegt bei den hier untersuchten Verbindungen bei ca. 26°C. Danach dominiert der thermodynamische Effekt, so daß es mit weiter steigender Temperatur zu einem Abfall der Extraktionsausbeute kommt. Betrachtet man z.B. *o*-Xylol etwas genauer, so sieht man, daß in dem kleinen Temperaturintervall von 20 bis 26°C die Extraktionsausbeute um 23% ansteigt. Für 4,4'-Difluorbenzophenon ergibt sich in diesem kleinen Intervall sogar ein Anstieg der Ausbeute um ca. 30% (siehe Anhang 7). Diese Ergebnisse demonstrieren, daß eine Temperaturkontrolle während der Extraktion unverzichtbar ist, sobald die Extraktion vor Erreichen des Gleichgewichts abgebrochen wird.

5.2.3 pH-Wert

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Extraktionsausbeute wurde mit 0,1-ppm-Lösungen untersucht. Bevor die 40 µL des methanolischen Standards zudosiert wurden, wurde der pH-Wert des Milli-Q-Wassers mit 1N-HCl bzw. 1N-NaOH

eingestellt. Sofort nach der Extraktion wurde das Probenfläschchen geöffnet und der pH-Wert erneut gemessen, um zu kontrollieren, ob durch die Zugabe des methanolischen Standards eine Veränderung des pH-Wertes eintrat. Die Ergebnisse sind im Anhang dargestellt. Wie erwartet, werden die Extraktionsausbeuten von neutralen Verbindungen wie z.B. Fluorbenzol oder Xylol nicht vom pH-Wert beeinflusst. Die Extraktionsausbeute dieser Verbindungen zeigt im pH-Bereich von 2 bis 10 keine signifikanten Unterschiede. Bei den Phenolen ist dagegen eine starke pH-Abhängigkeit zu beobachten. Die im basischen Milieu vorliegenden Phenolate werden nicht extrahiert, so daß die Ausbeute stark abnimmt. Hier erkennt man einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Effekten und den Aciditäten der Verbindungen. Dies soll an einigen der Phenole demonstriert werden. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Extraktionsausbeute nimmt von 2,3-Dimethylphenol, über 2-Bromphenol, 3-Chlorphenol bis hin zu 4-Brom-2-chlorphenol zu. Diese Effekte lassen sich über die Art und Anzahl der Substituenten am Benzolring erklären. Die Methylgruppen im 2,3-Dimethylphenol besitzen einen +I-Effekt und schwächen damit die Acidität der OH-Gruppe. Selbst bei pH 10 sind die Extraktionsausbeuten hoch, ein Zeichen dafür, daß bei diesem pH-Wert wenig Phenolat vorliegt. Die Halogensubstituenten zeigen dagegen einen -I-Effekt, sie ziehen Ladungsdichte vom Kern ab und erhöhen damit die Acidität der Verbindung. Die Bildung des Phenolats erfolgt bereits bei niedrigeren pH-Werten, wobei die Unterschiede in der Elektronegativität (EN) der Halogene ebenfalls anhand der Ergebnisse sichtbar werden. Während ein Bromsubstituent, der eine geringere EN aufweist als ein Chlorsubstituent, die Acidität der OH-Gruppe nur geringfügig erhöht (pH 8 hat keinen signifikanten Einfluß auf die Extraktionsausbeute von 2-Bromphenol), zeigt sich bei 3-Chlorphenol, daß schon bei pH 8 die Extraktionsausbeute merklich beeinflusst wird. Inwieweit die Stellung am Ring wichtiger ist (+M-Effekt der Halogene), als der Unterschied der EN im Fall von 2-Bromphenol und 3-Chlorphenol, soll hier nicht weiter diskutiert werden. Bei zwei elektronenziehenden Substituenten (4-Brom-2-Chlorbenzol) ist der Effekt des pH-Wertes am stärksten ausgeprägt.

In der Abbildung (siehe Anhang 8) ist erkennbar, daß die Extraktionsausbeute von 2-Brom-isobuttersäureethylester bei pH 10 um ca. 20% reduziert ist. Dies läßt auf eine Verseifung des Esters schließen. Der Effekt des pH-Wertes auf die

Extraktionsausbeute von 3-Chlor-4'-fluorpropiophenon, die bei pH 8 um ca. 20%, bei pH 10 dagegen um ca. 90% reduziert ist, lässt sich vermutlich über eine pH-abhängige Keto-Enol-Tautomerie erklären:

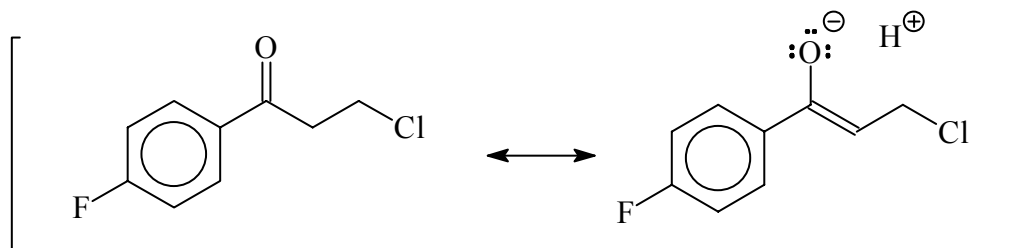


Abbildung 16: Keto-Enol-Tautomerie von 3-Chlor-4'-fluorpropiophenon

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß die Extraktionsausbeute einer Verbindung bei definiertem pH-Wert vom pK_s-Wert abhängt. Eine Kontrolle des pH-Wertes ist damit zwingend notwendig, um richtige Ergebnisse zu erzielen.

Die Wahl des pH-Wertes hängt von der Stoffklasse der zu untersuchenden Verbindung ab. Für das breite Spektrum chemischer Verbindungen, die im industriellen Abwasser vorkommen, stellt die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes also immer einen Kompromiß dar.

5.2.4 Salzgehalt

Die SPME-Technik basiert auf der Gleichgewichtseinstellung der Analyten zwischen der organischen Polymerphase, die als immobilisierte Flüssigkeit aufgefaßt werden kann, und der wäßrigen Matrix. Das von der Flüssig/Flüssig-Extraktion bekannte „Aussalzen“ sollte also auch bei der Festphasenmikroextraktion erfolgreich sein, was für die meisten der untersuchten Verbindungen der Fall ist. Bei Zugabe von Salz zum wäßrigen Standard oder zur Probe läßt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Faser verschieben, was zu einer höheren Extraktionsausbeute führt.

Zur Untersuchung des Salzeffektes wurden wäßrige Kochsalzlösungen mit einem Gehalt von 0 bis 26,5 Gew.% hergestellt, die dann im Probenfläschchen mit dem entsprechenden methanolischen Standard gespikt wurden. Die Verbindungen

wurden bei einer Konzentration von 0,1 ppm analysiert. Die Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen sind für alle Verbindungen in Balkendiagrammen dargestellt (siehe Anhang 9). Die Peakflächen sind auf einen Salzgehalt von 0% normiert, die Verbindungen in der Elutionsreihenfolge (PTE-5) dargestellt.

Bei den Diagrammen ist zu beachten, daß die ersten fünf Balken nur einen Gehalt von 0 bis 5% repräsentieren. Hier wurde eine feinere Unterteilung gewählt, da diese Gehalte in industriellem Abwasser anzutreffen sind. Die beiden letzten Balken zeigen die Extraktionsausbeute bei sehr hohen Salzgehalten (16% und 26,5%). Bei 26,5% war die Sättigung erreicht. Diese beiden letzten Werte sind interessant, wenn man abschätzen möchte, um welchen Faktor man die Empfindlichkeit steigern kann, wenn man durch Zugabe von Salz den „Aussalzeffekt“ nutzt.

Die Zugabe von 1% NaCl führt bei den ausgewählten Verbindungen zu einer Steigerung der Extraktionsausbeute von ca. 2 bis ca. 8%. Bei einem Gehalt von 3% NaCl beobachtet man schon einen Anstieg von bis zu 30%, wobei die meisten Verbindungen einen Anstieg von ca. 15% zeigen (gegenüber 0% Salz). Bis zu einem Salzgehalt von 5% erfolgt der Anstieg der Extraktionsausbeute sehr gleichmäßig. Man kann hier also den Fehler abschätzen, der entsteht, wenn man z.B. bei einer externen Kalibration den Salzgehalt der Kalibrierstandards nicht auf den Salzgehalt der Matrix einstellt. Umgekehrt kann man aus dem Signal einer in definierter Menge zur Realprobe dotierten Referenzverbindung (in der Originalprobe nicht anwesend!) und einem Vergleich mit deren Signal in mit gleicher Menge dotiertem Milli-Q-Wasser auf den ungefähren Salzgehalt (in Bezug auf NaCl) der Realprobe schließen. Werden die Kalibrierlösungen dann auf diesen Salzgehalt eingestellt, kann man den Fehler bei der Quantifizierung drastisch reduzieren. Hierauf wird bei der Quantifizierung mittels internem Standard erneut eingegangen.

Versucht man mittels Salzzugabe die Empfindlichkeit zu steigern, so sind, abhängig von der jeweiligen Verbindung, Steigerungen bis zu einem Faktor 9 möglich. Die Effekte sind jedoch von Verbindung zu Verbindung sehr unterschiedlich ausgeprägt. Es wird sogar bei einigen Verbindungen ein negativer Salzeffekt beobachtet. Während z.B. bei 4-Bromtoluol und 3-Bromchlorbenzol die

Ausbeute von 16% bis 26,6% Salzgehalt wieder abfällt, ist dies bei 3,5-Dibromtoluol grundsätzlich mit steigendem Salzgehalt der Fall. Die Gründe für dieses Verhalten lassen sich zur Zeit nicht erklären. Hierzu sind weitere umfangreiche Studien erforderlich, die den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Salzgehalt einen signifikanten Einfluß auf die Extraktionsausbeute hat. Insbesondere für eine Quantifizierung mit externen Standardlösungen muß daher der ungefähre Salzgehalt bekannt sein. Berücksichtigt man diesen Salzgehalt bei der externen Kalibration, läßt sich eine akzeptable Genauigkeit erreichen.

5.2.5 Methanolkonzentration

Industrieabwasser enthält häufig einen hohen Anteil an niedrigen Alkoholen. Stellvertretend für diese Verbindungen wurde Methanol ausgewählt und die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von unterschiedlichen Gehalten (0, 1, 2, 5, 10 Vol%) untersucht. 10 mL Milli-Q-Wasser mit dem entsprechenden Methanolgehalt wurden mit 40 µL des methanolischen Standards versetzt, was den tatsächlichen Methanolgehalt um 0,4 Vol% erhöhte (in der Graphik nicht berücksichtigt). Die Verbindungen wurden mit einer Konzentration von je 0,1 ppm untersucht. Die Mittelwerte der Doppelbestimmungen sind in zwei Balkendiagrammen dargestellt (siehe Anhang 10). Für die meisten der untersuchten Verbindungen nimmt die Extraktionsausbeute bei Erhöhung des Methanolgehaltes auf 2% nur zwischen 1% und 5% ab. Bei einer externen Kalibration braucht der Methanolgehalt daher in der Regel nicht eingestellt zu werden. Trichlorethan zeigt im Gegensatz zu den anderen Verbindungen einen Anstieg der Extraktionsausbeute mit steigendem Methanolgehalt. In einigen der Chromatogramme hatte der Peak eine kleine Schulter, so daß das ungewöhnliche Verhalten vermutlich durch eine koeluiierende Verbindung verursacht wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für die meisten Verbindungen ein Anstieg des Methanolgehaltes bis zu ca. 2 Vol% praktisch keinen Einfluß auf die Extraktionsausbeute hat.

5.2.6 Einfluß von Hauptkomponenten auf die Extraktion von Spurenkomponenten

Die Konzentrationen der Neben- und Hauptkomponenten unterscheiden sich oft um mehrere Größenordnungen. Es stellt sich daher die Frage, ob die Komponenten, die in sehr geringer Konzentration vorliegen, noch sicher neben den Hauptkomponenten, deren Konzentration um ein Vielfaches höher ist, nachgewiesen werden können. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Festphasenmikroextraktion zur Anreicherung von Abwasserinhaltsstoffen.

Um den Effekt einer im variierenden Überschuß vorliegenden Komponente auf die Extraktion von Spurenkomponenten zu untersuchen, wurde Chlorbenzol als Modellverbindung ausgewählt, da es einen mittleren Response zeigt und sich mit guter Reproduzierbarkeit extrahieren läßt. Wäßrige Lösungen, die je 0,01 ppm der Referenzverbindungen enthielten, wurden mit weiteren 40 µL eines methanolischen Standards mit variierendem Gehalt an Chlorbenzol versetzt. Die Proben ohne zusätzliche Chlorbenzoladdition wurden mit 40 µL purem Methanol versetzt, um bei allen Proben den gleichen Methanolgehalt (0,8% v/v) zu haben. Bei den Proben, die den Standard Chlorbenzol in einer Konzentration von 10 ppm enthielten, wurde die Detektorempfindlichkeit von Range 12 auf Range 11 herabgesetzt. Die Flächen wurden danach mit dem Faktor 10 multipliziert.

Die Konzentration des Chlorbenzols wurde auf einen Gehalt von 0,11, 1,01, und 10,01 ppm aufgestockt, während alle anderen Komponenten eine konstante Konzentration von 0,01 ppm besaßen.

Die Meßergebnisse sind in Balkendiagrammen dargestellt (siehe Anhang 11). Jeder Balken repräsentiert den Mittelwert aus drei Einzelbestimmungen (Fehlerbalken +/- 1 SD). Die erhaltenen Daten sind normiert auf die Peakflächen der Vergleichslösung (10 µg/L Chlorbenzol).

Die Ergebnisse belegen, daß eine 1000-fach gesteigerte Chlorbenzolkonzentration keinen signifikanten Einfluß auf die Extraktion der anderen Verbindungen hat. Die Peakflächen für Bromacetal zeigten eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit, so daß die Aussage für diese Verbindung zu überprüfen ist.

Die SPME-Methode ist also in der Lage, Verbindungen in geringer Konzentration reproduzierbar in Anwesenheit hoher Konzentrationen anderer Verbindungen zu extrahieren.

Dies ist ein wesentliches Kriterium für den erfolgreichen Einsatz der Methode für Industrieabwasser mit häufig wechselnder Zusammensetzung. Es muß in diesem Zusammenhang erneut darauf hingewiesen werden, daß dieses positive Ergebnis mit einer PA-Faser erhalten wurde, die nach dem **A**bsorptionsmechanismus extrahiert. Bei Fasern, die überwiegend durch **A**dsorption extrahieren, können Verdrängungseffekte auftreten, so daß dann völlig andere Ergebnisse möglich sind.

5.2.7 Zusammenfassung

Die Extraktion organischer Wasserinhaltsstoffe mittels SPME wird von verschiedenen Parametern mehr oder weniger stark beeinflusst. Die Untersuchungen haben demonstriert, daß die Extraktion unter konstanten äußeren Bedingungen erfolgen muß. Einen starken Einfluß auf die Extraktionsausbeute haben unterschiedliche Rührbedingungen und Temperaturschwankungen. So kann z.B. ein leichter Temperaturanstieg um 6°C die Ausbeute einzelner Verbindungen um 30% steigern. Der pH-Wert ist ein weiterer wichtiger Parameter. Saure und basische Verbindungen unterliegen sehr stark dem Einfluß wechselnder pH-Werte, da sie von der SPME-Faser bevorzugt in der neutralen Form extrahiert werden. Dagegen wird die Extraktionsausbeute neutraler Verbindungen bei schwankenden pH-Werten nicht signifikant verändert.

Ein variierender Salzgehalt hat ebenfalls einen starken Effekt auf die Extraktion der Analyten. Für die meisten Verbindungen ist ein Anstieg der Ausbeute um 15% zu beobachten, wenn der Salzgehalt von 0 auf 3% gesteigert wird.

Erfreulich ist das Ergebnis, daß ein Methanolgehalt bis zu 2 Vol% praktisch keinen Einfluß auf die Extraktionsausbeute hat. Ebenso zeigen Überschußkomponenten in der Regel keinen signifikanten Effekt auf die Extraktion von Verbindungen, die nur in sehr geringer Konzentration vorliegen, was insbesondere für die Abwasseranalytik wichtig ist, da hier die Verbindungen in stark schwankenden Konzentrationen auftreten.

Die beobachteten Effekte sind bei Quantifizierungen zu berücksichtigen. Richtige Analysenergebnisse lassen sich nur unter konstanten äußeren Bedingungen erhalten.

5.3 Quantifizierung

5.3.1 Externe Kalibration

Die externe Kalibration bietet sich an, wenn die Zusammensetzung der Matrix in etwa bekannt ist. Nur dann sind mit dieser Methode richtige Ergebnisse zu erwarten, wie die Untersuchungen der Einflußfaktoren wie z.B. Salzgehalt und pH-Wert (Kapitel 5.2) gezeigt haben. Sie ist die Methode der Wahl für matrixarme Proben und wurde hier bei der Durchführung der Ringversuche, bei denen gespikte Milli-Q-Wasserproben mit unbekanntem Gehalt untersucht wurden, eingesetzt. Sie kam außerdem bei der Analyse polarer Lösemittel mittels Headspace-SPME zur Anwendung, wie in Kapitel 5.7 näher beschrieben wird.

Bei der Analytik industriellen Abwassers kann es, insbesondere wenn Matrixschwankungen vorkommen, zu falschen Ergebnissen kommen, wenn die Kalibrierlösungen nicht der Matrix angepaßt werden.

Für eine umfangreiche Kalibration über den weiten Konzentrationsbereich von wenigen ppb bis zu einigen ppm sind mehrere Stunden erforderlich. Ein vereinfachtes Verfahren ist daher wünschenswert. Die aufwendige externe Kalibration hat zusätzliche Nachteile. So läßt sich im methanolischen Standard, der zum Herstellen der wäßrigen Kalibrierlösungen verwendet wird, immer nur eine begrenzte Anzahl der Verbindungen mischen. Z.B. ist eine Kombination von Aldehyden und Aminen in einer Multikomponentenlösung aufgrund zu erwartender chemischer Reaktionen nicht sinnvoll.

Diese chemischen Reaktionen der Referenzverbindungen sind generell ein Problem bei externer Kalibration oder Standardaddition. Es dürfen nur die Verbindungen zu einem Multistandard vereinigt werden, die keine chemische Reaktion eingehen, was den Aufwand entsprechend erhöhen kann, da sehr viele chemische Stoffklassen im Abwasser von Interesse sind.

Da im späteren Routineeinsatz die Quantifizierung über interne Standards erfolgt, tritt diese Problematik nicht mehr auf. Bei der Bestimmung der Kalibrierfaktoren zwischen zu untersuchendem Analyt und internem Standard müssen solche Effekte allerdings wieder berücksichtigt werden, das heißt, reaktive Stoffe müssen getrennt untersucht werden.

5.3.2 Interne Kalibration

5.3.2.1 Auswahl interner Standards

Der Einsatz interner Standards hat zwei wesentliche Vorteile. Zum einen ermöglichen diese die Quantifizierung der Analyten im Abwasser, zum anderen dient die ständige Kontrolle der internen Standards der Gesamtüberwachung des automatisierten Systems. Nehmen z.B. die Peakflächen der internen Standards plötzlich stark ab, so läßt dies auf eine Gerätestörung oder auf Störungen im Meßverfahren schließen. Man kann auf diese Weise sofort erkennen, ob möglicherweise die SPME-Faser zerstört ist, oder ob Reagenzien aufgebraucht sind. Bei ausschließlich externer Kalibration würde man derartige Probleme nicht sofort erkennen.

Da das industrielle Abwasser eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungen enthält, lassen sich die Standards nicht hinsichtlich ähnlicher chemischer Eigenschaften, wie sonst üblich, auswählen. Wichtigstes Auswahlkriterium ist daher die Extraktion der Standards mit möglichst hoher Präzision auch bei wechselnden Konzentrationen der Inhaltsstoffe. Der verwendete Standard sollte darüber hinaus nicht im Abwasser vorkommen und keine Koelution mit den ausgewählten Verbindungen des Multistandards zeigen. Das Signal des internen Standards sollte im Chromatogramm in vergleichbarer Größe auftreten wie die höchsten Peakflächen der Analyten. Damit trotzdem nur geringe Mengen des Standards zudotiert werden müssen, sollte dessen Verteilungskoeffizient entsprechend hoch sein.

Im Hinblick auf diese Anforderungen wurden drei Verbindungen ausgewählt und näher untersucht (siehe Tabelle 4). Toluol- d_8 wurde ausgewählt, da es von Vorteil

ist, wenn ein Massenspektrometer als Detektor eingesetzt wird. Die ausgewählten Verbindungen kamen im untersuchten Abwasser nicht vor.

Methanolische Standards wurden in Milli-Q-Wasser gelöst und in kleinen Meßkolben angesetzt. Nach intensivem Rühren wurden 2-mL-Autosamplerfläschchen zu 1,3 mL befüllt und nach der im Anhang 1 dargestellten Methode untersucht.

Die Verbindungen wurden hinsichtlich Absorptionsprofilen, Linearität, Reproduzierbarkeit der Extraktion und Abhängigkeit der Extraktion vom pH-Wert und Salzgehalt getestet. Die Aufnahme der Absorptionsprofile hat gezeigt, daß selbst bei ungerührter Probe (1,3 mL, Autosampler) das Gleichgewicht für Toluol-d₈ und Pentafluoranisol nach 60 min erreicht ist. Pentafluoranilin benötigte dagegen mehr als 3 h zur Einstellung des Gleichgewichts. Geringe Einbußen in der Empfindlichkeit sind auch hier zu tolerieren, da aufgrund der konstanten Extraktionszeit vor Erreichen des Gleichgewichts präzise Ergebnisse erhalten wurden (siehe Tabelle 4). Die Linearitätsstudie ergab für vier untersuchte Konzentrationen (x1, x1/10, x1/100, x1/1000 der in Tabelle 4 angegebenen Konzentration, je drei Meßwerte) R²-Werte >0.9999, so daß die Verbindungen einen über mindestens drei Größenordnungen linearen Response zeigen.

Die Ergebnisse der Studie zur Präzision sind in Tabelle 4 dargestellt. Hierzu wurden acht Probenfläschchen, wie oben beschrieben, gefüllt und mit dem Autosampler untersucht.

Tabelle 4: Auswahl interner Standards, Präzision

Interner Standard	Konzentration [ppm]	%RSD (n=8)
Toluol-d ₈	3,8	1,4
Pentafluoranisol	5,2	2,2
Pentafluoranilin	4,4	2,2

Es zeigt sich, daß sich die ausgewählten Verbindungen mit hoher Präzision extrahieren lassen.

5.3.2.2 Einfluß des pH-Wertes auf die Extraktion der internen Standards

Die Extraktion der verwendeten internen Standards sollte nicht von schwankenden pH-Werten beeinflusst werden. Um dies zu untersuchen, wurde Milli-Q-Wasser mit Natronlauge bzw. Salzsäure auf einen entsprechenden pH-Wert eingestellt und mit einer methanolischen Lösung der internen Standards versetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren +/- 1 SD (Dreifachbestimmung).

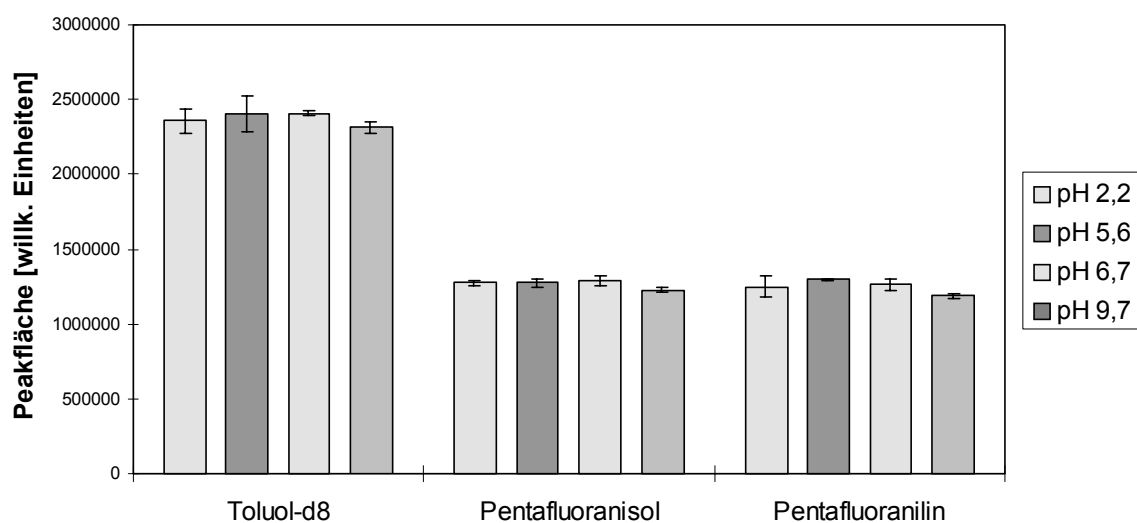


Abbildung 17: pH-Abhängigkeit der Extraktion der internen Standards

Das Diagramm zeigt, daß Änderungen des pH-Wertes im Bereich zwischen pH 2 bis pH 10 keinen merklichen Einfluß auf die Extraktionsausbeute der internen Standards haben. Selbst bei der Aminoverbindung Pentafluoranilin ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen, da durch die elektronenziehenden Fluor-substituenten am aromatischen Ring die Basizität dieser Verbindung sehr gering ist, so daß bei pH 2 eine Protonierung unterbleibt.

5.3.2.3 Einfluß des Salzgehaltes auf die Extraktion der internen Standards

Da der Salzgehalt im Abwasser schwanken kann, ist es wichtig zu wissen, inwieweit diese Schwankungen die Extraktion der internen Standards beein-

flussen. Unterschiedliche Mengen von Natriumchlorid wurden hierfür in Milli-Q-Wasser gegeben, um Salzgehalte zwischen 0 und 5% (w/w) einzustellen.

Die Studie ist auf Salzgehalte beschränkt, die üblicherweise im Abwasser anzutreffen sind. Je drei Einzelbestimmungen wurden in zufälliger Reihenfolge durchgeführt, um eine mögliche Drift in der Detektorempfindlichkeit zu mitteln. Die Fehlerbalken repräsentieren ± 1 SD. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt.

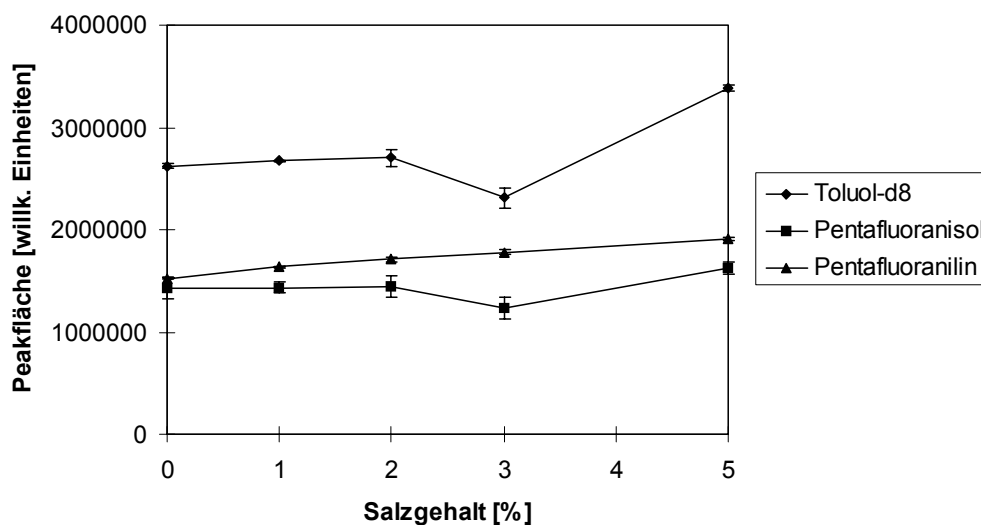


Abbildung 18: Abhängigkeit der Extraktion der internen Standards vom Salzgehalt

Wie zu erwarten war, erhöht ein steigender Salzgehalt die Extraktionsausbeute der ausgewählten internen Standards. Die Abhängigkeiten der Extraktionsausbeute von Toluol-d₈ und Pentafluoranisol zeigen ein lokales Minimum bei einem Salzgehalt von 3%. Zur Zeit kann dieses ungewöhnliche Phänomen nicht erklärt werden.

Die Extraktionsausbeute von Pentafluoranilin zeigt einen fast linearen Anstieg mit dem Salzgehalt. Vergleicht man die Peakfläche einer mit einer definierten Menge in Milli-Q-Wasser dotierten Referenzverbindung mit der Peakfläche, die die gleiche Verbindung in einer Realprobe (Verbindung vorher nicht anwesend) erzeugt, so lässt sich deren Salzgehalt auf einfache Weise abschätzen. Mit dem so abgeschätzten Salzgehalt lassen sich dann Kalibrierlösungen z.B. für die externe Kalibration herstellen.

Die Ergebnisse sind umso genauer, je höher der Anteil von Natriumchlorid in der Realprobe ist. Für Proben, deren Salzgehalt durch andere Salze verursacht wird, ist die Beziehung zu überprüfen.

5.3.2.4 Quantifizierung von realen Abwasserproben mittels ISTD

Die Quantifizierung mittels internem Standard wurde mit realen Abwasserproben eines norddeutschen chemischen Betriebes getestet. Als interner Standard diente Pentafluoranilin. Da industrielle Abwasserproben mit zertifiziertem Gehalt verschiedener organischer Inhaltsstoffe nicht verfügbar sind, wurde die Richtigkeit dieser Methode anhand dotierter Realproben untersucht.

Wie bereits im Abschnitt 5.1.5 erwähnt, hängt die von der SPME-Faser absorbierte Menge einer Verbindung stark von deren Verteilungskoeffizienten zwischen ausgewähltem Polymermaterial und wäßriger Phase ab. Diese Verteilungskoeffizienten sind matrixabhängig, wie unter 5.2 gezeigt wurde. Bei der Quantifizierung mittels internem Standard müssen zunächst, wie gewohnt, Korrekturfaktoren bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Faktoren, in die das Verhältnis der verschiedenen Verteilungskoeffizienten der Komponenten mit eingeht, läßt sich dann die unbekannte Konzentration der Zielverbindung K nach folgendem Verfahren bestimmen:

1) Bestimmung der Korrekturfaktoren:

$$R(K) = \frac{c(K) \cdot A(ISTD)}{c(ISTD) \cdot A(K)} \cdot R(ISTD) \quad (11)$$

2) Bestimmung der Konzentration der Komponente K mittels ISTD:

$$c(K) = \frac{R(K) \cdot A(K)}{R(ISTD) \cdot A(ISTD)} \cdot c(ISTD) \quad (12)$$

Hierbei ist c die Konzentration der Komponente bzw. des internen Standards und A deren chromatographisch ermittelte Peakfläche. $R(ISTD)$ hat als Bezugswert für den internen Standard definitionsgemäß den Wert 1.

Genau wie die einzelnen Verteilungskoeffizienten muß auch der Korrekturfaktor matrixabhängig sein, da der Effekt einer bestimmten Matrixänderung auf die Extraktionsausbeute, z.B. die Erhöhung des Salzgehaltes um 5%, nicht für beide Verbindungen (Komponente K und ISTD) gleich ist.

Die Ergebnisse der Quantifizierung mittels internem Standard werden damit umso genauer, je ähnlicher die Matrix, in der die Korrekturfaktoren ermittelt werden, der Matrix der Realprobe ist. Während durch die Verwendung interner Standards bei der Quantifizierung flüssiger Proben Variationen z.B. im Einspritzvolumen sehr gut korrigiert werden, sind die Verhältnisse bei der Festphasenmikroextraktion ungleich komplexer. Hier müssen die äußeren Bedingungen sehr genau konstant gehalten werden, da sich Variationen nicht nur in der Matrix, sondern z.B. auch in der Rührgeschwindigkeit oder der Temperatur, unterschiedlich auf die Komponenten und den verwendeten Standard und damit auf das Analyseergebnis auswirken können.

Eine Studie soll dies für zwei verschiedene Matrices demonstrieren. Die dazu durchgeführten Experimente sind in Tabelle 5 dargestellt. Zwei Matrices (Milli-Q-Wasser und reales Abwasser) wurden mit jeweils gleichen Mengen zweier methanolischer Zusätze versetzt. Zur Vergleichbarkeit der Meßergebnisse wurde in allen Proben der gleiche Methanolgehalt eingestellt. Daher erfolgte bei allen Versuchen, bei denen weder Referenzverbindungen noch interner Standard zudosiert wurden, der Zusatz von reinem Methanol. Je Versuch wurden drei Wiederholmessungen in zufälliger Reihenfolge aller Experimente durchgeführt. Die GC-Analytik erfolgte nach der Methode in Anhang 1.

Tabelle 5: Versuchsplan zur Quantifizierung mittels ISTD

Versuch	Matrix	Zusatz 1	Zusatz 2
A	Milli-Q-Wasser	24 Ref.-verb. (je 1 ppm)	ISTD (4,4 ppm)
B	Reales Abwasser	MeOH	MeOH
C	Reales Abwasser	24 Ref.-verb. (je 1 ppm)	MeOH
D	Reales Abwasser	MeOH	ISTD (4,4 ppm)
E	Reales Abwasser	24 Ref.-verb. (je 1 ppm)	ISTD (4,4 ppm)

Die Responsefaktoren wurden einmal in gespiktem Milli-Q-Wasser bestimmt (Versuch A), wobei die Matrix nicht durch Salzzusatz oder pH-Justierung verändert wurde. Beim zweiten Mal erfolgte die Bestimmung der Faktoren in den Realproben selbst. Dazu wurden je drei Aliquote einmal mit je 1 ppm der Referenzverbindungen gespikt, drei weitere mit dem internen Standard, so daß sowohl die Referenzverbindungen als auch der interne Standard den gleichen Matrixeinflüssen unterlagen. Es wurden lediglich die Referenzverbindungen berücksichtigt, die in der ungespikten Realprobe nur in sehr geringer Konzentration oder gar nicht nachzuweisen waren (Peakfläche an gleicher Position im Chromatogramm $\leq 2\%$ im Vergleich zur Peakfläche in der mit je 1 ppm dotierten Abwasserprobe), was mittels der Versuche B und C ermittelt wurde. Drei weitere Aliquote der realen Abwasserprobe wurden dann zur Quantifizierung mit je 1 ppm der 24 Referenzverbindungen und 4,4 ppm des ISTD gespikt (Versuch E). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Angabe der Werte erfolgt als: Wert +/- 1 SD, n=3.

Tabelle 6: Ergebnisse der Quantifizierung mittels ISTD

Verbindung K ^a	$R_i(K)^b$	c(K) [ppm]	$R_{II}(K)^c$	c(K) [ppm]	c (K) [ppm]
		(ermittelt mit R_i)		(ermittelt mit R_{II})	zudotiert (Istwert)
o-Xylol	0,302±0,007	0,94±0,07	0,307±0,016	0,96±0,07	1,00
2-Bromphenol	1,358±0,078	0,68±0,03	1,730±0,068	0,86±0,04	0,98
2,5-Dibromthiophen	0,404±0,003	0,71±0,16	0,736±0,050	1,29±0,29	1,03
4-Bromphenetol	0,379±0,008	0,84±0,03	0,413±0,031	0,92±0,03	1,01
3,5-Dibromtoluol	0,356±0,021	0,88±0,05	0,372±0,021	0,92±0,06	1,00
4-Brom-2,6-dimethylphenol	0,491±0,020	0,76±0,04	0,580±0,022	0,90±0,05	1,00
2-Brom-4-nitrotoluol	0,571±0,026	0,84±0,06	0,647±0,031	0,95±0,07	1,00
4,4'-Difluorbenzophenon	0,346±0,016	0,80±0,05	0,392±0,017	0,91±0,05	1,00

^a: Elutionsreihenfolge auf der PTE-5 Säule, 30 min Extraktion, 85 µm PA-Faser

^b: R_i ermittelt aus gespikten Milli-Q-Wasserproben

^c: R_{II} ermittelt anhand realer Abwasserproben

Angaben: Wert +/- 1 SD, n = 3

Bis auf eine Ausnahme belegen die Daten eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Quantifizierung, was an den kleinen Standardabweichungen sowohl für die Korrekturfaktoren als auch für die daraus ermittelten Konzentrationen gilt. 2,5-Dibromthiophen zeigt abweichend von allen anderen Verbindungen bei den Werten für die Konzentrationen und den Korrekturfaktor R_{II} , der in der realen Abwassermatrix bestimmt wurde, relativ hohe Standardabweichungen. Dies weist auf eine Instabilität dieser Verbindung in der realen Matrix hin, was auch anhand der Einzelergebnisse erkennbar ist. Die ermittelten Konzentrationen nehmen von der zuerst analysierten Probe bis zur zuletzt analysierten Probe von 0,84 über 0,75 bis zu 0,54 (Berechnung mit R_I) und von 1,53 über 1,37 bis zu 0,98 (Berechnung mit R_{II}) ab. Dieses Phänomen trat nicht auf, als die gespikten Milli-Q-Wasserproben zur Bestimmung von R_I analysiert wurden, was an den niedrigen Standardabweichungen für diesen Korrekturfaktor zu sehen ist. Im Gegensatz zu den manuell durchgeführten SPME-Messungen, bei denen der methanolische Standard immer erst direkt vor Beginn der Extraktion zudosiert wurde, erfolgte das Ansetzen der Lösungen und das Abfüllen in die Autosamplерfläschchen am Morgen des Meßtages, so daß bei den spät analysierten Proben entsprechend mehr Zeit für biologische oder chemische Abbauprozesse zur Verfügung stand.

Betrachtet man die Richtigkeit der Analysenergebnisse, so sieht man, daß die mit R_{II} ermittelten Konzentrationen näher an den zudosierten Werten liegen. Wie bereits oben erwähnt, war dies zu erwarten, da der Korrekturfaktor R_{II} auch in der gleichen Matrix ermittelt wurde. Die größten Abweichungen zwischen den Konzentrationen - einmal mit R_I , einmal mit R_{II} berechnet - ergaben sich für die beiden Phenole 2-Bromphenol und 4-Brom-2,6-dimethylphenol. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß bei der Bestimmung von R_I der pH-Wert nicht auf den gleichen Wert eingestellt wurde wie in der späteren Realprobe. In der dosierten Milli-Q-Wasserprobe lag er bei ca. 5,5, im realen Abwasser bei fast 9. Schaut man sich die Balkendiagramme zur pH-Abhängigkeit an (Anhang 8), so sieht man, daß für 2-Bromphenol bei pH 8 keine signifikante Reduktion der Extraktionsausbeute gegenüber der Ausbeute von pH 5,3 zu sehen ist, bei pH 10 diese Ausbeute jedoch sehr gering ausfällt. Bei pH 9 sollte demnach schon eine deutliche Reduktion der Extraktionsausbeute auftreten. Ähnliches gilt für 4-Brom-2,6-

dimethylphenol. Bei pH 8 beobachtet man eine Abnahme um ca. 6% gegenüber einem pH-Wert von 5,5, bei pH 10 von ca. 60%. Die Reduktion bei pH 9 sollte also zwischen diesen beiden Werten liegen.

Es zeigt sich hier wieder sehr deutlich der Einfluß der Matrix auf die Extraktionsausbeute und damit auch auf die Analysenergebnisse. Idealerweise werden die Faktoren in der gleichen Matrix bestimmt. Dies ist in der Praxis im Gegensatz zu dem hier durchgeführten Experiment nur umständlich über Aufstockexperimente möglich, wenn die zu untersuchenden Verbindungen bereits anwesend sind. Bei der Quantifizierung mittels internem Standard sollten die Korrekturfaktoren daher in einer Matrix bestimmt werden, die der realen Matrix möglichst ähnlich ist. Insbesondere sollte die Einstellung eines ähnlichen Salzgehaltes und eines ähnlichen pH-Wertes erfolgen. Letzteres ist bei der Quantifizierung saurer oder basischer Komponenten besonders wichtig.

5.3.3 Quantifizierung von Realproben mittels Standardaddition

Als weitere Quantifizierungsmethode wurde die Standardaddition (Aufstockmethode) untersucht. Hierbei werden zur Realprobe definierte Mengen der zu quantifizierenden Verbindungen dotiert. Anhand der erhaltenen Aufstockkalibrierkurven läßt sich, wie weiter unten beschrieben, die unbekannte Konzentration der Verbindung in der Probe ermitteln. Der Vorteil dieser Methode ist, daß die zudotierten Verbindungen den gleichen Matrixeinflüssen unterliegen. Sie sollte daher für die Festphasenmikroextraktion mit den bekannten Matrixabhängigkeiten die Methode der Wahl sein.

Für diese Studie wurden reale Abwasserproben des Kläranlageneinlaufs eines chemischen Betriebes in Westdeutschland verwendet, die einen pH-Wert von ca. 1 hatten. Für die manuell durchgeführten Experimente wurden die Abwasserproben mit 1N-NaOH auf pH 10 eingestellt, über einen Papierfilter gefiltert und je 10,0 mL in 12-mL-Glasfläschchen abgefüllt. Diese Fläschchen wurden mit einer Bördelkappe verschlossen und abgedunkelt bei 4°C aufbewahrt. Die Proben wurden kurz vor der Extraktion aus dem Kühlraum geholt, auf Raumtemperatur temperiert und mit Referenzverbindungen unterschiedlicher Konzentration

aufgestockt. Da diese Daten im Rahmen eines vertraulichen Projektes ermittelt wurden, soll hier weder auf die Art der Verbindungen noch auf die einzelnen Meßwerte eingegangen werden. Die Verbindungen gehören zu verschiedenen chemischen Stoffklassen, wie Phenolen, Aminen, Aldehyden und Alkoholen. Zusätzlich zu den Referenzverbindungen wurde in jede Probe eine definierte Menge eines Gemisches dreier interner Standards zugegeben. Für dieses Experiment wurden Pentafluoranisol (ISTD I), 4-Bromtoluol (ISTD II) und 3-Bromchlorbenzol (ISTD III) ausgewählt.

Bei dem Verfahren der Standardaddition wird die gemessene Peakfläche gegen die aufgestockte Menge der Verbindung aufgetragen. Der Vorteil der Standardaddition ist, daß Matrixeffekte kompensiert werden. Es handelt sich um ein sehr zuverlässiges, aber auch sehr aufwendiges Verfahren. Pro Abwasserprobe wurden 15 Analysen durchgeführt (undotiert plus viermal Standardaddition mit unterschiedlichen Konzentrationen, je drei Wiederholmessungen). Der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse ergibt die Konzentration der Substanz in der Probe. Abbildung 19 zeigt das Verfahren am Beispiel einer Aminoverbindung. Zur Abwasserprobe wurden jeweils je 0,1, 0,5, 1 und 5 ppm von 38 ausgewählten Referenzverbindungen dotiert. Die Konzentrationsniveaus wurden in willkürlicher Reihenfolge je dreimal analysiert.

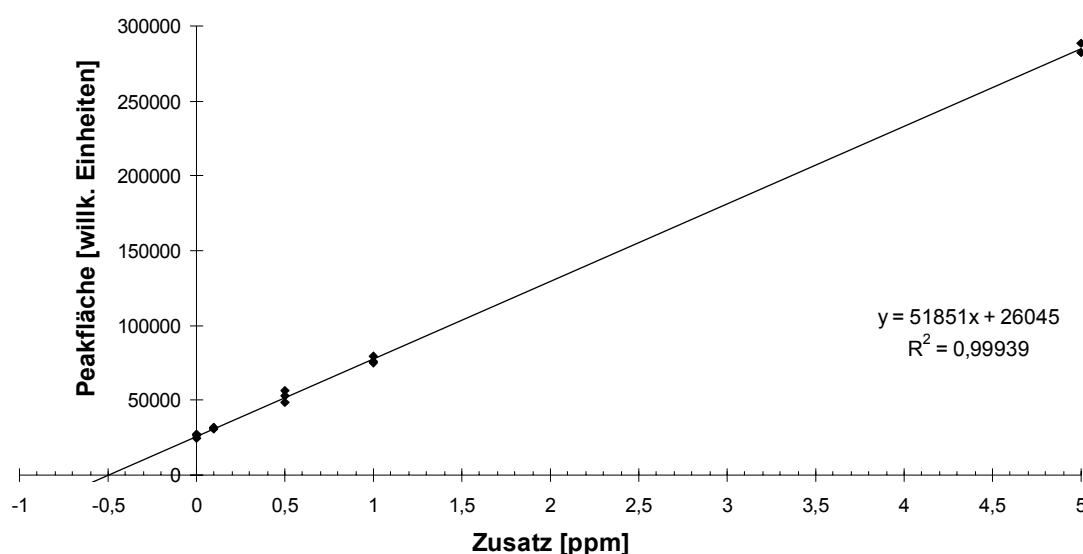


Abbildung 19: Standardaddition (Aminoverbindung)

Für die gezeigte Aminoverbindung ergab der Schnittpunkt mit der x-Achse einen Analysenwert von 0,50 ppm.

Obwohl mit Hilfe der Standardaddition aufgrund der Kompensation der Matrixeffekte zuverlässige Ergebnisse erhalten werden können, eignet sich dieses Verfahren nicht für die Routineanalytik mit dem automatisierten SPME-GC-Analysensystem. Der analytische Aufwand wäre einfach zu hoch, da jede einzelne Probe aufgestockt werden muß.

5.4 Entwicklung eines automatisierten SPME-GC Analysensystems

5.4.1 Anforderungen

Im ersten Teil des Kapitels 5 wurde die Entwicklung einer manuellen SPME-Methode für die Analytik ausgewählter Abwasserinhaltsstoffe beschrieben (siehe auch [175]). Nach Auswahl einer geeigneten SPME-Faser wurde eine SPME-GC-Methode entwickelt und validiert. Die erhaltenen Ergebnisse bei der Untersuchung der Verfahrenskenngrößen wie Präzision, Arbeitsbereich und Nachweisgrenzen sind für die untersuchten Verbindungen zufriedenstellend, so daß die Methode für den vorgesehenen Zweck geeignet ist. Der Einfluß verschiedener Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Salzgehalt und Methanolkonzentration wurde eingehend untersucht und dokumentiert.

Die Ergebnisse der manuellen Methodenentwicklung machen deutlich, daß das zu entwickelnde automatisierte SPME-GC-System die nachfolgend genannten Eigenschaften besitzen muß, um eine effiziente Extraktion der Analyten zu erreichen und eine richtige Quantifizierung zu gewährleisten:

Da der Prozeß der Absorption exotherm verläuft, ist während der Extraktion eine konstante Temperatur einzustellen, um die Analyten reproduzierbar zu extrahieren. Für die Headspace-SPME-Technik, für die das entwickelte System ebenfalls eingesetzt werden soll, sollte das verwendete Extraktionsgefäß temperierbar sein, um eine schnelle Diffusion der Analyten aus der flüssigen Probe in den Dampfraum zu ermöglichen.

Wie bereits im Kapitel 3.6.4 erwähnt, bildet sich während der Extraktion an der Faser eine abgereicherte Schicht aus, durch die die Analyten diffundieren müssen. Diese langsame Diffusion führt bei statischer Extraktion dazu, daß sich das Gleichgewicht zwischen Polymer und Matrix nur sehr langsam einstellt. Eine Reduktion dieser Grenzschicht führt damit zwangsläufig zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung, oder anders ausgedrückt, bei einer konstanten Extraktionszeit zu einer höheren Empfindlichkeit. Kurze Extraktionszeiten sind für ein kontinuierliches Verfahren mit hohem Probendurchsatz anzustreben. In das Extraktionsgefäß sollte daher ein Rührer integriert sein.

Ein weiterer kritischer Punkt bei der Extraktion mittels SPME ist die pH-Abhängigkeit der Extraktionsausbeute bei basischen und sauren Verbindungen. Eine Kontrolle des pH-Wertes ist daher zwingend notwendig, um richtige Ergebnisse zu erzielen.

Die Wahl des pH-Wertes hängt von der Stoffklasse der zu untersuchenden Verbindung ab. Idealerweise läßt sich der pH-Wert vor der Extraktion auf einen konstanten Wert einstellen, der davon abhängt, welche Stoffklasse gerade von Interesse ist. Bevor die Wasserprobe mittels SPME extrahiert wird, sollte daher eine Probenvorbereitung durchgeführt werden, bei der der pH-Wert automatisch auf einen frei wählbaren Wert eingestellt werden kann.

Das gesamte Verfahren sollte darüber hinaus leicht zu kalibrieren sein. Da direkt an der Kläranlage ein unbeaufsichtigter Betrieb erfolgen soll, ist eine Fernsteuerung des Analysensystems wünschenswert. Außerdem sollte es eine Möglichkeit geben, die Leistungsfähigkeit und vor allem die Zuverlässigkeit des Gesamtverfahrens hinsichtlich richtiger, quantitativer Analysenergebnisse automatisiert zu überwachen.

Alle diese Anforderungen wurden bei der Entwicklung des on-line Systems berücksichtigt. Das System, dessen detaillierte Beschreibung in den nächsten Abschnitten erfolgt, wurde in Deutschland zum Patent angemeldet [176].

5.4.2 Aufbau und Funktion des SPME-GC-Systems

Das automatisierte SPME-GC-System basiert auf einer Stop-Flow-Technik, d.h. die Abwasserprobe fließt nicht kontinuierlich durch die Zelle, sondern wird mittels Schlauchpumpen von einem Verfahrensschritt zum nächsten gefördert. Auf diese Weise kann in einem der Extraktion vorgeschalteten Schritt eine Endpunkttitration, z.B. auf pH 10, stattfinden. Ebenso kann im ersten Schritt über eine zweite Burette eine Hilfslösung mit einem internen Standard zudosiert werden. Der Einsatz von Magnetventilen ist nicht notwendig, da der Fluß über zeitgesteuerte Schlauchpumpen geregelt wird. Die Verwendung von Schlauchpumpen hat den Vorteil, daß das aggressive Abwasser nicht mit empfindlichen Metallteilen in Berührung kommt. Außerdem ist ein Austausch der Schläuche bei Wartungsarbeiten sehr günstig und schnell möglich.

Abbildung 20 zeigt schematisch den Aufbau des SPME on-line Systems für die Analytik von Abwasser, dessen pH-Wert mit Natronlauge eingestellt wird, um z.B. Aminoverbindungen in die neutrale Form zu überführen [176,177]. Mit einem zweiten Dosimaten wird ein interner Standard zugesetzt.

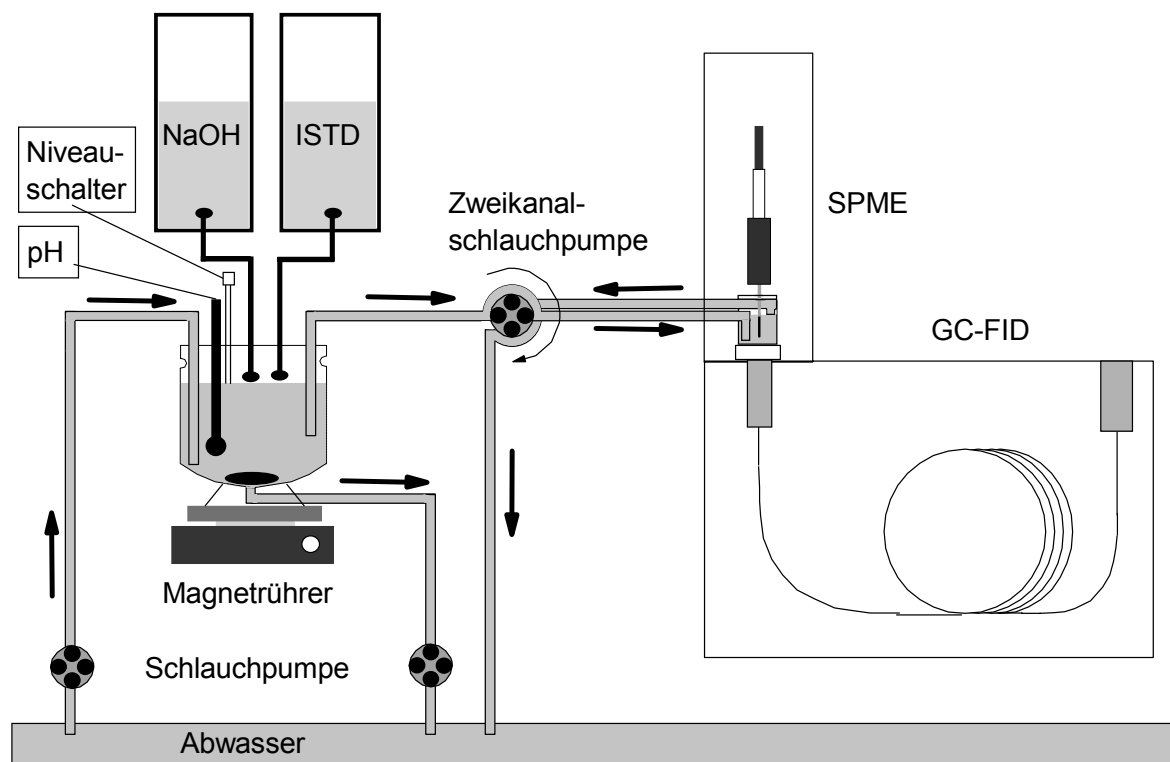


Abbildung 20: Automatisiertes on-line SPME-GC-Analysensystem

Der von der Firma Varian erhältliche Autosampler für die SPME-GC wurde für das hier beschriebene Verfahren modifiziert (s.u.) und in das Gesamtverfahren zum vollautomatischen Monitoring integriert.

Das Verfahren besteht aus folgenden Schritten, die vollautomatisiert nacheinander ablaufen:

1. Probenahme
2. Endpunkttitration
3. Zusatz einer Hilfslösung (Salz, interne Standards, Derivatisierungsreagenz)
4. Festphasenmikroextraktion
5. Chromatographische Trennung (GC)
6. Detektion der Analyten (FID, MS)

7. Auswertung der Daten und Vergleich mit Grenzwerten
8. Datenfernübertragung (Alarm bei Überschreiten der Grenzwerte)

Nachfolgend werden die einzelnen Schritte näher beschrieben:

Probenahme

Der Anschluß an das Wasserreservoir (Trink-, Oberflächen-, Grund- oder Abwasser) erfolgt über einen Probensammler, der die Proben möglichst repräsentativ entnimmt. Das Design des Probensammlers hängt dabei von Parametern wie Durchflußmenge und Fließgeschwindigkeit (z.B. des Flusses oder des Abwasserzuflusses einer Kläranlage) ab und soll hier nicht näher erläutert werden. Im einfachsten Fall reicht ein Bypass, aus dem mit Hilfe einer Schlauchpumpe die Probe entnommen wird.

Endpunkttitration, Zusatz einer Hilfslösung

Das Probenvorbereitungsgefäß hat ein Volumen von 250 mL und umfaßt mehrere Anschlüsse:

- Zulauf des Abwassers
- Ablauf des Abwassers (am Boden, da nach der Titration in den alkalischen Bereich evtl. Hydroxidniederschläge ausfallen können)
- Absaugrohr zum Befüllen des nachgeschalteten Extraktionsgefäßes
- Zuläufe der Dosimaten
- Öffnungen für pH-Elektrode und ggf. Temperaturfühler
- Öffnung für Füllstandssensor
- Überlauf

Zum leichten Reinigen des Gefäßes sind die wichtigsten Anschlüsse in einem Glasdeckel untergebracht, der über einen Planschliff mit dem Gefäß verbunden ist und auf diese Weise leicht entfernt werden kann. Als Abdichtung dient eine Teflonmanschette (siehe Foto des Prototypen in Abbildung 21).

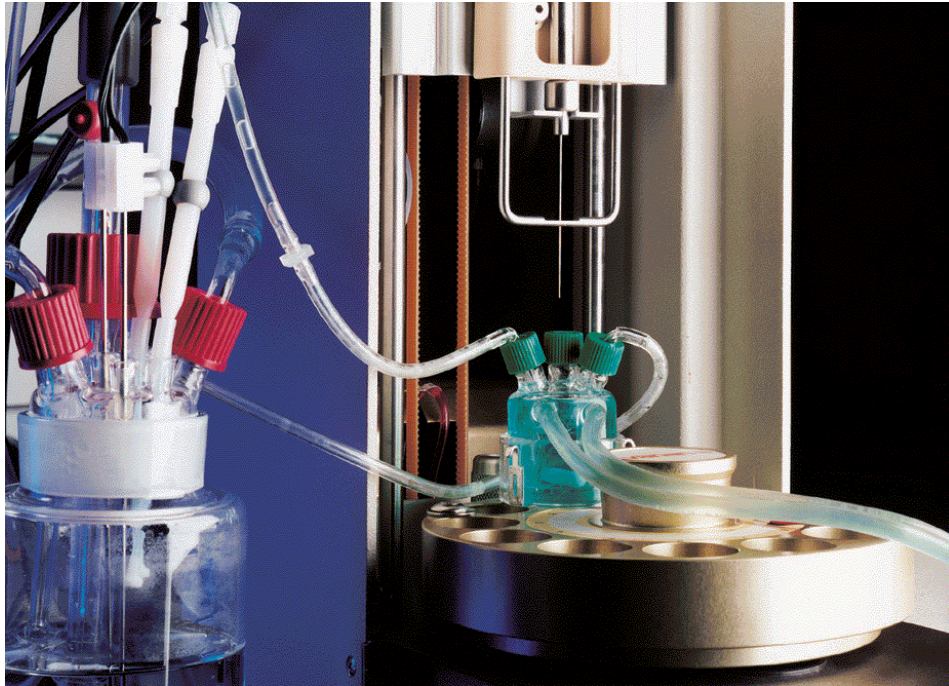
Ein Dosimat enthält das Titrierreagenz (z.B. Natronlauge), mit dem sich der pH-Wert variabel einstellen läßt. Mit einem angeschlossenen Titrator kann z.B. eine Endpunkttitration auf pH 10 durchgeführt werden, um Aminverbindungen in die neutrale Form zu bringen.

Über einen zweiten Dosimaten läßt sich eine Hilfslösung (z.B. Salzlösung oder interne Standards) zugeben. Die internen Standards dienen nicht nur zur Quantifizierung der Analyten, sie bieten auch eine einfache Möglichkeit, die Zuverlässigkeit des Gesamtverfahrens zu überwachen.

Durch Befüllen des Probenvorbereitungsgefäßes mit Kalibrierlösungen ist auf einfache Weise eine externe Kalibration des Verfahrens möglich.

Neben der Titration läßt sich vor der Extraktion eine Derivatisierung der Analyten durchführen, um sie in leichter zu extrahierende Verbindungen zu überführen. Dieser Schritt ermöglicht außerdem die Analyse von ionisch vorliegenden anorganischen Verbindungen, wie z.B. Schwermetallionen, die nach Überführung in neutrale metallorganische Verbindungen mit der SPME extrahiert werden können. Das Titriergefäß kann also gleichzeitig als Reaktionsgefäß genutzt werden, und ein weiterer Dosimat fügt das Derivatisierungsreagenz hinzu. Durch einen Heiz-/Kühlmantel kann die Temperatur des Reaktionsgemisches eingestellt werden. Die Derivatisierung wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt, da sie für die Analytik der ausgewählten Wasserinhaltsstoffe nicht erforderlich war. Ebenso wurde auf eine Temperierung des Probenvorbereitungsgefäßes verzichtet.

In Abbildung 21 ist ein Foto des Prototyps zu sehen. Der linke Teil des Bildes zeigt das Probenvorbereitungsgefäß, der rechte den SPME-Autosampler mit der neu entwickelten Extraktionszelle, die im nächsten Abschnitt näher beschrieben wird.



**Abbildung 21: Foto des Prototyps
(links Probenvorbereitungsgefäß, rechts Extraktionszelle)**

Das Probenvorbereitungsgefäß wird automatisch befüllt, gespült und geleert. Diese Abläufe werden von einer Software gesteuert, die im nächsten Abschnitt erklärt wird. Die im Bild sichtbaren, parallel angeordneten Metallstäbe sind Teil eines elektronischen Schaltkreises, dessen Platine zusammen mit den Relais zum Steuern der Pumpen in einer separaten Steuerbox untergebracht ist. Der Schaltkreis wird geschlossen, sobald die elektrisch leitende Wasserprobe in Kontakt mit den Enden der Stäbe tritt (Niveauschalter in Abb. 20). Über die Software wird ein Signal zum Relais gesendet, das die Füllpumpe abschaltet. Dieses sehr zuverlässig arbeitende Prinzip gewährleistet das Befüllen des Gefäßes bis zu einem konstanten Volumen. Die Metallstäbe sind manuell in der Höhe verstellbar, so daß das Probenvolumen im Gefäß frei gewählt werden kann.

Die Stäbe sind aus einem korrosionsbeständigen Spezialstahl gefertigt, der zum Schweißen von V4A-Stahl eingesetzt wird und eine entsprechend höhere Qualität besitzt. Ein Langzeittest über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr, bei dem ein Stück V4A-Stahl in einen Kolben mit sehr aggressivem Abwasser ($\text{pH} < 1$) gegeben wurde, zeigte kaum Anzeichen von Korrosion.

Festphasenmikroextraktion

Die Festphasenmikroextraktion wird in einer kleinen, temperierbaren Zelle mit automatisierter Befüllung und integriertem Rührer durchgeführt. Sie wurde neu entwickelt und besitzt gegenüber der kontinuierlich durchströmten Durchflußzelle entscheidende Vorteile.

Das Extraktionsgefäß hat ein Volumen von 6,5 mL und ist von einem Mantel umgeben, der von einer Temperierflüssigkeit durchströmt wird. Je nach Temperiermittel sind Temperaturen von ca. 0 bis 100°C einstellbar. Außerdem läßt sich die Temperatur der Probe konstant halten.

Das Gefäß wird diskontinuierlich befüllt. Dabei ist die Füllhöhe durch die besondere Füllmethode variabel einstellbar. Somit ist das Gefäß sowohl für die direkte SPME (die Faser taucht in die Flüssigkeit ein), als auch für die Headspace-SPME (die Faser taucht in den Dampfraum oberhalb der Flüssigkeit ein) einsetzbar.

In Abbildung 22 sind beide Möglichkeiten dargestellt (Größen in mm).

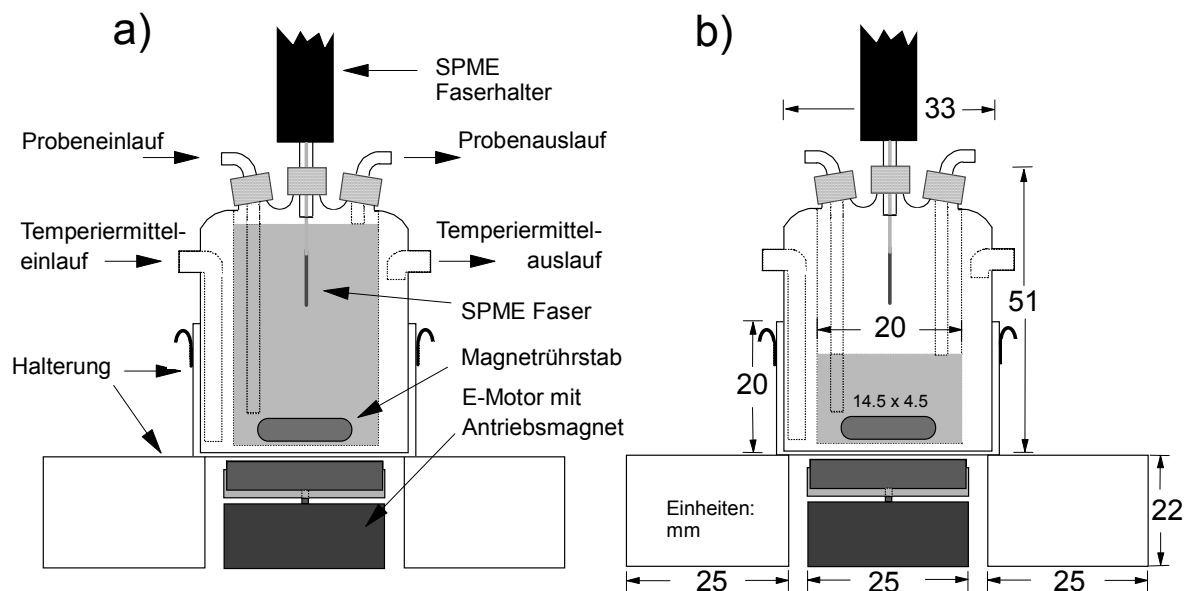


Abbildung 22: Temperierbares Extraktionsgefäß mit automatischer Befüllung und integriertem Rührer a) Direkte SPME, b) Headspace-SPME

Zum Befüllen und Absaugen wird nur eine Schlauchpumpe eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine Zweikanalpumpe. Durch Verwendung von Schläuchen mit kalibriertem Innendurchmesser ist damit die Füllrate so groß wie die Absaugrate.

Während der Befüllung wird so lange Luft abgesaugt, bis die Flüssigkeit den unteren Rand des Absaugrohres erreicht (siehe Abb. 22). Danach wird genau so viel gefördert wie abgesaugt, der Flüssigkeitspegel bleibt konstant. Über die Länge des Absaugrohres (kurz für direkte SPME, lang für Headspace-SPME) läßt sich die Füllhöhe des Extraktionsgefäßes regulieren. Nach dem Befüllen wird die Pumpe abgeschaltet, und nach einer frei wählbaren Temperierzeit beginnt die Extraktion.

Die Maße des Gefäßes sind ebenfalls in Abbildung 22 angegeben (die Abb. ist nicht maßstabsgerecht). Das innere Gefäß hat ein Gesamtvolumen von 6,5 mL. Das Füllvolumen für die direkte SPME beträgt 5,3 mL und ist für die Headspace-SPME variabel einstellbar.

Die An- und Absaugrohre sind aus Glas gefertigt. Sie werden mit kleinen Schraubverschlüssen ins Extraktionsgefäß geführt. Zur Abdichtung dienen Silikonringe.

Zur schnellen Gleichgewichtseinstellung der Analyten zwischen Probe und SPME-Faser mußte eine Möglichkeit der Agitation geschaffen werden. Für die automatisierte SPME mehrerer Proben, die in dem Autosampler-Karussell platziert sind, ist die Vibration der Faser die Methode der Wahl, da in diesem Fall der Zusatz eines Magnetrührstabes in die einzelnen Fläschchen entfällt. Magnetrührstäbchen besitzen nie völlig exakte Eigenschaften hinsichtlich Oberflächenbeschaffenheit und Rühreffizienz, so daß es daher zu Variationen in der Präzision der Extraktion kommen kann; ein weiterer Grund für den Einsatz der Vibration, wenn es um die automatisierte Analytik mehrerer manuell zu füllender Proben geht.

Im Gegensatz hierzu wird im on-line Analysensystem nur eine Extraktionszelle eingesetzt. Hier hat ein Magnetrührer entscheidende Vorteile. Die Rotationsgeschwindigkeit läßt sich variieren und somit auf den im Einzelfall gewünschten Wert einstellen. Im Gegensatz zur Vibration der SPME-Faser beschleunigt ein Magnetrührer nicht nur den Stofftransport bei der direkten SPME, sondern auch den Stoffübergang von der Flüssig- in die Gasphase bei der Headspace-SPME. Da ein Magnetrührer für die automatisierte SPME bisher nicht kommerziell erhältlich ist, mußte er neu entwickelt und in den Probenhalter integriert werden.

Hierzu wurde auf die Welle eines Minielektromotors (6 Volt) ein in einem kleinen Kunststoffquader eingebetteter Antriebsmagnet aufgesetzt, der einen glas- oder

PTFE-beschichteten Magnetrührstab im Extraktionsgefäß in starke Rotation versetzt. Die Drehzahl ist über ein externes Netzgerät, dessen Spannung zwischen 0 und 5 Volt einstellbar ist, regelbar. Die Antriebseinheit wurde in eine der Öffnungen des Probenkarussells des GC-Autosamplers eingepaßt, die für 20-mL-Probenfläschchen vorgesehen sind.

Für den Einsatz des oben beschriebenen Extraktionsgefäßes waren am Autosampler der Firma Varian lediglich geringfügige Modifikationen notwendig, die nachfolgend beschrieben sind:

Der Antrieb für das Probenkarussell wurde um 2 cm herabgesetzt. Zwei Schrauben wurden in das Karussell eingelassen, um die Halterung für das Extraktionsgefäß festzusetzen. Eine Madenschraube fixiert den integrierten Rührmotor, dessen Stromkabel durch zwei Löcher zu einem externen Netzgerät geführt werden.

Steuerung der Pumpen

Die Steuerung der Pumpen zum Befüllen, Spülen und Absaugen des Titrier- und Extraktionsgefäßes erfolgt mit Hilfe einer Software, die von Hendrik Levsen nach entsprechenden Vorgaben für diesen Zweck programmiert wurde. Das Programm wurde für das Betriebssystem Windows 95 der Firma Microsoft entwickelt. Neben der Pumpensteuerung startet es außerdem den Titrator, empfängt das Endesignal des Titrators und verarbeitet das Signal des Füllstandssensors (siehe Abschnitt 5.4.3.2).

Chromatographische Trennung und Detektion

Nach der Injektion erfolgt die chromatographische Trennung und Detektion der Analyten. Einzelheiten hierzu sind in Kapitel 4.8 beschrieben. Dabei können alle gängigen Detektionsverfahren der Gaschromatographie angewendet werden (z.B. AED, ECD, FID, NPD, MS).

Auswertung und Datenfernübertragung

Die Auswertung erfolgt mit der Varian Star Chromatographie Software. Die Daten werden über die Software „Advanced Applications“ in Microsoft Excel eingelesen, wo ein Vergleich mit Grenzwerten stattfinden kann. Die Datenfernübertragung ins Labor erfolgt per Modem. Die Ausgabe kann per Drucker, Faxgerät oder direkt auf einem zweiten PC erfolgen. Ein akustisches Alarmsystem kann integriert werden. Die Fernsteuerung und die Fernwartung sind in Kapitel 5.4.5 näher beschrieben.

5.4.3 Automatisierte Steuerung der Probenvorbereitung

5.4.3.1 Hardware

Die Pumpen und Schalter sind mit dem Computer über eine ISA bus digital I/O Interface Karte verbunden. Die Karte besitzt 24 ttl Eingabe- und 24 ttl Ausgabe-kanäle, wovon nur jeweils die ersten acht berücksichtigt sind.

Folgende Geräte sind mit der I/O Karte verbunden.

Tabelle 7: Angeschlossene Geräte und Schaltzustände

Gerät	Kanal
level switch (Niveauschalter)	input 0
end of titration signal (Endesignal des Titrierprozessors)	input 1
filling pump (Füllpumpe)	output 0
spilling pump (Spülpumpe)	output 1
extraction pump (Extraktionspumpe)	output 2
titration start signal (Startsignal für den Titrierprozessor)	output 3

5.4.3.2 Software „Pump control“

Die Probenahme, Probenvorbereitung und Probenzufuhr zur Extraktionszelle werden mit dem neu entwickelten Programm „Pump Control“ unter Windows 95 gesteuert.

Das Programm „Pump control“ ist in der Programmiersprache C geschrieben und steuert eine Sequenz von An- und Auszuständen, die periodisch wiederholt werden. Es erlaubt einerseits die manuelle Kontrolle der Pumpen per Mausclick und on-screen Überwachung der Pumpenschalter, die über eine Interfacekarte mit dem Computer verbunden sind (Abb. 23, linker Teil). Andererseits ermöglicht ein integriertes Pumpenprogramm die periodische Steuerung der Probenvorbereitung (Abb. 23, rechter Teil).

Die Endpunkttitration und das Zudosieren der Hilfsreagenzien, wie z.B. eine Lösung interner Standards, werden von einem separaten, kommerziellen Titrierprozessor durchgeführt. Das Pumpensteuerungsprogramm „Pump control“ sendet das Startsignal zu diesem Prozessor und empfängt nach Beendigung der Routinen (Titrieren, Dosieren) das Endesignal, nach dem die weiteren Schritte ablaufen.

Der jeweilige Zustand wird im Hauptfenster angezeigt. Auf der linken Seite sieht man die Zustände der drei Pumpen, des Titrators und des Niveauschalters. Im rechten Abschnitt erscheinen unter „Current Process“ und „Waiting for“ Meldungen zum aktuellen Zustand des Programms. Alle Zeiten und Vorgänge werden in einer speziellen Datei abgelegt, die später zur Kontrolle gelesen werden kann.

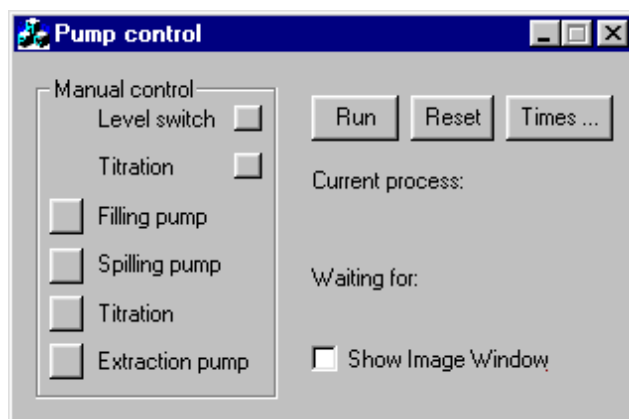


Abbildung 23: Hauptfenster des Pumpensteuerungsprogramms „Pump Control“

Wie bereits oben erwähnt, ist sowohl die manuelle Ansteuerung der Pumpen und des Titrators möglich, als auch der vollautomatisierte Betrieb.

Der Niveauschalter sendet ein Signal zum Abschalten der Füllpumpe an das Programm, sobald die Flüssigkeit zwei in der Höhe einstellbare Metallelektroden erreicht. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß das Gefäß automatisch bis zu einem konstanten Volumen gefüllt wird.

Nach Anklicken des „RUN“ Buttons öffnet sich ein Fenster, in dem die Startzeit eingegeben wird. Dies dient dazu, den Zeitablauf auf das parallel laufende Chromatographieprogramm abzustimmen.

Mit dem „RESET“ Button wird das Programm gestoppt und in den Ausgangszustand zurückgebracht. Der Button „TIMES“ öffnet ein Fenster, in dem man die Zeiten (in Sekunden) für die jeweiligen Programmschritte vorgeben kann.

Folgende Eingaben sind möglich:

Tabelle 8: Optionen im „Pump Control“ Fenster „TIMES“

Programmschritt	Beschreibung
Spilling Pump	Zeit, in der die Spülpumpe das Probenvorbereitungsgefäß leersaugt. Diese Zeit wird empirisch ermittelt und hängt von der Füllhöhe im Gefäß und der verwendeten Pumprate ab.
Rinsing Cycles	Hier wird die Zahl der Spülzyklen festgelegt. Vor Beginn einer neuen Probenvorbereitungssequenz muß die alte Probe aus dem Probenvorbereitungsgefäß entfernt werden. Dies geschieht durch Spülen des Gefäßes mit Abwasser. Im Normalfall wird das Gefäß zweimal gefüllt und entleert, bevor der Titrierprozessor mit dem Dosieren der Standards und der Endpunkttitration beginnt.
Safety Pause	Pause nach Beendigung der Titration, die genutzt wird, um die Probe zu durchmischen.
Extraction Pump	Zeit, in der die Zweikanalschlauchpumpe die vorbereitete Probe durch die Extraktionszelle pumpt. Diese Zeit wird so gewählt, daß das Zellenvolumen mehrfach ausgetauscht wird, da hier ebenfalls kein zusätzlicher Spülschritt für die Zelle vorgesehen ist.
Execution Interval	Hier wird die Gesamtdauer einer Probenvorbereitungssequenz festgelegt. Die Zeit ist mit der Chromatographiesoftware abzustimmen, da beide Programme parallel laufen.

Durch Anklicken des weißen Feldes („Show Image Window“, rechts unten in Abb. 23) läßt sich eine Graphik des Analysenverfahrens laden, bei dem die aktuell durchgeführten Programmschritte (z.B. Pumpvorgang) durch rote Markierungen angezeigt werden.

5.4.4 Programmierung des SPME-GC Systems

Die GC-Software (Varian Star Chromatography Work Station) und die Probenvorbereitungssoftware (Pump Control) laufen bisher unabhängig voneinander. Die Zykluszeiten müssen daher aufeinander abgestimmt werden. Dies ist schematisch in Abbildung 24 anhand zweier Analysenzyklen dargestellt.

In der Graphik wurden die in der Software verwendeten englischen Begriffe beibehalten.

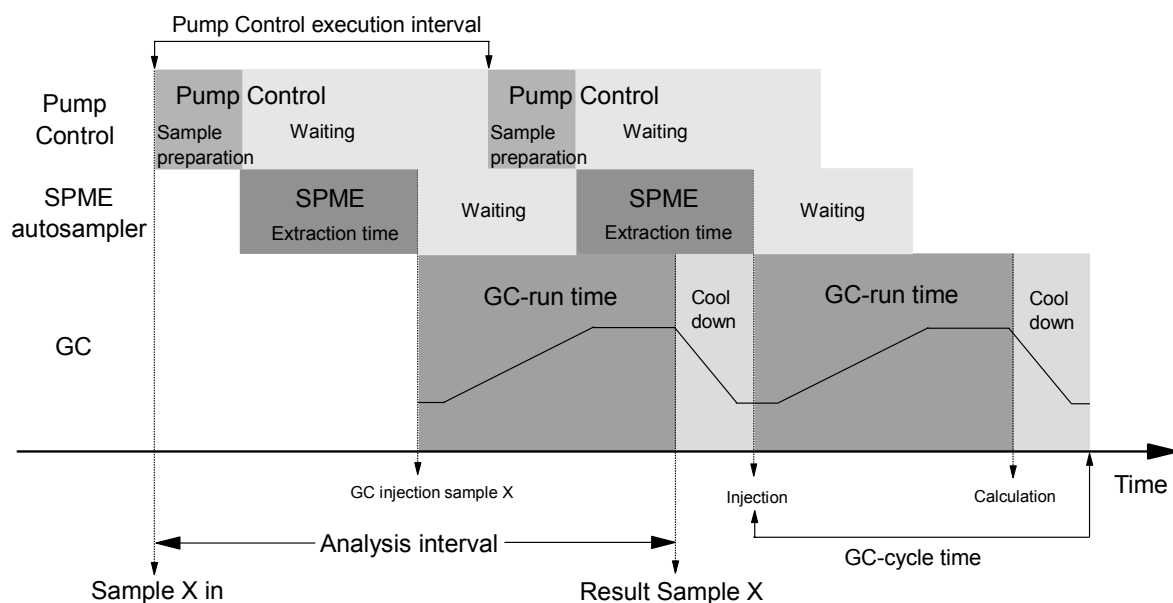


Abbildung 24: Schematischer Ablaufplan der Gaschromatographie und Probenvorbereitung

Im oberen Teil der Graphik sieht man den zeitlichen Verlauf der Probenvorbereitung, die von der Software „Pump Control“ gesteuert wird. Da die Vorbereitung (Sample preparation) je nach Umfang der durchzuführenden Schritte (Zahl der Spülzyklen, Zudosieren von Hilfslösungen, Titration) eine unterschiedlich lange Zeit beanspruchen kann, ist eine Wartezeit (waiting) notwendig. Die

Gesamtdauer des Probenvorbereitungszyklus (Pump Control execution interval = Sample preparation + Waiting) entspricht der GC-Zykluszeit (GC-cycle time) und wird im Feld „Execution interval“ des Programms „Pump Control“ festgelegt. Das Schema in Abbildung 25 beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung der Programmzeiten, die sich als günstig erwiesen hat.

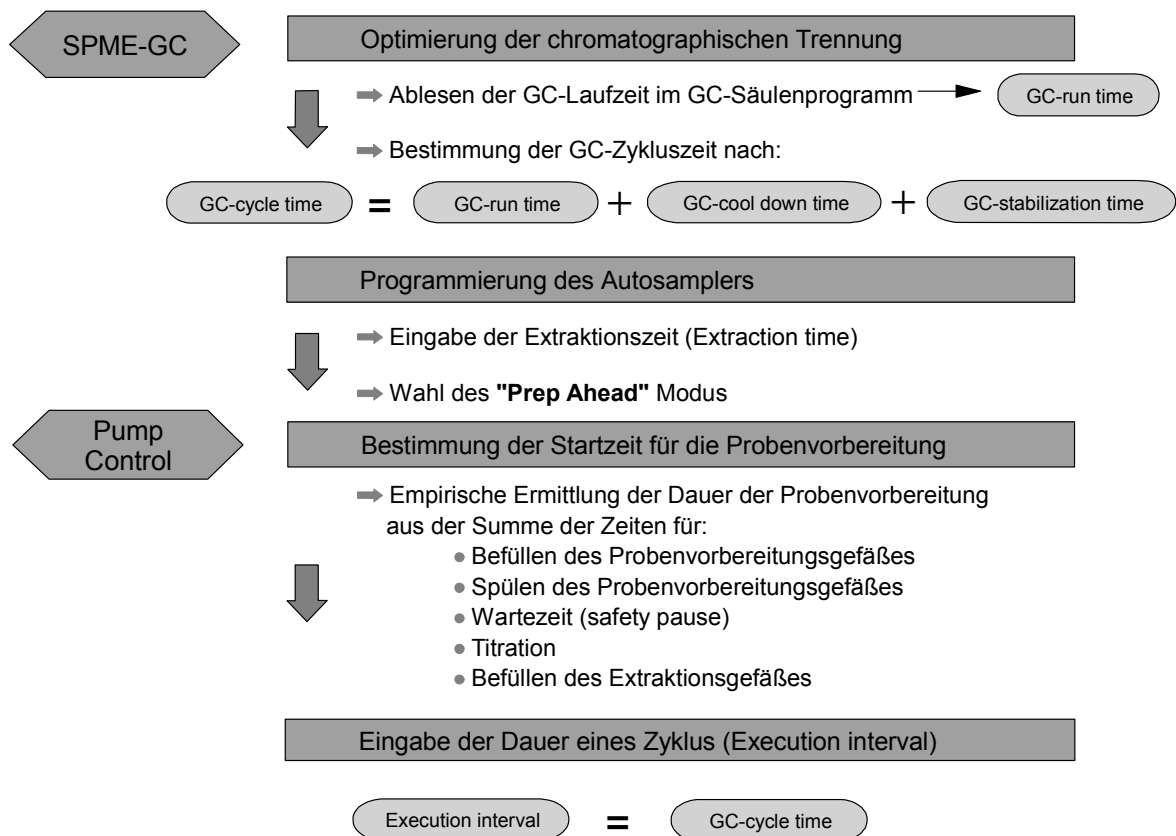


Abbildung 25: Vorgehensweise zur Bestimmung der Programmzeiten

Der SPME-Autosampler wird mit einem eigenen Programm betrieben (stand-alone software), das mit der Chromatographiesoftware kommuniziert. Hierbei wird der „Prep Ahead“-Modus eingestellt, d.h. die Extraktion der nächsten Probe beginnt bereits während der chromatographischen Analyse der vorherigen Probe. Dies führt zu einem deutlichen Zeitgewinn und damit zu einem höheren Probendurchsatz. Die Wartezeit des Autosamplers ergibt sich automatisch aus der Differenz aus GC-Zykluszeit und der gewählten Extraktionszeit und muß vom Anwender nicht weiter berücksichtigt werden.

Die erforderliche Zeit zur Probenvorbereitung muß empirisch ermittelt werden, da sie je nach dem Umfang der durchzuführenden Schritte unterschiedlich lang sein kann. Als Letztes muß noch die Länge eines Zyklus in das Programm „Pump Control“ eingegeben werden. Dieser entspricht genau der Länge eines GC-Zyklus, da beide Programme parallel laufen.

5.4.5 Fernsteuerung des SPME-GC-Systems

Die Fernwartung des automatisierten SPME-GC-Systems erfolgt mittels der Software „Carbon Copy 32“ der Firma Compaq. Dieses Programm ermöglicht per Modem den Zugriff auf den Meßrechner. Der dazu benötigte zweite Computer kann an einem beliebigen Ort stehen, z.B. im Labor oder der Meßwarte einer Kläranlage. Das Programm erlaubt sowohl die Fernsteuerung aller Programme als auch die Datenübertragung von der Festplatte des Meßrechners. Auf diese Weise ist eine Auswertung und Kontrolle bereits abgespeicherter Analysendaten vom Labor aus ebenfalls möglich.

Zur Zeit ist die Überwachung des Gesamtsystems nur indirekt über das Signal des internen Standards möglich. Es empfiehlt sich daher die zusätzliche Installation einer kleinen Digitalkamera, die in regelmäßigen Abständen (z.B. alle 15 min) eine Momentaufnahme an den Computer schickt, so daß das Laborpersonal jederzeit einen optischen Eindruck vom Analysensystem erhalten kann (Check der Schlauchverbindungen, Magnetrührer, Füllstände, Inhalt von Reagenzienflaschen usw.).

5.4.6 Wartung und Pflege des SPME-GC-Systems

Es werden hier nur die Wartungsarbeiten aufgeführt, die sich auf den Probenvorbereitungsschritt und die Extraktion beziehen. Auf die üblichen Maßnahmen zur Wartung und Pflege eines gaschromatographischen Systems wird nicht näher eingegangen.

In Tabelle 9 sind die wichtigsten Wartungsarbeiten aufgelistet. Die Angaben zur Häufigkeit basieren auf ersten on-site Tests an einer Abwasseraufbereitungsanlage eines norddeutschen chemischen Betriebes, auf die im Abschnitt 5.6.5

näher eingegangen wird. Sie dienen nur zur groben Orientierung und sind der zu untersuchenden Matrix anzupassen.

Die Häufigkeit des Faserwechsels bezieht sich auf die direkte SPME. Für die Headspace-SPME liegen noch keine Langzeittests vor. Es ist aber von einer ausreichenden Faserstabilität über mehrere hundert Extraktions-/Desorptionszyklen auszugehen, so daß bei dieser faserschonenden Headspace-Technik eine einzelne Faser über einen Zeitraum von mehreren Wochen eingesetzt werden kann.

Tabelle 9: Wartung des SPME-GC-Systems

Wartungsmaßnahme	Häufigkeit
Faserwechsel (direkte SPME)	1 bis 2 Wochen
Wechsel der Schläuche	2 bis 4 Wochen
Reinigung der Glasgefäße	2 bis 4 Wochen
Reinigung der Metallstäbe (Füllstandssensor)	1 bis 4 Wochen

5.4.7 Betriebskosten

Zusätzlich zu den Betriebskosten des Gaschromatographen fallen nur noch geringe Kosten an. So muß in regelmäßigen Abständen die SPME-Faser ausgetauscht werden. Wie oben beschrieben, hängen diese Wartungsintervalle im wesentlichen von der Reinheit der Matrix und der verwendeten Probenahmemethode ab. Bei direkter SPME ist in Bezug auf den häufiger notwendigen Faserwechsel mit höheren Kosten zu rechnen als mit der Headspace-Technik. Die Reinheit der Matrix bestimmt auch die Intervalle, in denen die Schläuche gewechselt werden müssen und damit die hierfür erforderlichen Kosten.

Zusätzlich zu den Kosten für diese Verbrauchsmaterialien fallen noch geringe Kosten für die Reagenzien an (Titriermittel, kleine Mengen interner Standards, ggf. Derivatisierungsreagenzien). Durch die vollständige Automation des Verfahrens und die vergleichsweise langen Wartungsintervalle sind insbesondere die

Personalkosten zum Betrieb des Automaten sehr gering. Das qualifizierte Laborpersonal wird von zeitraubenden Routineaufgaben befreit und kann sich so verstärkt der Auswertung und Interpretation der Meßdaten widmen.

Durch den on-site Betrieb entfallen Kosten für den Transport und die Lagerung der Proben, wie sie bei konventioneller Analytik im Labor anfallen. Der Gesamtpreis einer Analysenprobe wird durch den Wegfall der manuell durchzuführenden Schritte erheblich reduziert.

Viel wichtiger jedoch als die direkte Kosteneinsparung durch den Einsatz eines Analysenautomaten ist der Zeitgewinn, der durch den hohen Informationsfluß entsteht. Im Falle einer Störung können rechtzeitig entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Mögliche Kosten für das Regenerieren der biologischen Stufe im Falle einer Störung werden durch die Möglichkeit des schnellen Eingriffes stark reduziert oder gänzlich vermieden.

5.5 Validierung des automatisierten SPME-GC-Systems

5.5.1 Untersuchung der Zuverlässigkeit und Optimierung des Verfahrens

Das im vorigen Abschnitt beschriebene automatisierte System wurde im Labor mit dotierten Milli-Q-Wasserproben intensiv getestet und anhand der Ergebnisse optimiert. Die Zuverlässigkeit der technischen Komponenten und der einzelnen Verfahrensschritte stand dabei im Vordergrund der Untersuchungen. Insbesondere galt es zu überprüfen, ob die zur Steuerung der Probenvorbereitung eingesetzte Software fehlerfrei arbeitete. Bei den ersten vollständig automatisierten Analysen lieferte die Software häufig die Fehlermeldung „Waiting for titration end signal“, der Programmablauf wurde abgebrochen. Die Software „Pump Control“ empfängt, wie oben erwähnt, ein Signal des Titrierprozessors, das das Ende der Routinen (Titration, Zudosieren interner Standards usw.) anzeigt. Erst wenn dieses Signal empfangen ist, führt das Programm die nächsten Schritte (Pause, Steuerung der Schlauchpumpe usw.) aus. Die Ursache des Fehlers lag in einem zu kurzen Endesignal des Titrierprozessors, das gelegentlich nicht von der Software empfangen werden konnte. Dies war der Fall, wenn zeitgleich andere

Daten verarbeitet wurden (z.B. von der GC-Software). Der Fehler konnte schließlich behoben werden, indem der 1k Ω -Widerstand auf der Platine des Titrprozessors durch einen 1 M Ω -Widerstand ersetzt wurde. Das Signal wurde damit von ca. 0,25 auf ca. 2,5 s verlängert und war damit ausreichend lang, um von der Software immer erkannt zu werden.

Weitere Verbesserungen mußten am Probenvorbereitungsgefäß vorgenommen werden, da sich anfänglich der Magnetührer beim Entleeren in der am Boden befindlichen Öffnung verkantete und nur manuell wieder in Betrieb gesetzt werden konnte. Durch ein verändertes Design der Öffnung ließ sich diese Fehlfunktion beheben.

An der Halterung der Extraktionszelle wurden nachträglich zwei kleine Haken angebracht, über die mit Hilfe eines Gummibandes die Zelle in der Halterung fixiert werden kann. Diese Maßnahme war notwendig, da der „Vial Retainer Arm“ des Autosamplers, der die Probenfläschchen beim Herausziehen der Nadel zurückhält, entfernt wurde. Das Gummiband erfüllt den gleichen Zweck; die Kanüle des SPME-Halters kann mit dieser Maßnahme die Extraktionszelle beim Herausziehen aus dem Septum weder anheben noch in den Bereich oberhalb des GC-Injektors ziehen.

Als Letztes mußte noch die Fülltechnik der Extraktionszelle getestet werden. Hierzu wurde ein 20-L-Kanister als Reservoir mit Milli-Q-Wasser gefüllt, das vorher auf einen Salzgehalt von 1% eingestellt wurde, um die Leitfähigkeit zum Schalten des Niveauschalters im Probenvorbereitungsgefäß heraufzusetzen. Einer der Dosimaten wurde benutzt, um 10 mL einer Standardlösung (24 Referenzverbindungen) in einem Methanol/Wasser-Gemisch zur Wasserprobe zu dosieren, die automatisch vom Reservoir in das Probenvorbereitungsgefäß gefördert wurde. Nach dem Zudosieren ergab sich eine Konzentration aller 24 Verbindungen von 0,1 ppm im Vorbereitungsgefäß. Diese Probe wurde dann mit der Schlauchpumpe in die Zelle befördert und nach erfolgter Extraktion analysiert. Die Ergebnisse von 16 nacheinander durchgeführten Wiederholmessungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Präzision im vollautomatisierten Betrieb

Nr.	Verbindung ^a	%RSD [n=16]
1	Fluorbenzol	4,1
2	1-Brombutan	4,7
3	1,1,2-Trichlorethan	1,2
4	2-Fluortoluol	3,2
5	Chlorbenzol	1,2
6	o-Xylol	1,9
7	2-Bromthiophen	1,5
8	2-Brom-iso-buttersäureethylester	3,0
9	Bromacetaldehyddiethylacetal	6,6
10	4-Bromtoluol	2,2
11	4-Fluoracetophenon	2,1
12	2-Bromphenol	1,1
13	3-Bromchlorbenzol	2,3
14	2-Fluorpropiophenon	2,5
15	2,5-Dibromthiophen	2,5
16	2,3-Dimethylphenol	2,0
17	3-Chlorphenol	5,4
18	4-Brom-2-chlorphenol	2,5
19	4-Bromphenetol	2,6
20	3,5-Dibromtoluol	2,7
21	3-Chlor-4'-fluorpropiophenon	1,7
22	4-Brom-2,6-dimethylphenol	2,1
23	2-Brom-4-nitrotoluol	2,4
24	4,4'-Difluorbenzophenon	7,1

^a: Elutionsreihenfolge auf der PTE-5 Säule, 30 min Extraktion, 85 µm PA-Faser

Die relativen Standardabweichungen ergaben Werte im Bereich 1% bis 7%, die mit den manuell ermittelten Daten (siehe Tabelle 2) vergleichbar sind. Dies ist erfreulich, da damit die Zuverlässigkeit des Systems und insbesondere auch die Zuverlässigkeit der Technik, mit der die Extraktionszelle automatisch befüllt wird, belegt sind.

Die Bestimmung weiterer Verfahrenskenndaten für die Analytik der ausgewählten Referenzverbindungen war aufgrund des schrittweise durchgeführten Verfahrens (Stop-Flow-Mode) nicht erforderlich. Dadurch, daß der Fluß nach dem Befüllen der Extraktionszelle gestoppt wird, erfolgt die Extraktion gemäß der manuellen

Methode, deren Validierung ausführlich im Abschnitt 5.1 beschrieben wurde. Manuell entwickelte SPME-Methoden und die dazugehörigen Verfahrenskenndaten können direkt auf das automatisierte System übertragen werden. Lediglich die Nachweisgrenzen müssen jeweils in Abhängigkeit der untersuchten Matrix und der vorliegenden Rührbedingungen erneut ermittelt werden.

Die Optimierung des Prototypen war mit diesen Maßnahmen erfolgreich abgeschlossen.

5.5.2 Interlaborvergleich

Die erfolgreiche Quantifizierung organischer Inhaltsstoffe mittels manueller SPME wurde bereits anhand mehrerer Ringversuche demonstriert (siehe Kapitel 3.7). Es stellt sich die Frage, ob der entwickelte Analysenautomat ähnlich zuverlässige Ergebnisse liefern kann. Hierzu wurde von einem unabhängigen Labor in Mailand (Istituto Mario Negri) ein methanolischer Standard geliefert, der eine unbekannte Menge an 10 Verbindungen enthielt. Eine methanolische Lösung mit bekanntem Gehalt wurde ebenfalls verschickt, um entsprechende Kalibrierlösungen ansetzen zu können. Die ausgewählten Verbindungen erwiesen sich in einer Vorstudie als ausreichend stabil.

Durchführung der Quantifizierung

1 mL der unbekanntem methanolischen Standardlösung wurde zu Milli-Q-Wasser gegeben, um insgesamt 1 L Lösung herzustellen (Salzgehalt: 1 g/L). Die sich daraus ergebenden Konzentrationen der Inhaltsstoffe bewegten sich im Bereich 0,2 bis 1 mg/L. Auf diese Weise wurden drei Proben hergestellt und mit dem Analysenautomaten analysiert. Hierzu wurde die Probe mit Hilfe der Füllpumpe in das Probenvorbereitungsgefäß gepumpt. Der Titrations- und Dosierschritt wurde deaktiviert. Die Kalibrierlösungen wurden analog in 1-L-Meßkolben hergestellt (0,1, 0,5, 1, 5 mg/L). Jedes dieser Konzentrationsniveaus wurde zweimal analysiert. Die Analyseergebnisse wurden mit den manuell ermittelten SPME-GC/MS-Ergebnissen des italienischen Labors verglichen. Zusätzlich wurden drei weitere Proben hergestellt und mittels automatisierter Headspace-SPME untersucht. Bei der Kalibration wurde hier allerdings jedes Konzentrationsniveau nur einmal

analysiert. Die analytischen Bedingungen sind im Anhang 3 zusammengefaßt. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse. Die Daten für 2,4- und 2,5-Dichloranilin sind aufgrund von Koelution auf beiden Säulen zusammengefaßt.

Tabelle 11: Automatisierte Quantifizierung organischer Wasserinhaltsstoffe

Verbindung	c* [mg/mL]	Direkte SPME	Direkte SPME	Headspace-SPME
		(manuell)	(automatisiert)	(automatisiert)
		[mg/L] (% RSD)**	[mg/L] (% RSD)**	[mg/L] (% RSD)**
2-Fluortoluol	1,000	1,09 (8,4)	1,21 (3,6)	1,40 (1,9)
Chlorbenzol	0,750	0,79 (6,7)	0,89 (1,3)	1,03 (0,6)
Bromacetal	0,615	0,65 (7,1)	0,69 (7,1)	0,81 (9,5)
4-Bromtoluol	0,702	0,76 (17,3)	0,80 (4,2)	0,90 (0,1)
4-Fluoracetophenon	0,680	0,68 (6,4)	0,76 (1,6)	0,82 (1,7)
o-Toluidin	0,850	0,93 (8,4)	1,02 (3,8)	1,06 (1,1)
1-Brom-3-chlorbenzol	0,815	0,60 (16,8)	0,76 (4,4)	0,82 (0,8)
2,5-Dibromthiophen	0,700	0,76 (18,4)	1,03 (4,7)	1,05 (0,7)
2,4(2,5)-Dichloranilin	0,849	0,91 (12,0)	0,93 (1,5)	0,98 (1,9)

*: Konzentration in der methanolischen Lösung (Istwert, entspricht mg/L in der wäßrigen Probe)

** : n=3

Hinsichtlich der Präzision liefert das automatisierte Verfahren bei den meisten Verbindungen deutlich bessere Ergebnisse. Die vergleichsweise hohen RSD-Werte für Bromacetal erklären sich durch eine koeluiierende Verunreinigung, die auch in der Blindprobe sichtbar war. Eine Integration der Peakfläche war hierdurch erschwert.

Die Ergebnisse der automatisierten SPME stimmen bei den meisten Verbindungen gut mit denen der manuellen SPME überein. Allerdings wurde für alle Verbindungen bis auf 1-Brom-3-chlorbenzol eine etwas zu hohe Konzentration ermittelt. Die Kalibrierlösungen und die Probe sind auf die gleiche Weise hergestellt worden, so daß hier ein Fehler unwahrscheinlich ist. Eine mögliche Erklärung wäre eine etwas zu flache Kalibrierkurve. Bei der automatisierten SPME war 5 ppm das höchste Konzentrationsniveau. Kleinere Abweichungen zu niedrigeren Peakflächen bewirken einen größeren Effekt auf den unteren Bereich der Kurve. Für die vorliegenden Istwerte hätten die Abschnitte der Kalibrierkurve

enger gefaßt werden müssen. Eine weitere Erklärung für eine zu flache Kalibrierkurve können geringe Analytverluste in der methanolischen Standardlösung sein, die möglicherweise während der Lagerung auftraten.

Die Headspace-Ergebnisse müssen vor dem Hintergrund bewertet werden, daß die Methode nicht in allen Einzelheiten optimiert und jedes Konzentrationsniveau nur einmal analysiert wurde. Dennoch sind die Ergebnisse der automatisierten direkten und Headspace-SPME vergleichbar. Für 2,5-Dibromthiophen ergibt sich die größte Abweichung vom Istwert, obwohl die Ergebnisse zwischen automatisierter direkter und Headspace-SPME für diese Verbindung sehr gut übereinstimmen. Da die Kalibrierkurven in beiden Fällen eine hohe Linearität zeigen (direkte SPME: $R^2 = 0,9991$, Headspace-SPME: $R^2 = 0,9998$) und sonst keine Störungen auftraten, sind diese Abweichungen vom Istwert nicht zu erklären.

5.6 Realproben

5.6.1 Vorstudien zur Stabilität der 85 µm PA-Faser in realem Abwasser

Für die Routineanalytik von industriellem Abwasser ist die Stabilität der Polymerbeschichtung von entscheidender Bedeutung. Zu diesem Zweck wurden zwei Vorstudien durchgeführt. Bei der ersten wurde Abwasser eines norddeutschen chemischen Betriebes untersucht, das nach der Neutralisationsstufe entnommen wurde. Nach der Filtration über ein Papierfilter wurden 2-mL-Autosamplerfläschchen mit je 1,3 mL des Abwassers befüllt, verschlossen und abgedunkelt bei 4°C gelagert. Insgesamt wurden 53 Extraktions-/Desorptionszyklen mit dem Varian Autosampler durchgeführt, wobei eine neue 85 µm PA-Faser eingesetzt wurde, die vorher entsprechend den Angaben des Herstellers für 2 h bei 300°C konditioniert wurde. Das Experiment erstreckte sich über fünf Tage. Nach jeweils acht SPME Analysen wurden mit einer 1,0 µL Hamilton-Mikroliterspritze zweimal je 0,2 µL eines Chlorbenzol-Standards (250 µg/mL, in Dichlormethan) injiziert, um eine mögliche Drift im Detektorsignal zu erkennen. Eine spät eluierende, schwerflüchtige Verbindung des Abwassers wurde als

Indikator Komponente ausgewählt. Deren Signal wurde bei allen Analysen verfolgt und statistisch ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 26 dargestellt.

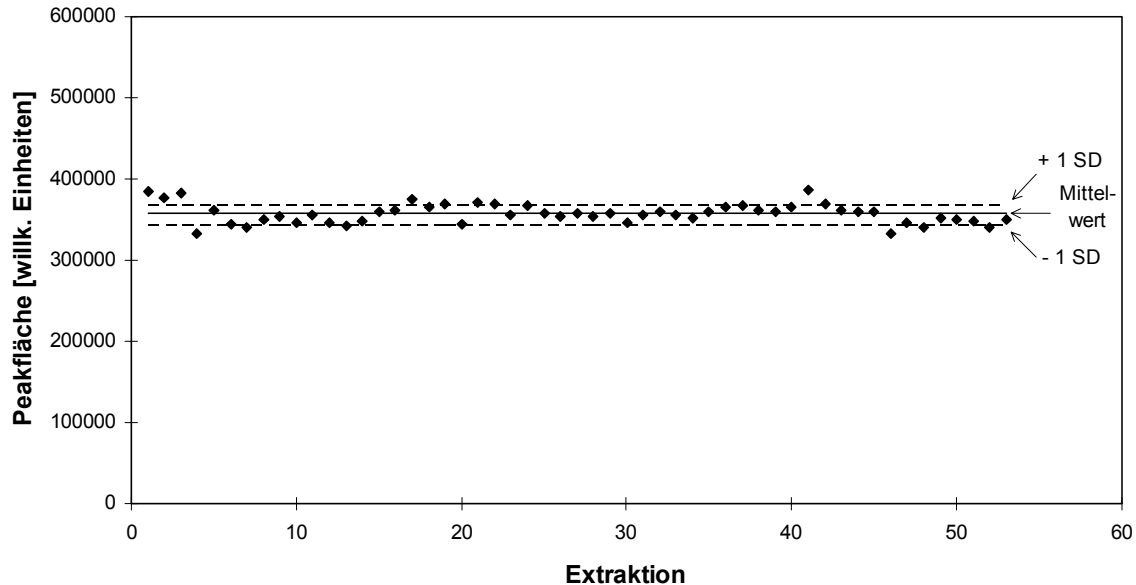


Abbildung 26: Stabilität der 85 µm PA-Faser in realem Abwasser (norddeutscher Betrieb, Kläranlageneinlauf, pH 8,7)

Die Abbildung zeigt, daß selbst nach 53 Analysen die Extraktionseffizienz der PA Faser nicht nachläßt. Die Präzision ist für alle 53 Messungen mit 3,4% RSD sehr gut. Die Streuung der Meßdaten um den Mittelwert ist in den meisten Fällen geringer als +/- 1 SD. Leichte Abweichungen sind zum Teil auf Schwankungen der Temperatur im Labor zurückzuführen. Das verwendete Autosamplerkarussell hatte keine Temperiermöglichkeit, so daß die Extraktionen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die Temperatur wurde ständig kontrolliert. Sie variierte während der gesamten Studie aufgrund der Klimatisierung des Labors in engen Grenzen zwischen +23,8°C und +26,4°C.

Das Ergebnis zeigt, daß die SPME-Methode für die Analyse von Abwasser ausreichend robust ist.

In einer zweiten Studie wurde eine Abwassermischprobe eines westdeutschen chemischen Betriebes 55 mal analysiert. Das Abwasser, das vor der Neutralisationsstufe entnommen wurde, hatte einen pH-Wert von 1,1. Es wurde vor der

Extraktion mit 1N-NaOH auf pH 10,0 eingestellt und über ein Papierfilter filtriert, um suspendierte Stoffe, insbesondere ausgefallene Hydroxide, zu entfernen. Anschließend wurden 2-mL-Autosamplernfläschchen mit je 1,3 mL des Abwassers befüllt, verschlossen und abgedunkelt bei 4°C gelagert. Die Analytik und Auswertung erfolgte analog der oben beschriebenen ersten Studie. Das Ergebnis ist in Abbildung 27 dargestellt.

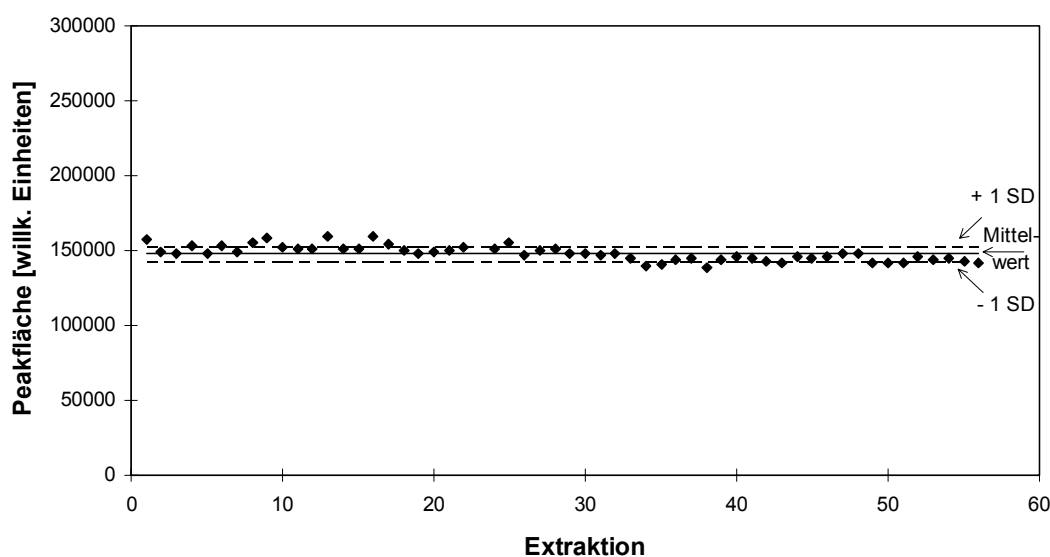


Abbildung 27: Stabilität der 85 µm PA-Faser in realem Abwasser (westdeutscher Betrieb, Kläranlageneinlauf, pH 10)

Es zeigt sich auch bei dem zweiten Abwasser, daß eine einzelne Polyacrylatfaser mindestens 55 mal zur Extraktion eingesetzt werden kann. Bei Zykluszeiten von einer Stunde reicht dies jedoch nur für einen quasi-kontinuierlichen Betrieb von ca. zweieinhalb Tagen. Im folgenden Abschnitt ist daher eine weitere Studie beschrieben, bei der 268 Extraktionen/Desorptionen mit einer einzelnen Faser durchgeführt wurden.

5.6.2 Standzeit der 85 µm PA-Faser im vollautomatisierten Betrieb

Das Ziel der folgenden Untersuchung war die Bestimmung der Standzeit der Faser unter realen Bedingungen. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen

Studien zur Faserstabilität (53 und 55 Meßwerte) wurde die folgende Studie vollständig automatisiert mit dem on-line SPME-GC-System durchgeführt.

20 L des Abwassers des westdeutschen Betriebes wurden in einem Kanister vorgelegt. Das Abwasser wurde mit einer Schlauchpumpe entnommen und dem Probenvorbereitungsgefäß des Analysensystems zugeführt. Das Gefäß wurde zweimal gefüllt und entleert, um Reste der vorhergehenden Probe vollständig zu entfernen. Nach Beendigung der Spülsequenz wurde das Gefäß erneut gefüllt, und der nächste Programmschritt setzte ein.

Für dieses Langzeitexperiment wurde zunächst auf die automatisierte Zugabe der internen Standards verzichtet. Da die Abwassermenge limitiert war, wurde die beim Spülen des Probenvorbereitungsgefäßes entfernte Menge in den Kanister zurückgegeben.

Zur Kontrolle der Faserstabilität wurde direkt vor Beginn der SPME-Extraktion eine definierte Menge (40 µL) einer methanolischen Standardlösung in die Extraktionszelle gegeben. Dies erfolgte manuell mit einer 50 µL Spritze (Hamilton). Als interne Standards wurden hier Pentafluoranisol (ISTD I), 4-Bromtoluol (ISTD II) und 3-Bromchlorbenzol (ISTD III) eingesetzt. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen zeigten während der manuellen Methodenentwicklung für die SPME-Analytik des Abwassers des norddeutschen Betriebes sehr gute Extraktionseigenschaften und kamen im Abwasser des westdeutschen Betriebes nicht vor. Sie waren daher als interne Standards ebenfalls geeignet.

Die vorbereitete Probe, die mit der Zweikanalschlauchpumpe durch das Extraktionsgefäß gepumpt wurde, wurde nach jeder Extraktion verworfen, um eine Anreicherung des internen Standards im Kanister zu vermeiden.

Die Meßreihe erstreckte sich über neun Tage, so daß insgesamt 268 Analysenzyklen durchgeführt wurden. Die manuelle Zugabe der Standards erfolgte in unregelmäßigen Intervallen.

Während in der ersten Studie der pH-Wert vorher eingestellt wurde und die ausfallenden Hydroxide mit einem Papierfilter entfernt wurden, wurde bei der folgenden Untersuchung die Titration ebenfalls automatisiert durchgeführt. Die bei

der Endpunkttitration auf pH 10 kolloidal ausfallenden Hydroxide wurden nicht entfernt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt.

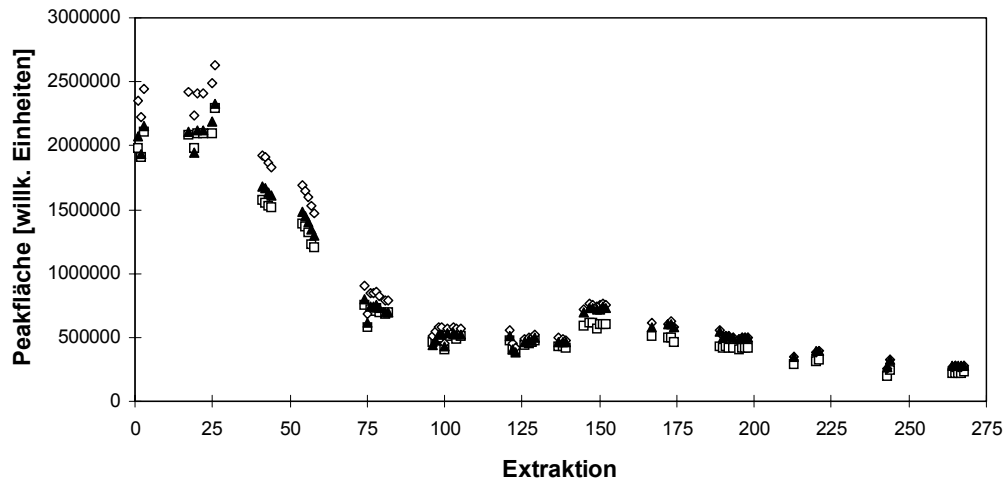


Abbildung 28: Faserstabilität (absolute Peakfläche der internen Standards, Extraktion 1-268)

Die abfallende Kurve repräsentiert die Peakflächen der internen Standards. Die Peakflächen des internen Standards I wurden mit dem Faktor 5 multipliziert, um für alle drei Standards die gleiche Skala benutzen zu können.

Nach 145 Extraktionen ist ein leichter Anstieg der Extraktionsausbeute zu sehen. Der Grund dafür war ein technischer Defekt im Titrierautomaten, der zwischen der 144. und 145. Extraktion auftrat. Die Studie mußte deswegen für neun Tage unterbrochen werden. Nach erfolgter Reparatur und erneuter Kalibration der pH-Elektrode wurde die Meßserie mit der gleichen SPME-Faser fortgesetzt. Abbildung 29 zeigt die erhaltenen Meßwerte bis zum Ausfall des Titrators.

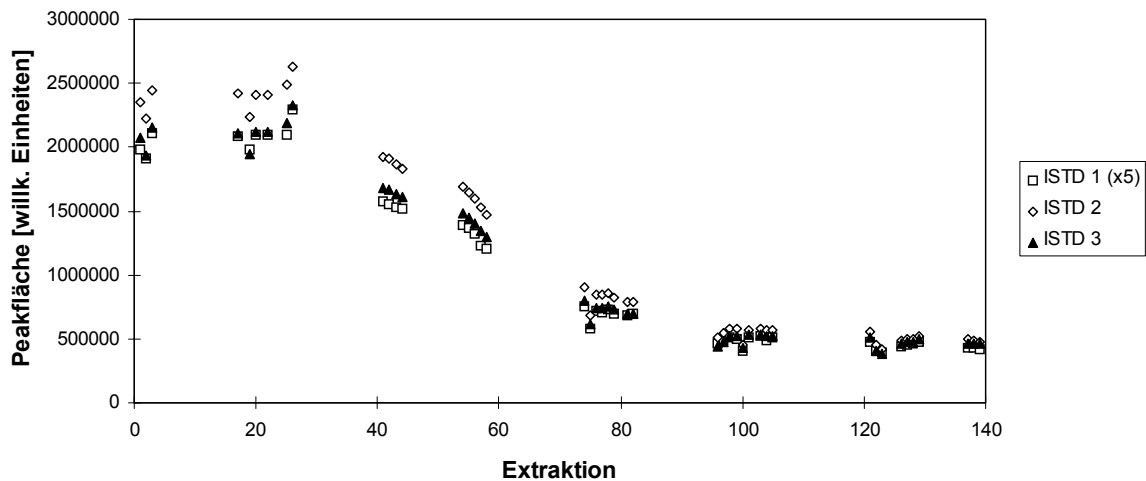


Abbildung 29: Faserstabilität (absolute Peakfläche der internen Standards, Extraktion 1-139)

Es zeigt sich, daß sich die Extraktionsfähigkeit der PA-Faser unter den gegebenen Bedingungen nach ca. 30 Analysenzyklen verschlechtert. Eine mögliche Erklärung hierfür können die bei der Titration kolloidal gefällten Hydroxide sein, die im Gegensatz zur Vorstudie mit 55 Zyklen nicht entfernt wurden. An der Faser anhaftende Hydroxide bilden bei der thermischen Desorption nach und nach eine dünne Kruste, durch die die Analyten während der Extraktion hindurch diffundieren müssen. Diese Vermutung muß jedoch durch weitere Experimente bestätigt werden.

Man sieht jedoch in der Abbildung, daß die Abnahme der Signale für alle drei Standards gleichmäßig erfolgt.

Setzt man die Signale der internen Standards ins Verhältnis zueinander, erkennt man diese gleichmäßige Abnahme der Extraktionseffizienz (siehe Abb. 30 und 31). Q III, der Quotient der Peakflächen der internen Standards 3 und 2, wurde mit dem Faktor 5 multipliziert, um die gleiche Skala benutzen zu können.

Es wird deutlich, daß die Quotienten annähernd konstant bleiben, so daß mit Hilfe des internen Standards weiterhin eine Quantifizierung möglich ist. Dies ist sehr erfreulich, denn ein Faserwechsel nach dreißig Analysen ist damit nicht notwendig.

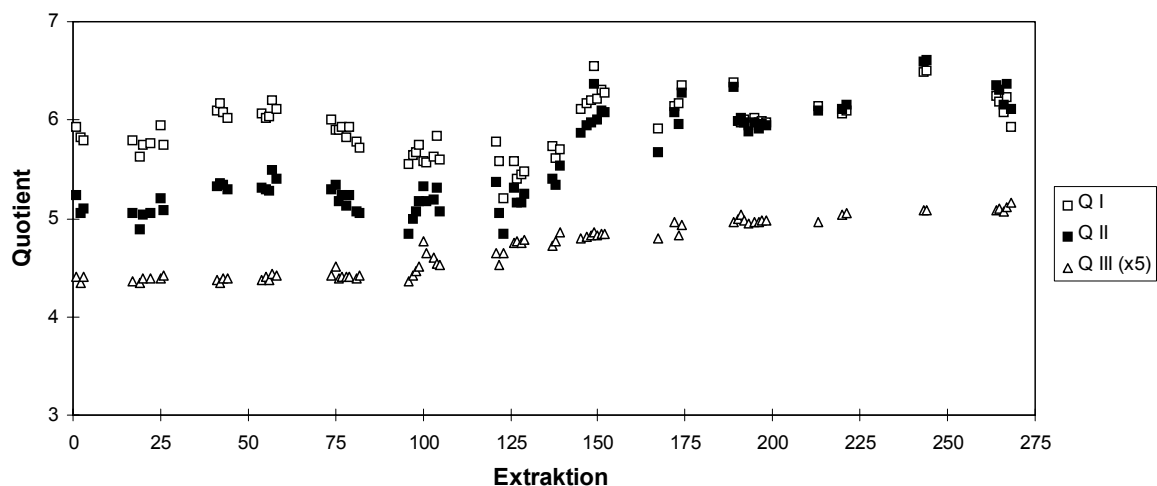


Abbildung 30: Faserstabilität (Peakflächenverhältnisse der internen Standards, Extraktion 1-268)

Q I: Quotient der Peakflächen ISTD 2/ISTD 1

Q II: Quotient der Peakflächen ISTD 3/ISTD 1

Q III: Quotient der Peakflächen ISTD 3/ISTD 2 (x5)

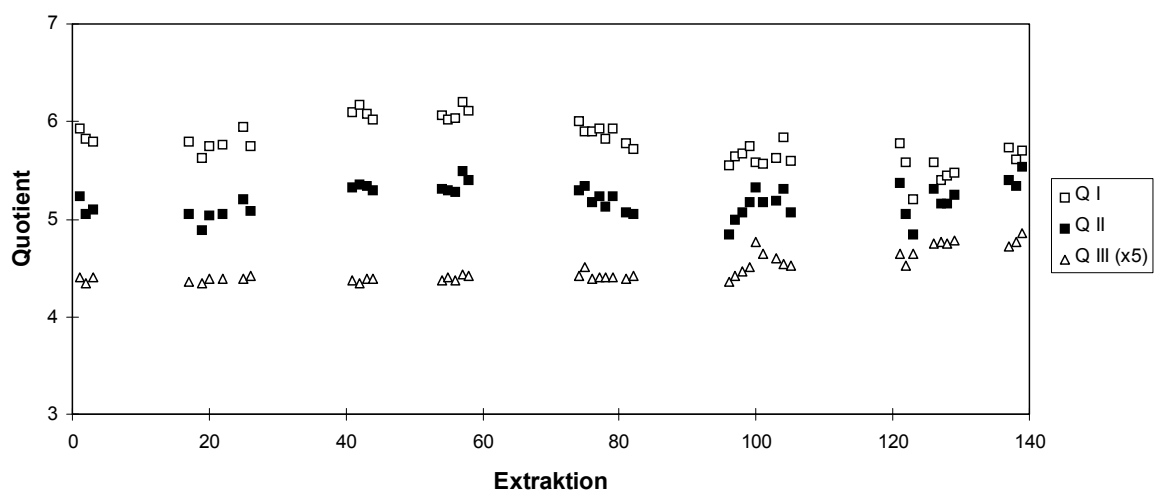


Abbildung 31: Faserstabilität (Peakflächenverhältnisse der internen Standards, Extraktion 1-139)

Q I: Quotient der Peakflächen ISTD 2/ISTD 1

Q II: Quotient der Peakflächen ISTD 3/ISTD 1

Q III: Quotient der Peakflächen ISTD 3/ISTD 2 (x5)

Die Vorteile des internen Standards werden deutlich, wenn man die Ergebnisse der ersten 139 Extraktionen näher betrachtet. Bei einer Zykluszeit von 60 min entspricht dies einem wartungsfreien Betrieb von fast sechs Tagen. Während die absolute Extraktionsausbeute der verwendeten Standards am Ende der 139 Extraktionen auf ca. 20% der anfänglichen Extraktionsausbeute abgesunken ist,

ist die Schwankungsbreite der Quotienten sehr gering, wie man an den relativen Standardabweichungen dieser Quotienten erkennen kann (3,8% RSD für Q I, 3,1% RSD für Q II und 3,4% RSD für Q III, jeweils $n=45$). Eine ausreichend genaue Quantifizierung ist demnach durch die Verwendung interner Standards gewährleistet.

Abbildung 32 zeigt ein Chromatogramm einer Abwasserprobe des westdeutschen Betriebes.

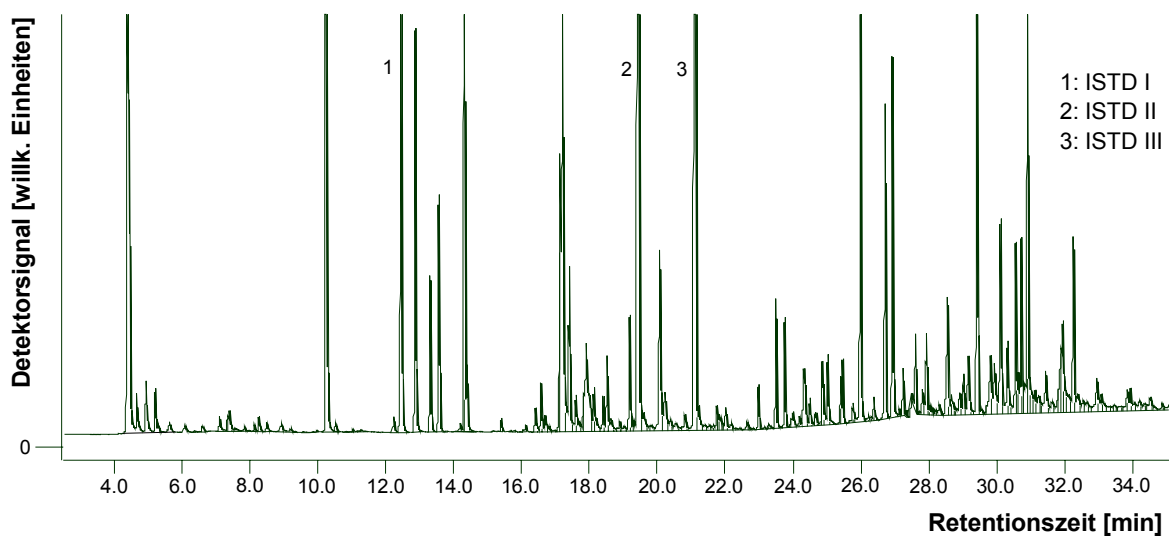


Abbildung 32: Chromatogramm einer realen Abwasserprobe

5.6.3 Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten

Nicht nur die absolut oder relativ zu den internen Standards extrahierte Analytmenge ist ein Qualitätskriterium, sondern auch die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten. Es wurden die Retentionszeiten des ISTD 1 von allen 268 durchgeführten Analysen ausgewertet, bei denen dieser Standard präsent war. Eine relative Standardabweichung der Retentionszeiten von 0,10% RSD ($n=75$) beweist die Zuverlässigkeit des automatisierten Verfahrens. Die einwöchige Unterbrechung aufgrund des technischen Defektes des Titrators hatte keinen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten.

5.6.4 Zuverlässigkeit der automatisierten Titration

Die oben beschriebenen Meßergebnisse wurden mit dem vollautomatisierten SPME-GC-System erhalten. Das Verfahren schließt die automatisierte Titration der Abwasserprobe mit einer 1N-NaOH ein. Nach jeder Titration wurde vom Titrierprozessor ein Report erstellt, aus dem der Eingangs-pH-Wert, der Endpunkt und die verbrauchte Menge des Titrierreagenzes hervorgehen. Diese Daten wurden manuell ausgewertet. Es besteht bei dem bisher eingesetzten Prototyp noch keine Möglichkeit, den Verbrauch der Natronlauge in die Chromatographie-software einzulesen, um den geringen Volumenfehler bei der Zugabe der Natronlauge zu korrigieren. Aus diesem Grund wurde die Titration mit einer 1N-NaOH durchgeführt. Diese relativ hohe Konzentration führt zu einem sehr geringen Volumenfehler, falls Schwankungen im Eingangs-pH-Wert des Abwassers vorkommen. Bei dieser Meßserie wurde die Probe ständig aus dem gleichen Kanister entnommen. Da ein Großteil der titrierten Probe wieder in den Kanister zurückgeführt wurde, war von Titration zu Titration ein abnehmender Verbrauch an Natronlauge zu beobachten. Es besteht die Möglichkeit, daß sich die Kalibration der eingesetzten pH-Elektrode im automatisierten Betrieb mit der Zeit verändert. Daher wurde gelegentlich der pH-Wert der Abwasserprobe direkt nach der Titration mit einem externen pH-Meter überprüft, dessen Kalibration direkt vor der Messung mit zwei Puffern bekannten pH-Wertes durchgeführt wurde.

Abgesehen von leichten Übertitrationen zu Beginn der Studie ließ sich der pH-Wert zuverlässig auf pH 10 einstellen. Vereinzelt ergaben sich am Anfang pH-Werte bis zu 11, die möglicherweise die Abnahme der Extraktionseffizienz mit verursacht haben. Dies muß in weiteren Untersuchungen überprüft werden.

Die verwendete NaOH-Konzentration von 1 mol/L stellte dabei einen guten Kompromiß dar. Da das Abwasser im Kreislauf geführt wurde, reduzierte sich der Verbrauch an Natronlauge von Probe zu Probe geringfügig. Während am Anfang ca. 12 mL erforderlich waren, betrug der Verbrauch gegen Ende der Studie lediglich 2,5 mL. Der dadurch hervorgerufene Verdünnungsfehler wurde bei den oben dargestellten Kurven nicht berücksichtigt, da er, bezogen auf das Gesamt-

volumen des Probenvorbereitungsgefäßes von ca. 200 mL, nicht stark ins Gewicht fiel.

5.6.5 Vollautomatisierter on-site Test des SPME-GC-Systems

5.6.5.1 Vorbemerkungen

Der SPME-GC-Analysenautomat wurde über einen Zeitraum von drei Wochen an der Abwasseraufbereitungsanlage eines chemischen Werkes in Norddeutschland getestet. Der Betrieb des SPME-GC-Systems erfolgte in einem direkt an der Kläranlage aufgestellten Container, wie unter 4.7 beschrieben ist. Insgesamt wurden mehr als 500 Analysenzyklen durchgeführt. Die Abwasserproben wurden mit der Schlauchpumpe aus dem Probenahmegefäß entnommen (siehe 4.7) und in das Probenvorbereitungsgefäß befördert. Die Metallstäbe wurden so justiert, daß sich ein Probenvolumen von 200 mL ergab. Da das Abwasser nach der Neutralisationsstufe der Kläranlage entnommen wurde, konnte auf die automatisierte Titration verzichtet werden. Der erste Dosimat der Titriereinheit war damit nicht erforderlich. Mit dem zweiten Dosimaten wurden zu jeder Probe 5 mL einer wäßrigen Lösung (Methanolanteil: 10% v/v) zudosiert, die soviel Pentafluor-anisol und Pentafluoranilin enthielt, daß sich in der Abwasserprobe eine Konzentration dieser Standards von je 2 ppm ergab. Alle 80 min wurde eine Probe entnommen. Die Fernwartung des Analysensystems erfolgte per Modem über einen externen Rechner.

Bei dieser Studie wurde sowohl die Faserstabilität unter Realbedingungen untersucht, als auch die Zuverlässigkeit des gesamten Verfahrens im Dauerbetrieb. Von besonderem Interesse waren hier die Probenvorbereitung und die Extraktion.

5.6.5.2 On-site Betrieb

Bevor das SPME-GC-System an das Probenahmegefäß angeschlossen wurde, erfolgte ein erster Testlauf mit Trinkwasser. Bei allen durchgeführten Analysen wurden die Signale der internen Standards ausgewertet. Sie dienten zur Beurteilung der Systemzuverlässigkeit.

Es zeigte sich, daß alle technischen Komponenten wie Autosampler, Pumpen, Dosimaten und Magnetrührer einwandfrei arbeiteten. Die Methode zum Befüllen der Extraktionszelle erwies sich ebenfalls als sehr zuverlässig, wie die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse zeigen.

In den Diagrammen sind die relativen Signale des internen Standards Pentafluoranisol dargestellt. Der zweite Standard diente zur Kontrolle. Mögliche Koelektionen konnten nachträglich durch Vergleich mit den Signalen des zweiten Detektors erkannt werden.

Die ersten 15 Analysen wurden mit Leitungswasser durchgeführt, das mit der Schlauchpumpe aus einem Kanister entnommen wurde. Nach Überprüfung aller Schlauchverbindungen und Geräteparameter wurde die Schlauchpumpe mit dem Probenahmegefäß verbunden, aus dem die realen Abwasserproben entnommen wurden. Der SPME-GC-Analysenautomat lief Tag und Nacht durch. Die Überwachung erfolgte per Modem vom Labor aus. Mit einer Faser wurden in der ersten Serie 329 Extraktionen durchgeführt. Die Schläuche wurden nicht gewechselt und die Glasgefäße nicht gereinigt, um zu untersuchen, wie sich das SPME-GC-System unter extremen Bedingungen verhält. So sollte z.B. überprüft werden, ob die im Verlauf der Studie an den Innenwänden der Glasgefäße und Schläuche gebildeten Ablagerungen (Salz, biologischer Film) zu Betriebsstörungen führen. In Abbildung 33 sind die Meßwerte der ersten Serie in Gruppen zusammengefaßt. In den Diagrammen wurde die relative Peakfläche des Standards Pentafluoranisol gegen die Zahl der mit der PA-Faser durchgeführten Analysen aufgetragen. Die Peakfläche ist dabei auf den ersten Wert der Trinkwasserprobe bezogen.

Die Diagramme zeigen, daß die Präzision bis zum Ende der Serie ähnlich gut wie unter optimierten Laborbedingungen ist. Betrachtet man die relative Peakfläche, so zeigt sich bei den Trinkwasseranalysen bereits ein leichter Abfall. Bei den Abwasserextraktionen blieb die Extraktionsausbeute über einen weiten Bereich annähernd konstant (Extraktion 16 - 154). Danach war jedoch wieder ein kontinuierlicher Abfall zu beobachten. Nach 329 durchgeführten Extraktionen betrug die Extraktionsausbeute nur noch ca. 10% des ursprünglichen Wertes. Es muß in diesem Zusammenhang betont werden, daß ein Abfall nicht immer nur auf eine

nachlassende Qualität der SPME-Faser zurückzuführen sein muß. Undichtigkeiten im GC-Einlaßsystem oder Schwankungen in der Detektorempfindlichkeit können weitere Gründe sein. Obwohl während der dreiwöchigen Studie weder das Septum noch das Insert des GC-Injektors gewechselt wurden, war am Ende nur eine sehr geringe Verunreinigung des Inserts sichtbar. Eine vorbeugende Wartung sollte dennoch einen wöchentlichen Wechsel von Septum und Insert einschließen.

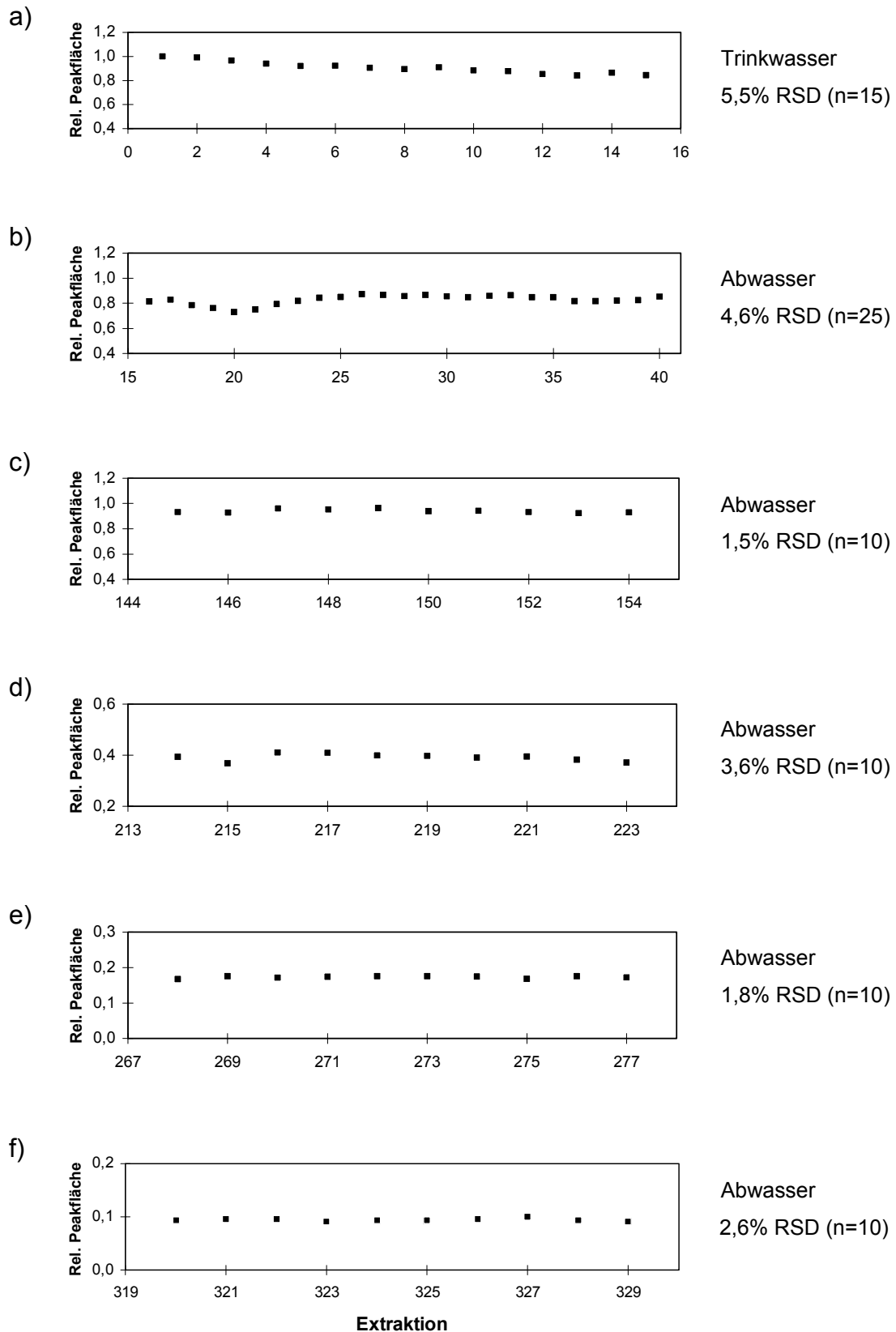


Abbildung 33: on-site Ergebnisse (Serie I: 329 Extraktionen, rel. Peakfläche Pentafluoranisol)

Ein qualitativer Vergleich der Chromatogramme dreier Abwasserproben ist in Abbildung 34 dargestellt.

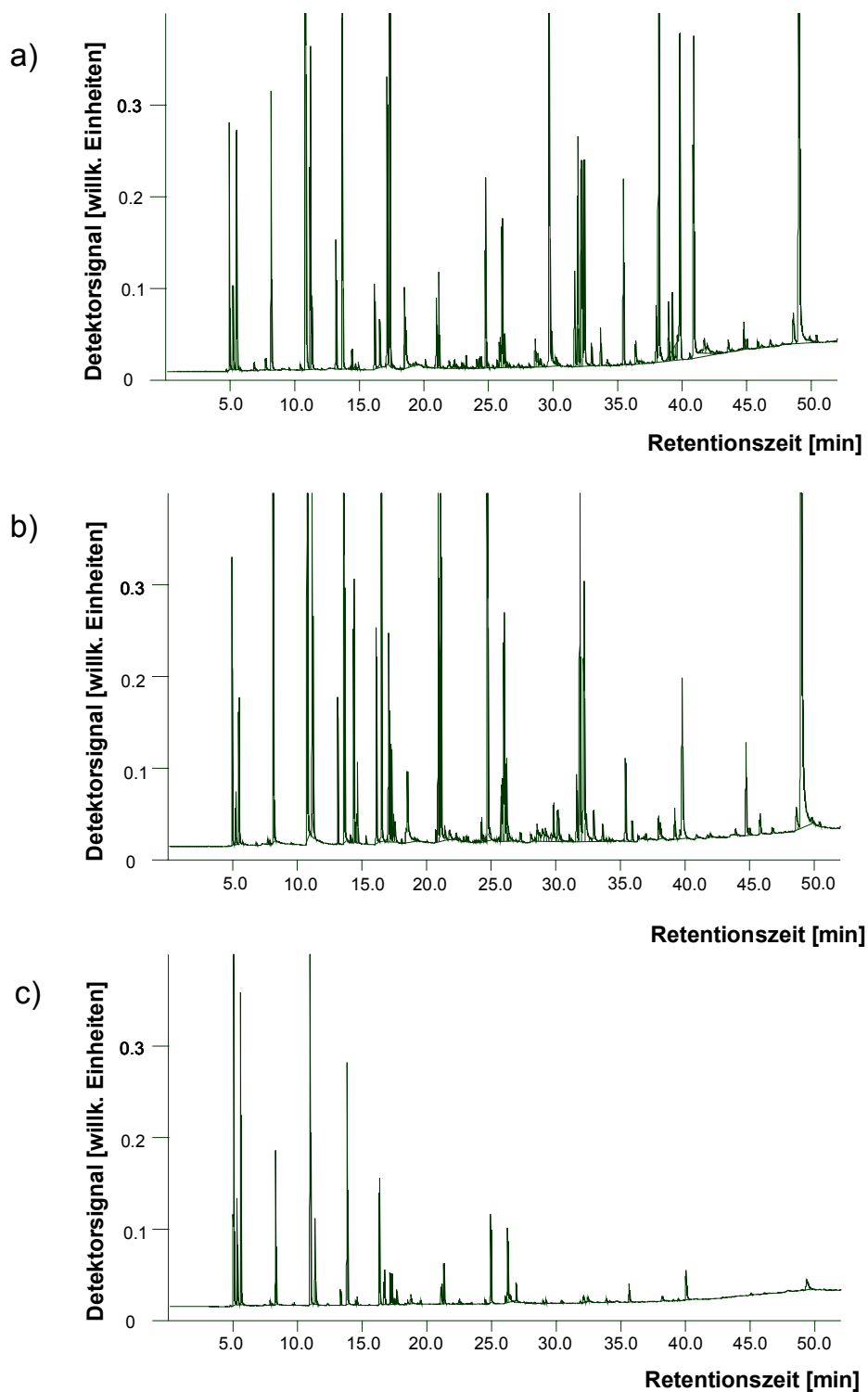
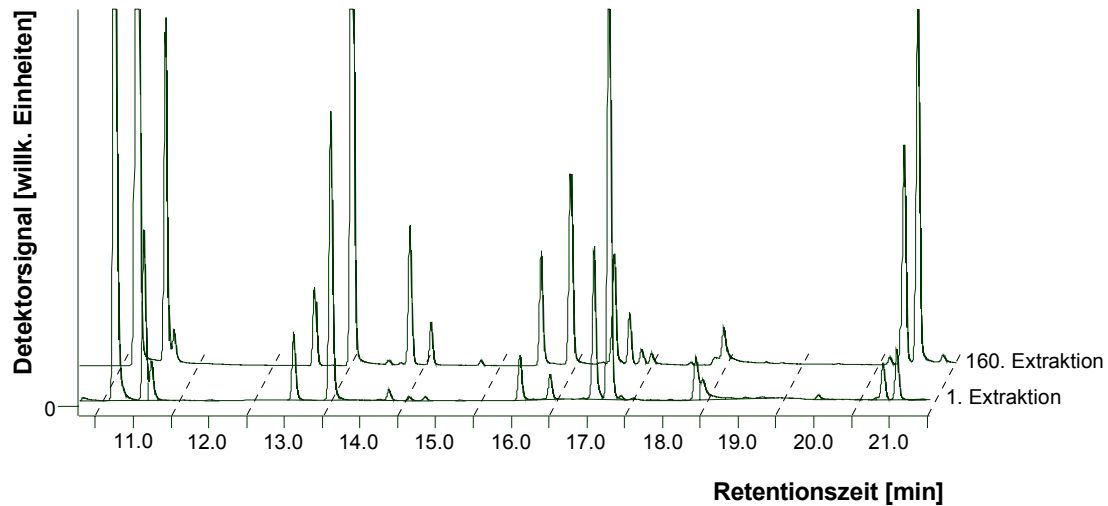


Abbildung 34: Chromatogramme realer Abwasserproben
a) 1. Extraktion, b) 160. Extraktion, c) 320. Extraktion

Der Maßstab ist in allen drei Chromatogrammen gleich. Während die Chromatogramme der Abwasseranalysen 1 und 160 vergleichbar sind, ist das Chromatogramm der 320. Analyse deutlich schlechter. Abbildung 35 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Chromatogramme a) und b) aus Abbildung 34.



**Abbildung 35: Ausschnitt zweier Chromatogramme (siehe Abb. 34 a) und b))
a) 1. Extraktion, b) 160. Extraktion**

Es handelt sich aufgrund des quasi-kontinuierlichen Betriebes um verschiedene Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Zahl der Peaks und die Peakflächen sind daher unterschiedlich. Die Abbildung 35 soll hier lediglich demonstrieren, daß sowohl die Peakform als auch die Trennleistung selbst nach 160 Extraktionen vergleichbar gut bleiben.

Nach dieser ersten Serie wurde mit einer neuen PA-Faser eine zweite gestartet. Alle anderen Bedingungen wurden beibehalten. Die Glasgeräte wurden nicht gereinigt und die Schläuche nicht gewechselt. Lediglich der Säulenvordruck wurde manuell nachgeregelt, so daß sich die Retentionszeiten geringfügig veränderten. Die Ergebnisse der zweiten Serie, bei der 137 Extraktionen durchgeführt wurden, sind in Abbildung 36 dargestellt. Hier wurden alle Peakflächen von Pentafluor-anisol auf die erste Extraktion mit der neuen Faser bezogen.

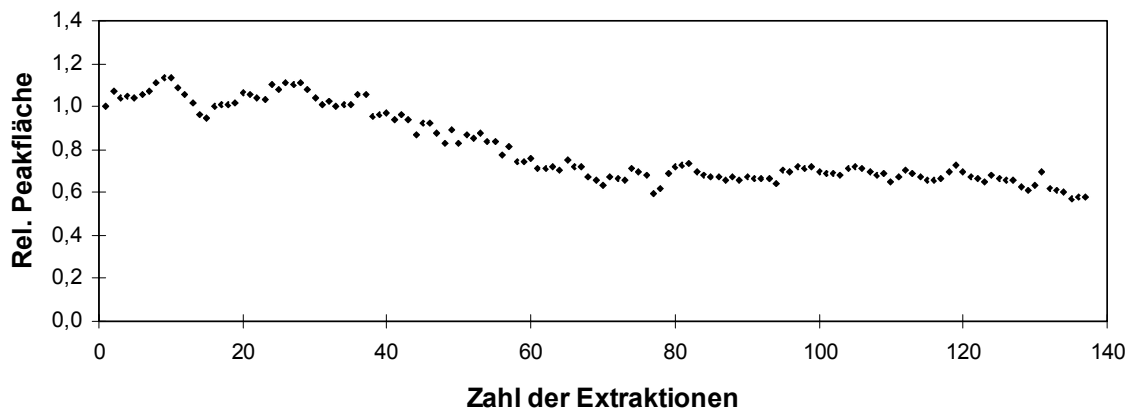


Abbildung 36: on-site Ergebnisse (Serie II: 137 Extraktionen, rel. Peakfläche Pentafluoranisol)

Auch hier zeigt sich ein Abfall der Extraktionsfähigkeit der PA-Faser, der ca. nach der 40. Extraktion einsetzt. Am Ende dieser Serie ist die Ausbeute des Standards um ca. 40% abgesunken. Der Grund hierfür könnte ein weißer Belag auf der Faser sein, der vermutlich durch Salzablagerungen zustande kam. Möglicherweise bleiben Spuren der wässrigen Probe an der Außenfläche der Faser hängen und verdampfen während der Injektion im heißen Injektor, wobei die Salze auf der Faser zurückbleiben. Diese Salzkruste verlangsamt die Diffusion der Analyten in die Faser, so daß innerhalb der konstanten Extraktionszeit weniger extrahiert wird. Der allmähliche Abfall unterstützt diese Vermutung.

Der Abfall um ca. 40% mag auf den ersten Blick hoch erscheinen und ist sicher nicht immer zu tolerieren. Im Hinblick auf die Anwendung als Warnsystem zur Überwachung einer Kläranlage ist dieser Abfall jedoch tolerierbar. Bei einer GC-Zykluszeit von 80 min lassen sich pro Tag 18 Analysen durchführen, so daß eine Faser eine Woche lang eingesetzt werden kann. Die Kosten pro Faser (ca. 140 DM, Stand 1998) fallen, umgelegt auf eine Analyse, kaum ins Gewicht. Je nach Anforderung kann die Faser früher gewechselt werden, was zu genaueren Ergebnissen, aber auch zu entsprechend höheren Analysenkosten führt. Bei Industriebetrieben mit Mischbecken großer Kapazität kann das Probenahmeintervall verlängert werden, so daß eine einzelne Faser über einen langen Zeitraum eingesetzt werden kann.

Besonders erfreulich ist die bis zum Ende hohe Präzision der Meßergebnisse. Ansteigende Konzentrationen sind daher sofort zu erkennen.

Das Potential des Analysensystems im Routineeinsatz, das sich hieraus ergibt, wird besonders deutlich, wenn man einzelne Peaks über einen längeren Zeitraum verfolgen möchte. Abbildung 37 soll dies demonstrieren. Die Chromatogramme, die ein kleines Retentionszeitenfenster zeigen, sind für sieben nacheinander analysierte Proben hintereinander gelegt worden. Man sieht, daß das Signal des internen Standards konstant bleibt und das Signal der Nachbarkomponente (Chlorbenzol) ein Maximum durchläuft. Das Werk führt überwiegend Batchreaktionen durch, so daß sich die Zusammensetzung des Abwassers häufig ändert. Man sieht deutlich, daß die für diesen Betrieb gewählte Zykluszeit von 80 min völlig ausreicht, um Veränderungen in der Konzentration der Inhaltsstoffe des Abwassers zu erkennen.

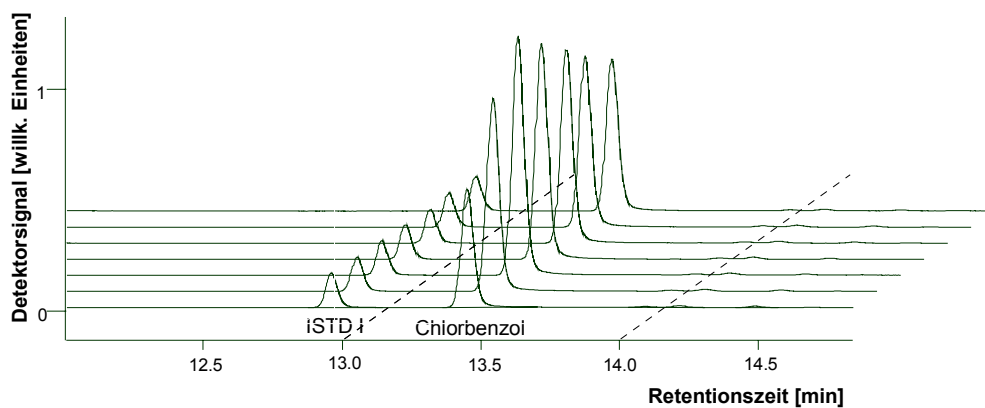


Abbildung 37: Monitoring von Chlorbenzol

5.6.5.3 Störungen und Lösungsansätze

Die Studie wurde im Sommer 1997 durchgeführt. Der Container war so gut isoliert, daß die Abwärme des Gaschromatographen den kleinen Innenraum stark aufheizte, so daß in der ersten Nacht ein Abbruch der automatisierten Analytik erfolgte, da die Anfangstemperatur des GC von 50°C nicht mehr erreicht wurde. Die Messungen wurden daher alle bei 55°C gestartet. Zusätzlich wurde ein

mobiles Klimagerät installiert, das die Temperatur auf ca. 25°C regelte. Die Extraktionszelle wurde auf 25°C temperiert, wie unter 5.4.2 beschrieben.

Während der drei Wochen setzte einmal der Füllstandssensor im Probenvorbereitungsgefäß aus, so daß die Programmsequenz der „Pump Control“-Software unterbrochen wurde. Dies lag an Ablagerungen an der Spitze der Metallstäbe, die zu einer Isolation führten, so daß bei Berührung der Stäbe mit der elektrisch leitenden Probe kein Signal zum Abschalten der Pumpe gegeben wurde. Das Abwasser lief über den Überlauf des Gefäßes ab, so daß kein Schaden auftrat. Das Problem war durch eine vorbeugende Wartung leicht zu lösen. Gelegentliches Abwischen der Stäbe, in diesem Fall einmal pro Woche, reichte völlig aus. Mit dieser Maßnahme trat das Problem nicht wieder auf. Eine vorbeugende Wartung empfiehlt sich generell bei einem späteren on-site Einsatz, da es in dieser ersten on-site Studie sowohl in den Glasgefäßen als auch in den Schläuchen zu Ablagerungen kam. Dies waren überwiegend Kalkablagerungen, da das Abwasser nach der mit Kalkmilch durchgeführten Neutralisation analysiert wurde. Das Reinigen der Gefäße war anschließend jedoch sehr leicht möglich. Spülen mit Salzsäure entfernte alle Ablagerungen. Die Schläuche wurden während der drei Testwochen nicht gewechselt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sich die Ablagerungen in den Schläuchen negativ auf die Analytik, z.B. durch Adsorptionseffekte, auswirken, so daß auch hier ein vorbeugender, regelmäßiger Ersatz günstig erscheint.

Erfreulich war, daß die Rühreigenschaften der verwendeten Magnetührer, insbesondere in der kleinvolumigen Extraktionszelle, durch die Ablagerungen nicht beeinträchtigt wurden.

Ein weiteres Problem zeigte sich während eines Stromausfalls im Werk. Die interne Steuerung des Autosamplers dreht bei Aktivierung der Analysenmethode zuerst das Probenkarussell, um die Positionen der eingesetzten Probenfläschchen zu erkennen. Bei der hier verwendeten Anordnung einer Extraktionszelle erfolgt die Injektion grundsätzlich in der gleichen Position, so daß diese Routine für das on-line System überflüssig ist. Sie läßt sich jedoch nicht über die Autosampler-Software abstellen, so daß die Extraktionszelle immer erst nach der Drehung des

Karussells eingesetzt werden kann. Durch den integrierten Rührer konnte die Position der Zelle erkannt werden. Ist die Methode einmal aktiviert, erfolgen keine weiteren Drehungen des Karussells.

Während des Stromausfalls kam es zu einer automatischen Reaktivierung der Methode, so daß das Karussell mit der festinstallierten Extraktionszelle gedreht wurde. Dabei wurden die Schläuche verdreht und gespannt, so daß die Zelle aus der Halterung gerissen wurde. Der Hersteller sollte diese Funktion des Autosamplers für den Einsatz im on-line SPME-GC-Analysensystem deaktivieren.

Eine weitere Störung kann sich durch den Parallelbetrieb der Probenvorbereitung und der GC-Analytik ergeben. Die Software wurde so programmiert, daß sie eigenständig, also unabhängig vom jeweils verwendeten GC-Gerät, eingesetzt werden kann. Bei einem späteren Einsatz sollte dieses Programm jedoch in das GC-Programm integriert werden, so daß der Autosampler erst dann startet, wenn die Probenvorbereitungssoftware ein entsprechendes Signal liefert. Fällt z.B. der Titrierprozessor aus, erhält die Probenvorbereitungssoftware kein Endesignal, die Sequenz wird unterbrochen, d.h. die vorbereitete Probe wird nicht mehr in die Extraktionszelle gefördert. Da die GC-Software bislang keine Rückmeldung erhält, führt sie die programmierte Sequenz weiter fort, so daß die gleiche Probe mehrfach extrahiert wird. Abbildung 38 soll dies demonstrieren. Es ist das relative Signal des internen Standards Pentafluoranilin dargestellt.

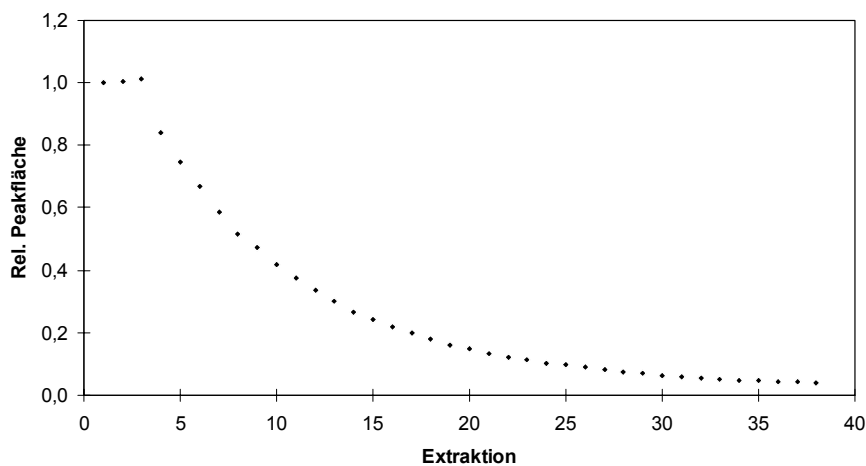


Abbildung 38: Abnahme der Extraktionsausbeute durch Mehrfachextraktion (Pentafluoranisol)

Die Abbildung zeigt einen exponentiellen Abfall der extrahierten Menge. Bei einer unendlichen Anzahl an Extraktionen würde eine erschöpfende Extraktion vorliegen. Die Zelle hat nur ein geringes Volumen (5,3 mL Flüssigkeit), so daß während der Extraktion die Konzentration in der Zelle signifikant verringert wird. Die Abbildung zeigt ebenfalls die hohe Präzision des Verfahrens und die Vorteile der Verwendung interner Standards als qualitätssichernde Maßnahme. Bereits die erste Extraktion nach Einsetzen des Fehlers zeigt einen Abfall der Extraktionsausbeute von fast 20%, der sofort erkannt werden kann und auf die Störung hinweist.

5.6.5.4 Untersuchung des Carryovers

Carryoverphänomene wurden während dieser on-site Meßserie nicht systematisch untersucht. Lediglich zwei Analysen sollten erste Anhaltspunkte liefern. Für die erste Messung wurde mit der Zweikanalschlauchpumpe 15 min lang Milli-Q-Wasser durch die Extraktionszelle geleitet. Das Ergebnis ist in Abbildung 39a) zu sehen. Das Chromatogramm der Blindprobe ist im gleichen Maßstab vor das Chromatogramm der direkt vorher analysierten Abwasserprobe gelegt. Das Carryover ist im Vergleich zu den in Kapitel 5.1.4 dargestellten Laboruntersuchungen, die sich auf das Carryover der SPME-Faser beziehen, erhöht (1-4% für die dargestellten Verbindungen). Die Messungen wurden durchgeführt, nachdem schon deutliche Ablagerungen in den Schläuchen und der Extraktionszelle sichtbar waren (Serie 1, 125. Extraktion). Die in der Abwasserprobe nachweisbaren Referenzverbindungen sind zugeordnet.

Abbildung 39b) zeigt das Ergebnis einer Messung aus der zweiten Meßserie (150. Extraktion). Abweichend von a) wurde hier ein 1-L-Meßkolben mit Milli-Q-Wasser mit dem Schlauch der Pumpe 1 verbunden, die sonst zur Förderung aus dem Probenahmegefäß eingesetzt wird. Das Wasser wurde wie eine reale Abwasserprobe behandelt und analysiert, wobei an den Einstellungen nichts verändert wurde. Das Analysengerät war vor dieser Messung bereits drei Wochen ohne Reinigung der Gefäße und Schlauchleitungen im Einsatz. Die hohen Carryover-Werte zwischen 6 und 13% sind vermutlich auf Adsorptionseffekte an den Ablagerungen in Schläuchen und Glasgefäßen zurückzuführen. In Abbildung

b) sind zusätzlich die Signale der internen Standards dargestellt. Im Vergleich zur Abwasserprobe sind die Signale der internen Standards im Milli-Q-Wasser reduziert (ISTD I um 15%, ISTD II um 19%). Das Verhältnis ISTD I / ISTD II ist mit 2,1 im Abwasser und 2,0 im Milli-Q-Wasser dagegen annähernd konstant (5% Abweichung), was die unter 5.6.2 gemachte Annahme bestätigt.

Weitere Studien zu diesem Thema sind jedoch erforderlich. Insbesondere kann es zu Problemen kommen, wenn sehr geringe Konzentrationen direkt nach sehr hohen Konzentrationen zu bestimmen sind. Bei der Überwachung von Industrieabwasser zum Schutz der biologischen Stufe und der Umwelt müssen in erster Linie ansteigende Konzentrationen erkannt und verfolgt werden. Die Fälle, in denen größere Konzentrationen nach kleineren Konzentrationen auftreten, sind daher am wichtigsten, so daß geringfügiges Carryover durchaus toleriert werden kann. Die Wartungsintervalle, die z.B. einen Wechsel der Schläuche vorsehen, sind den Gegebenheiten und der angestrebten Genauigkeit anzupassen.

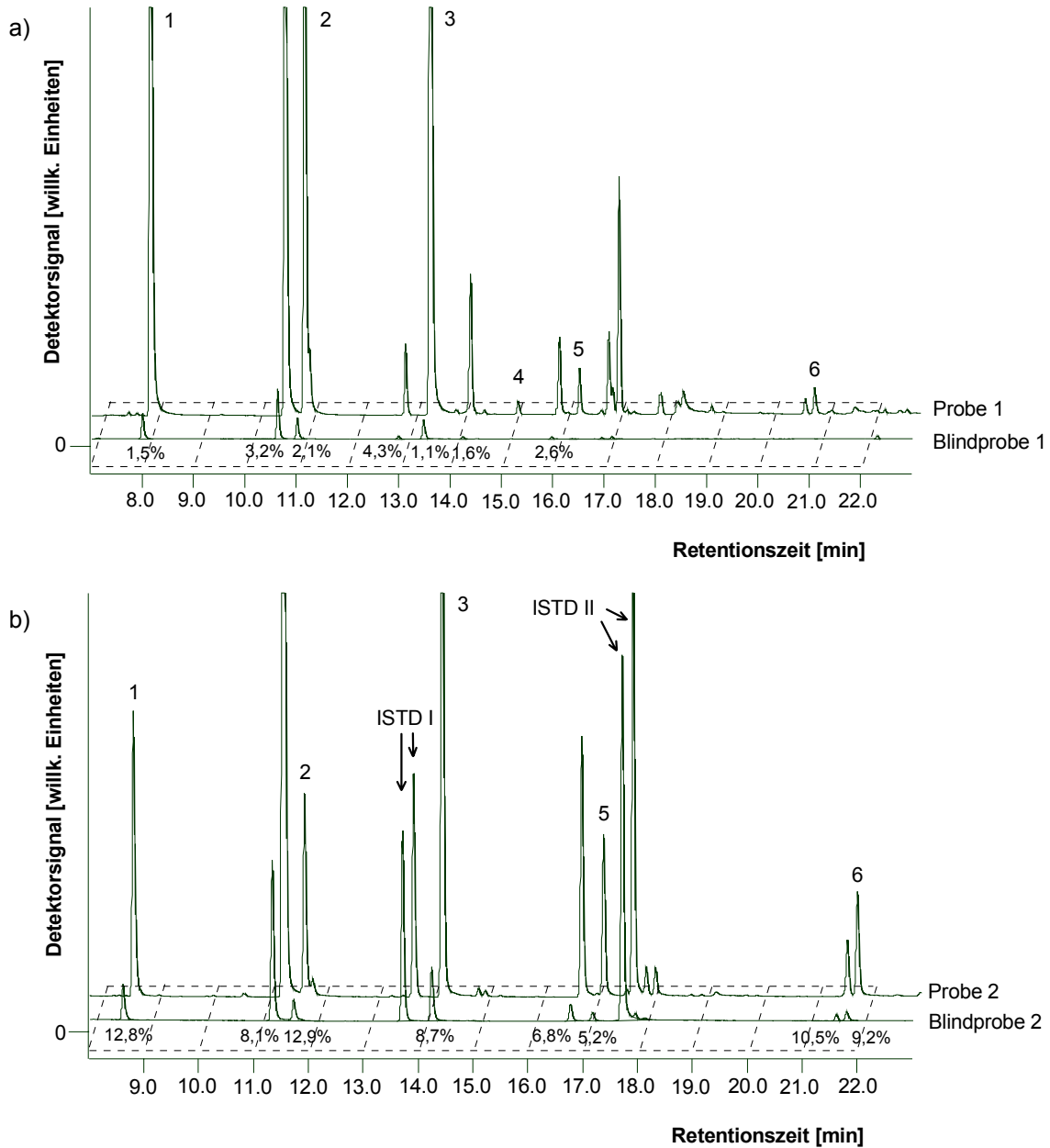


Abbildung 39: Carryoverbestimmung während der on-site Messungen

Peakzuordnung: Fluorbenzol (1), 2-Fluortoluol (2), Chlorbenzol (3), o-Xylol (4),
2-Bromthiophen (5), 4-Bromtoluol (6), Pentafluoranisol (ISTD I),
Pentafluoranilin (ISTD II)

(durch manuelle Justierung des Trägergasstromes zwischen Serie I und II sind die Retentionszeiten bei a) und b) leicht verschoben)

5.6.5.5 Quantifizierung einzelner Inhaltsstoffe

Die Quantifizierung der einzelnen Wasserinhaltsstoffe stand bei dieser ersten on-site Studie nicht im Vordergrund. Die Verbindungen der Abwasserprobe, die im Chromatogramm 39b) dargestellt sind, wurden durch eine externe Dreipunkt-

kalibration im Anschluß an die Messungen quantifiziert. Die Kalibrierlösungen der 24 Referenzverbindungen in Milli-Q-Wasser (0,5, 1, 5 ppm, je 1% Salzgehalt) wurden wie die Blindprobe aus einem 1-L-Meßkolben mit der Schlauchpumpe durch das Gefäß gefördert und analysiert. Hierzu wurde die Verbindung zum Faß unterbrochen. Die Bestätigung der Verbindungen erfolgte zusätzlich mit Hilfe der Retentionszeiten der zweiten Säule. Fünf der 24 Referenzverbindungen ließen sich in der Abwasserprobe nachweisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt. Aufgrund des quasi-kontinuierlichen Betriebes sind nachfolgende Proben nicht identisch. Daher wurde auf Mehrfachbestimmungen und die Angabe von Standardabweichungen verzichtet.

Tabelle 12: Analysenergebnisse einer Realprobe

Verbindung	Gehalt [ppm]
Fluorbenzol	7,5 ¹⁾
2-Fluortoluol	2,2
Chlorbenzol	7,1 ¹⁾
4-Bromtoluol	0,51
3-Bromchlorbenzol	<< 0,5

¹⁾: außerhalb der Kalibrierkurve

Die Ergebnisse belegen, daß die Konzentrationen der Abwasserinhaltsstoffe über einen sehr großen Bereich schwanken können.

5.6.5.6 Zusammenfassung

Der Analysenautomat erwies sich während des dreiwöchigen Tests an einer Abwasseraufbereitungsanlage als sehr robust und zuverlässig. Die technischen Komponenten funktionierten einwandfrei. Es zeigten sich nur geringe Störungen, die leicht behoben werden konnten.

Die Testphase hat gezeigt, daß das System für den beabsichtigten Zweck geeignet ist. Die Extraktionsausbeute läßt zwar im Verlauf der Messungen

allmählich nach; die Präzision bleibt aber auch nach mehr als 100 Extraktionen vergleichbar gut. Ähnliches gilt für die chromatographische Trennung. Auf eine vorbeugende Wartung, die sich während der ersten Testphase nur auf das Abwischen der Füllstandssensoren beschränkte, kann im späteren Routinebetrieb nicht verzichtet werden. In regelmäßigen Abständen sollten Septum, Insert und Schläuche gewechselt und die Glasgeräte gereinigt werden. Die Länge der Wartungsintervalle richtet sich nach dem Grad der Verschmutzung des Abwassers und muß dem jeweiligen Fall angepaßt werden. Optimal wäre ein Parallelbetrieb zweier Systeme, zwischen denen hin- und hergeschaltet werden kann, wenn Reinigungsarbeiten anfallen oder Störungen auftreten. Langfristig sollte das System mit einem Massenspektrometer gekoppelt werden, damit auch unbekannte Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden können.

Optimal war die Möglichkeit der Fernwartung. Das Analysensystem kann von jedem beliebigen PC, der mit einer speziellen Software und Modem ausgestattet ist, gesteuert werden. Mit Hilfe dieser Technik können die Analysendaten zur weiteren Auswertung an eine externe Stelle (z.B. ins Abwasserlabor) übertragen werden. Für einen späteren Routineeinsatz empfiehlt sich die Installation einer kleinen Digitalkamera, so daß man auch optisch den Zustand des Systems (z.B. Schlauchleitungen, Extraktionszelle usw.) überwachen kann. Bisher ist dies nur über das Signal des internen Standards möglich. Dies ist jedoch bereits sehr zuverlässig, da Störungen aufgrund der hohen Präzision sofort erkannt werden können.

5.7 Automatisierte Headspace-SPME polarer Lösemittel

Das in dieser Arbeit für die Analytik von organischen Wasserinhaltsstoffen entwickelte on-line SPME-GC-Analysensystem eignet sich besonders gut für die Headspace-SPME. Dies soll am Beispiel der Analytik von polaren Lösemitteln wie Ethanol, THF und 1,4-Dioxan gezeigt werden, um das Potential des Automaten auch für andere Applikationen zu demonstrieren. Die ausgewählten Verbindungen sind mit herkömmlichen Methoden wie z.B. der statischen Headspace-Analytik nicht mit der präsentierten Empfindlichkeit zu erfassen.

Parameter wie Extraktionstemperatur und Extraktionszeit wurden bei der hier präsentierten Analysenmethode nicht bis in alle Einzelheiten optimiert. Diese erste Studie zur vollautomatisierten Headspace-SPME soll lediglich die Möglichkeiten aufzeigen, die das Verfahren bietet. So werden die Vorteile hervorgehoben, die sich durch die Temperierbarkeit der Extraktionszelle ergeben. Außerdem wird darauf hingewiesen, daß sich durch eine automatisierte Zugabe von Salzlösungen eine Empfindlichkeitssteigerung erreichen läßt (Aussalzeffekt).

5.7.1 Methodenentwicklung

Im Vordergrund dieser Studie stand die Entwicklung einer Methode mit hoher Empfindlichkeit auch für sehr kleine Konzentrationen der Analyten. Aus diesem Grund wurde die Carboxen/PDMS-Faser ausgewählt, die aus einem PDMS-Grundkörper mit eingebetteten Carboxen-Partikeln besteht. Diese Partikel weisen Poren auf, in denen besonders kleinere Moleküle durch Adsorption festgehalten werden. Der Mechanismus der Adsorption steht bei diesem Fasertyp im Vordergrund und führt zu deutlich höheren Anreicherungsfaktoren im Vergleich zu den herkömmlichen Fasermaterialien wie PDMS und PA, die die Analyten absorbieren. Durch den Einsatz der Headspace-SPME-Technik mit einer 75 µm Carboxen/PDMS-Faser, die zu hohen Anreicherungen der Analyten führt [128,169,178], werden deutlich geringere Nachweisgrenzen erreicht als mit der traditionellen statischen Headspace-Technik.

Um eine Beurteilung des Gesamtverfahrens zu ermöglichen, wurden die gespikten Wasserproben von einer Schlauchpumpe in das 250-mL-Gefäß gepumpt und anschließend in das Extraktionsgefäß gefördert. Innerhalb von vier Minuten wurde das Gefäß mit der Zweikanalpumpe befüllt. Vor der Extraktion mit der Carboxen/PDMS-Faser (20 min) wurde noch weitere fünf Minuten bei abgestellter Pumpe gewartet, um eine konstante Konzentration der Analyten im Dampfraum zu erreichen. Diese Zeiten sind noch nicht optimiert, eine weitere Verbesserung der angegebenen Nachweisgrenzen erscheint daher möglich. Die instrumentellen Bedingungen sind im Anhang 4 zusammengefaßt.

5.7.2 Validierung

5.7.2.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision wurden wäßrige Lösungen mit einem Gehalt von 1 ppm jeder Verbindung in einem Meßkolben vorgelegt und automatisch analysiert. Dabei wurden an einem Tag sechs Wiederholmessungen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Präzision der automatisierten Headspace-SPME

Verbindung	%RSD (n=6, 1 ppm)
Ethanol	2,7
THF	0,5
1,4-Dioxan	0,3

5.7.2.2 Linearität

Bei der Bestimmung der Linearität wurden folgende Konzentrationen untersucht: 0,05; 0,1; 0,25; 1,0; 5,0 ppm.

Da die Carboxen/PDMS-Faser die Analyten adsorbiert und nicht absorbiert, wie z.B. die PDMS-Faser, könnte es insbesondere bei höheren Konzentrationen zu

einer Sättigung der Adsorptionsplätze kommen. Trägt man die Peakflächen gegen die Konzentration auf, so erhält man leicht gekrümmte Kurven.

Berechnet man die Responsefaktoren, indem man die erhaltenen Flächenwerte durch die Konzentration teilt, so wird dieser Effekt besonders deutlich. Während sich für Ethanol eine sehr gute Linearität zeigt, nehmen bei THF und Dioxan die Responsefaktoren ab einer Konzentration von 1 ppm deutlich ab, wie in Abb. 40 zu sehen ist. Bei den drei Verbindungen wurden alle Responsefaktoren auf den Wert für $c = 0,05$ ppm normiert. (Die Peakflächen für diese Meßserie waren im linearen Bereich des Meßgerätes).

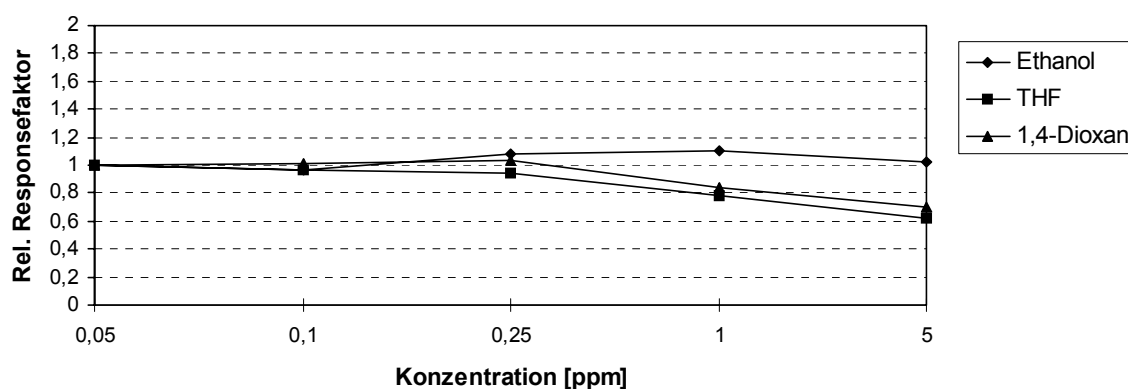


Abbildung 40: Relative Responsefaktoren von Ethanol, THF und 1,4-Dioxan bei verschiedenen Konzentrationen
(Abszisse nicht maßstabsgerecht)

5.7.2.3 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen wurden aus den Peakflächen der geringsten Konzentration abgeschätzt (0,05 ppm). Sie sind in Tabelle 14 dargestellt. Sie basieren auf der Extraktion gespikter Milli-Q-Wasserproben, die bei Raumtemperatur ohne Salzzusatz extrahiert wurden.

Tabelle 14: Nachweisgrenzen

Verbindung	NWG [ppb]
Ethanol	< 10
THF	< 5
1,4-Dioxan	< 1

5.7.3 Salz- und Temperatureffekt

Durch Zusatz von Salz oder Temperaturerhöhung ist eine Steigerung der Extraktionsausbeute möglich, wie in Abbildung 41 zu sehen ist. Durch geeignete Wahl dieser Parameter lassen sich die Nachweisgrenzen weiter verbessern.

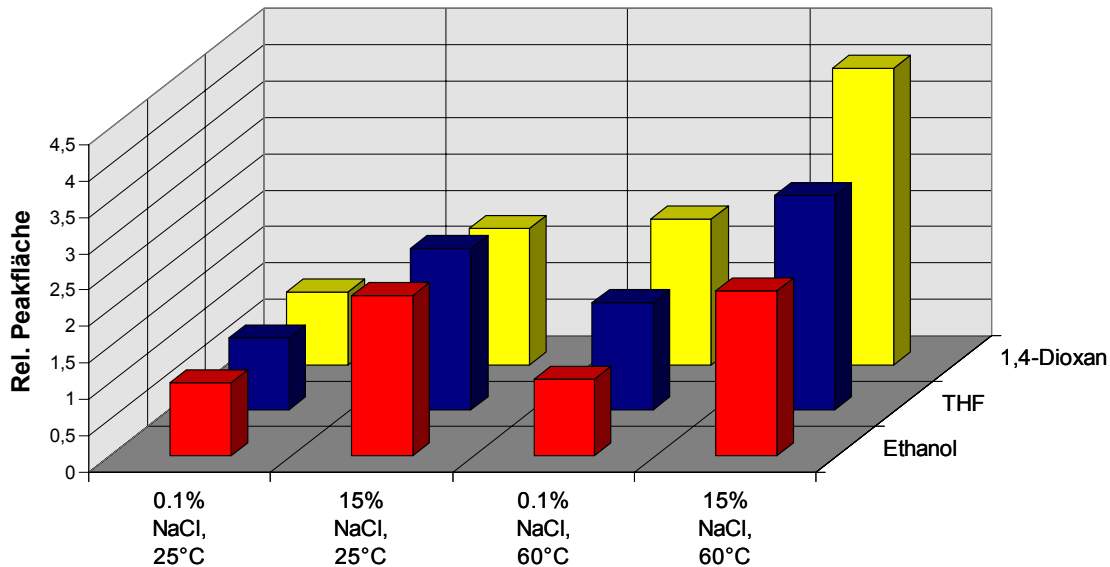


Abbildung 41: Effekt von Salzzusatz und Temperaturerhöhung auf die Extraktionsausbeute

5.7.4 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse demonstrieren die Vorteile des automatisierten Headspace-SPME-Verfahrens. Das im Analysenautomat eingesetzte, temperierbare Extraktionsgefäß, welches sich zuverlässig auf ein stets konstantes Probenvolumen befüllen lässt, eignet sich hervorragend für die faserschonende Headspace-Methode. Die Extraktion mittels SPME-Fasern, die nach einem Adsorptionsmechanismus extrahieren, erlaubt den Nachweis selbst leichtflüchtiger, polarer Analyten wie 1,4-Dioxan, THF und Ethanol in wässrigen Medien mit einer Empfindlichkeit, die mit herkömmlichen Methoden nicht möglich ist. Die ermittelten Nachweisgrenzen liegen im unteren ppb-Bereich.

6 Ausblick, weiterer Forschungsbedarf

Der entwickelte Prototyp hat sich nicht nur im Labor, sondern auch im on-site Betrieb bewährt. Dennoch sind weitere Verbesserungen notwendig. So sollte die „Pump Control“-Software in die Software zur Steuerung des GC-Gerätes integriert werden. Weitere Untersuchungen sind im Hinblick auf Adsorptionseffekte in den Schlauchmaterialien erforderlich. Ebenso sollte getestet werden, inwieweit es über den Dampfraum innerhalb des geschlossenen Probenvorbereitungsgefäßes zu Verlusten leichtflüchtiger Verbindungen kommt. Sollte dies der Fall sein, so könnten diese Effekte durch ein verbessertes Design mit kleinerem Dampfraum reduziert werden. Ein programmiertes Stoppen des Magnetrührers während des Füllvorgangs und während des Hinauspumpens der Probe in das Extraktionsgefäß könnte in diesem Zusammenhang vorteilhaft sein. Für einen sicheren Routineeinsatz sollte die interne Programmierung des verwendeten Autosamplers dahingehend verändert werden, daß bei Aktivierung einer Analysenmethode das Drehen des Probenkarussells unterbleibt.

Der Schritt der Titration sollte weiter verbessert werden. Hier wäre es sinnvoll, daß das verbrauchte Volumen an Natronlauge bei der Berechnung automatisch berücksichtigt wird. Im Zusammenhang mit der Titration sollte außerdem eine Lösung gefunden werden, um die bei Anwesenheit von Metallsalzen häufig kolloidal ausfallenden Hydroxide zu entfernen. Eventuell reicht hier schon die Wahl eines etwas geringeren pH-Wertes, z.B. pH 8, um die beobachteten Probleme zu reduzieren. Eine Ausfällung der Hydroxide mit speziellen Fällungsreagenzien wäre ebenfalls denkbar.

Zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen wie z.B. die Auslösung eines Alarms bei Undichtigkeiten oder aufgebrauchten Reagenzien und die Integration von zusätzlichen Spülschritten für Schläuche und Gefäße könnten das System weiter verbessern.

Zur abschließenden Beurteilung des automatisierten SPME-GC-Systems sind weitere umfangreiche Tests sowohl im Labor als auch on-site an einer industriellen Kläranlage erforderlich. Hierbei sollten Studien zur Zuverlässigkeit im Dauerbetrieb im Vordergrund stehen. Es ist weiterhin notwendig, die Langzeitstabilität der Faser bei wechselnden Abwasserfrachten genauer zu untersuchen.

Hierbei ist es wichtig, die Quantifizierung mit Hilfe interner Standards durch andere Analysenverfahren begleitend zu überprüfen.

Langfristig sollte das System mit einem Massenspektrometer gekoppelt werden, um auch unbekannte Verbindungen identifizieren zu können. Während einerseits eine Anwendung als Alarmsystem zum rechtzeitigen Erkennen von Grenzwertüberschreitungen einzelner Verbindungen in Frage kommt, ist der Einsatz des Systems zur retrospektiven Identifizierung von Einleitungen ebenfalls sinnvoll. Die während des quasi-kontinuierlichen Betriebes erhaltenen Analysendaten sind auf modernen Speichermedien kostengünstig zu archivieren und damit für lange Zeit verfügbar. Eine nachträgliche Interpretation der Daten zur Aufklärung von Störungen, die Stunden, Tage oder Wochen zurückliegen, ist auf diese Weise sehr gut möglich. So können z.B. unbekannte Verbindungen auch zu einem späteren Zeitpunkt noch anhand der aufgenommenen Massenspektren identifiziert werden. Unerlaubte Einleitungen einzelner Produktionsbetriebe größerer Chemiefirmen, die häufig zu Betriebsstörungen der Abwasseraufbereitungsanlage führen, können durch Zuordnung einzelner Verbindungen zu bestimmten Produktionsprozessen identifiziert werden.

Optimal wäre ein paralleler Betrieb zweier SPME-GC/MS-Systeme. Er würde die quasi-kontinuierliche Überwachung des Abwassers während notwendiger Wartungsarbeiten und möglicher Störungen eines der Monitoringsysteme gewährleisten.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Anwendung des Analysengerätes für die Analytik industrieller Abwässer. Weitere Einsatzgebiete im Bereich der Wasseranalytik sind jedoch denkbar. So besteht z.B. ein öffentliches Interesse, die Wasserqualität großer Flüsse und anderer Frischwasserquellen detailliert zu überwachen. Hierzu reicht es nicht aus, gelegentlich Stichproben im Labor zu analysieren. Für umfassende Informationen sind vielmehr automatisierte on-line Monitoringsysteme erforderlich, die direkt vor Ort quasi-kontinuierlich Analysen durchführen und die Daten an eine zentrale Stelle senden, wo alle Informationen des Meßstellennetzes zusammenfließen und entsprechende Entscheidungen

getroffen werden können. Auf diese Weise können sowohl potentielle Verunreinigungen als auch langfristige Trends der Wasserqualität erkannt werden.

Durch die einfache Wahl der Probenahmetechnik (direkte SPME, Headspace-SPME) eröffnen sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten.

Erste Laborversuche zur Analytik polarer, leichtflüchtiger Lösemittel (Ethanol, Dioxan, THF) mit Hilfe neuer Fasermaterialien und der automatisierten Headspace-SPME-Technik zeigten, daß das SPME-GC-System für diese Anwendung sehr gut geeignet ist. Die Wartungsintervalle und Faserstabilitäten sind bei Einsatz der Headspace-SPME-Technik ungleich höher, was die Betriebskosten weiter reduziert. Die automatisierte Headspace-SPME-Technik erschließt weitere interessante Anwendungen im Bereich der Prozeßanalytik. So ist z.B. ein Einsatz in der Prozeßkontrolle der Lebensmittelindustrie (z.B. im Getränkesektor) oder der Polymerindustrie (Nachweis von Monomeren im Abwasser) denkbar. Das System könnte ohne große Modifikationen auch zur Gasanalytik eingesetzt werden, indem ein kontinuierlicher Gasstrom durch die Extraktionszelle geleitet wird. Eine weitere interessante Anwendung ergibt sich durch das der Extraktion vorgeschaltete Probenvorbereitungsgefäß. Dieses läßt sich als Reaktionsgefäß nutzen, so daß auf einfache Weise eine automatisierte Derivatisierung einzelner Analyten durchgeführt werden kann, um die Extraktion oder die Nachweisempfindlichkeit zu verbessern (z.B. Überführung in Halogen-derivate und Nachweis mittels GC-ECD).

7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Validierung eines vollautomatisierten Monitoringsystems, das organische Wasserinhaltsstoffe mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion-Gaschromatographie quasi-kontinuierlich analysiert.

Zunächst wurde eine manuelle SPME-Methode zur Extraktion und Bestimmung organischer Inhaltsstoffe in industriellem Abwasser entwickelt und validiert. 24 Verbindungen, die häufig im Abwasser eines norddeutschen Chemiebetriebes vorkommen, wurden als Referenzverbindungen ausgewählt. Die Ergebnisse zeigen, daß die SPME-GC-Methode für die Bestimmung der ausgewählten Verbindungen geeignet ist. Die Methode ist über einen Bereich von bis zu vier Größenordnungen linear. Die Präzision beträgt unter optimierten GC-Bedingungen bei 22 der 24 ausgewählten Referenzverbindungen zwischen 1 bis 4% RSD. Diese Werte sind vor dem Hintergrund zu bewerten, daß sie sich nicht nur auf die GC-Analytik beziehen, sondern auch die Extraktion und Anreicherung der Analyten in der SPME-Faser mit einschließen. Die Nachweisgrenzen liegen weit unter den Anforderungen in der Abwasseranalytik.

Alle wichtigen Parameter, die die Extraktion der Analyten mittels SPME beeinflussen, wurden intensiv untersucht. Hierzu zählen Temperatur, Agitation, pH-Wert, Methanol- und Salzgehalt sowie der Effekt von Überschußkomponenten auf die Extraktion von Verbindungen, die nur in geringer Konzentration vorliegen. Da die Extraktion weit vor der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Polymermaterial der Faser und Matrix abgebrochen wird, spielen kinetische Effekte eine große Rolle. Eine geringe Temperatursteigerung von 20 auf 26°C führt z.B. bei einigen Verbindungen zu einer Steigerung der Extraktionsausbeute um bis zu 30%. Durch effizientes Rühren der Probe läßt sich ebenfalls eine deutliche Steigerung erreichen. Diese Effekte müssen daher berücksichtigt werden. Sie lassen sich jedoch technisch mit relativ einfachen Mitteln kontrollieren und konstant halten. Die Untersuchung der Matrixeffekte ergab, daß der pH-Wert die Extraktion der sauren Verbindungen sehr stark beeinflußt. So werden einige Phenole bei pH 10 kaum noch extrahiert. Hier muß der Extraktion je nach zu untersuchender Stoffklasse auf jeden Fall eine Justierung des pH-Wertes, z.B.

durch eine Endpunkttitration, vorausgehen. Salzeffekte sind ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Eine Erhöhung des Salzgehaltes von z.B. 0 auf 3% führt in der Regel zu einer Steigerung der Ausbeute um ca. 15%. Methanolgehalte von bis zu 2 Vol%, wie sie in industriellem Abwasser angetroffen werden können, führen dagegen kaum zu abnehmenden Extraktionsausbeuten. Erfreulich war das Ergebnis, daß Verbindungen mit bis zu 1000-fach erhöhter Konzentration keinen signifikanten Einfluß auf die Extraktion von Spurenkomponenten besitzen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendbarkeit dieser Methode zur Analytik von Industrieabwasser. Die Untersuchungen der Matrixeffekte haben gezeigt, daß der Salzgehalt, pH-Wert und Methanolgehalt in etwa bekannt sein müssen, insbesondere dann, wenn eine exakte Quantifizierung der Analyten durch externe oder interne Kalibration angestrebt wird.

Basierend auf den Ergebnissen der manuellen SPME wurde ein Analysensystem entwickelt, bei dem sämtliche Schritte - von der Probenahme und Probenvorbereitung bis hin zur chromatographischen Analyse - vollständig automatisiert sind. Ein der Extraktion und Analytik vorgeschaltetes System aus mehreren Pumpen, einer Titrier- und Dosiereinheit und einem Glasgefäß mit integriertem Magnetrührer und automatischer Füllstandsregelung dient der Probenahme und Probenvorbereitung, an die sich die automatisierte Festphasenmikroextraktion anschließt. Diese wird in einer neuen Extraktionszelle durchgeführt. Bei der Entwicklung dieser Zelle wurden die speziellen Anforderungen der Festphasenmikroextraktion berücksichtigt. So besitzt die Zelle einen integrierten Magnetrührer, der die Gleichgewichtseinstellung der Analyten zwischen Matrix und Polymermaterial der SPME-Faser beschleunigt. Ein einfaches Verfahren erlaubt die Einstellung eines konstanten Flüssigkeitspegels in der Extraktionszelle. Die Füllhöhe ist variabel justierbar, so daß sich die Zelle sowohl für die direkte SPME als auch für die Headspace-SPME-Technik einsetzen läßt. Ein integrierter Heizmantel erlaubt die Temperierung der Zelle, so daß einerseits während der Extraktion konstante Bedingungen eingehalten werden können, andererseits ein Erwärmen der Probe möglich ist. Dies ist wichtig bei der Headspace-SPME-Technik, da bei erhöhter Temperatur das Gleichgewicht zwischen Flüssigphase und Dampfphase zugunsten der Dampfphase verschoben wird und die Analyten schneller von der Flüssigphase in den Dampfraum übergehen.

Als weiterer Vorteil ist hervorzuheben, daß Methoden, die für die manuelle SPME entwickelt wurden, direkt auf das automatisierte System übertragen werden können. Dies wird den Routineeinsatz erleichtern, da bereits viele manuelle SPME-Methoden für die Analytik verschiedenster Substanzklassen in Wasser publiziert wurden.

Das SPME-GC-Analysensystem eignet sich zur Bestimmung organischer Wasserinhaltsstoffe, die mit der Gaschromatographie analysiert werden können. Die Verwendung eines Doppelsäulengerätes mit zwei Flammenionisationsdetektoren ermöglicht eine zuverlässige, qualitative und quantitative Analyse bekannter Verbindungen. Zur Quantifizierung der Verbindungen als auch zur Überwachung des Gesamtsystems empfiehlt sich der Einsatz interner Standards. Dies hat deutliche Vorteile gegenüber einer externen Kalibration.

Alle Verfahrensschritte des Analysenautomaten sind softwaregesteuert. Darüber hinaus kann das Analysensystem von jedem beliebigen PC ferngesteuert werden. Hierzu sind eine Modemverbindung und ein Zusatzprogramm erforderlich. Analysendaten können auf diese Weise sehr einfach on-line zur Auswertung ins Labor übertragen werden. Die Integration eines Alarmsystems ist möglich.

Der im Labor und vor Ort an einer Kläranlage getestete Prototyp des automatisierten on-line Systems erwies sich als sehr robust. Ein mit dotierten Wasserproben durchgeführter Test mit 16 automatisierten Wiederholmessungen ergab für 22 der 24 Referenzverbindungen eine Präzision im Bereich 1 bis 5% RSD. Lediglich zwei Verbindungen zeigten mit 6,6% und 7,1% eine geringfügig schlechtere Präzision. Die Werte entsprechen den Ergebnissen der manuellen Extraktion, ein Zeichen, daß die Präzision des Analysenverfahrens von der SPME bestimmt wird. Die realen Abwasserproben ließen sich ebenfalls mit hoher Präzision analysieren. So konnten mit einer Faser 53 Extraktionen/Desorptionen ohne signifikante Reduktion der Extraktionseffizienz durchgeführt werden. Die Gesamtpräzision, die anhand einer Markerverbindung ermittelt wurde, betrug 3,4%. Die technischen Komponenten wie Probenvorbereitungs- und Extraktionseinheit funktionierten auch im on-site Betrieb sehr zuverlässig. Kleinere Störungen während der ersten Meßserie an einer Kläranlage ließen sich schnell beheben

und dauerhaft abstellen. Hierzu zählte z.B. der Abbruch der Probenvorbereitungssequenz durch verschmutzte Metallstäbe des Füllstandssensors. Die Präzision des Verfahrens bleibt selbst nach weit mehr als 100 Extraktionen mit einer Faser aus realem Abwasser vergleichbar mit den Werten für dotierte Milli-Q-Wasserproben. Die Bestimmung der Präzision während einzelner Abschnitte einer ersten on-site Meßserie, bei der über 300 reale Abwasserproben quasi-kontinuierlich extrahiert wurden, ergab RSD-Werte im Bereich 1,5 bis 4,6%. Selbst der am Ende der Serie ermittelte Wert von 2,6% war zufriedenstellend. Allerdings ist ein allmählicher Abfall der Extraktionsausbeute bei realen Abwasserproben zu beobachten, der je nach Matrix unterschiedlich stark ausfällt. Bei Verwendung interner Standards kann hierfür eine Korrektur durchgeführt werden, wodurch die quantitativen Analyseergebnisse verbessert werden können. Das SPME-GC-Verfahren zeichnet sich durch lange Wartungsintervalle aus, die lediglich begrenzt werden durch die Volumina der Reagenz- und Hilfslösungen und die Lebensdauer der SPME-Faser. Ein unbeaufsichtigter Betrieb bis zu einer Woche ist ohne weiteres möglich. Vorbeugende Wartungsmaßnahmen wie Septum-, Insert- und Schlauchwechsel, das Reinigen der Metallstäbe des Füllstandssensors und der Glasgefäße sind jedoch notwendig.

Durch den on-site Betrieb des Analysenautomaten ist die Zeit zwischen Probenahme und Analyse auf ein Minimum reduziert. Es entfällt der zeitaufwendige Transport der Proben zum Analysengerät, der darüber hinaus häufig zu Verlusten leichtflüchtiger und instabiler Verbindungen führt. Die Automation des Verfahrens reduziert das Probenahmeintervall im Vergleich zur manuellen Laboranalytik von mehreren Stunden auf ca. eine Stunde. Während eine extrahierte Probe mit dem GC analysiert wird, kann die nächste Probe bereits angereichert werden. Ein Ergebnis liegt dann nach ca. 1,5 h vor, die „Reaktionszeit“ wird also stark reduziert. Wird das on-line SPME-GC-Gerät z.B. als quasi-kontinuierlich arbeitendes Warnsystem an einer industriellen Abwasseraufbereitungsanlage betrieben, so können im Falle einer Störung rechtzeitig entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Mögliche Kosten für das Regenerieren der biologischen Stufe im Falle einer Störung werden durch die Möglichkeit eines schnellen Eingriffes stark reduziert oder ganz vermieden.

Der Betrieb des SPME-GC-Gerätes ist kostengünstig, da durch die vollständige Automation der Personalaufwand gering ist. Qualifizierte Mitarbeiter werden von Routineaufgaben befreit. Zusätzlich zu den Betriebskosten des Gaschromatographen fallen nur geringe Kosten für Verbrauchsmaterial an, da eine einzelne SPME-Faser je nach Matrix und Probenahmetechnik über hundertmal eingesetzt werden kann. Die Kosten für Titrierreagenzien und kleine Mengen interner Standards sind ebenfalls gering.

Die Entwicklung des Analysenautomaten auf Basis der lösemittelfreien SPME-Technik bringt wesentliche Vorteile gegenüber automatisierten SPE-GC-Geräten. So eignet sich das Verfahren auch für die Analyse leichtflüchtiger Verbindungen, da Aufkonzentrierungsschritte und Trocknungsschritte, bei denen diese Verbindungen verloren gehen können, nicht erforderlich sind.

Das Analysengerät wurde erfolgreich zur Analyse von Industrieabwasser eingesetzt. Es eignet sich damit ebenso zur Überwachung weniger komplexer Matrices wie Oberflächen-, Grund- oder Trinkwasser.

Das automatisierte System im Headspace-SPME-Modus wurde darüber hinaus eingesetzt, um leichtflüchtige, polare Verbindungen zu quantifizieren. Die erhaltenen Daten, insbesondere für die Präzision, belegen die Zuverlässigkeit des vollautomatisierten on-line Systems. Durch die Anwendung der Headspace-Technik kommt die Faser nicht in Kontakt mit möglicherweise aggressiven Medien, so daß eine einzelne Faser im Vergleich zur direkten SPME noch länger verwendet werden kann. Durch weitere Optimierung der Extraktionsbedingungen, Zugabe von Salz oder Temperaturerhöhung, lassen sich die erhaltenen Nachweisgrenzen noch verbessern.

Die Entwicklung des SPME-GC-Analysensystems folgt dem Trend der zunehmenden Automation in der Analytik. Die Zukunft wird zeigen, ob sich der neue Analysenautomat gegen alternative Verfahren durchsetzen kann.

-
- [1] „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“. Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Band I-V, 42. Lieferung (1998) Wiley-VCH, Weinheim
- [2] V. Neitzel, U. Iske „Abwasser. Technik und Kontrolle“ 1998, Wiley-VCH, Weinheim.
- [3] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) vom 30.9.1986 (BGB1.I, S. 1529), zuletzt geändert durch Artikel 4 des 6. Gesetzes zur Änderung des WHG vom 11.11.1996 (BGB1.I, S.1690)
- [4] D. Puig, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.*, 1996, 15, 8, 362-375.
- [5] V. S. Ong, R. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 1259-1266.
- [6] E. C. Goosens, D. De Jong, G. J. De Jong, U. A. T. Brinkman, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1997, 20, 6, 325-332.
- [7] M. A. Jeannot, F. F. Cantwell, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 13, 2236-2240.
- [8] P. H. T. Tang, J. S. Ho, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1994, 17, 509-518.
- [9] Vorabdruck neuer „Deutscher Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung“, *Vom Wasser*, 1997, 89, Wiley-VCH, Weinheim.
- [10] H. G. J. Mol, M. Althuisen, H. G. Janssen, C. A. Cramers, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1996, 19, 69-79.
- [11] S. Müller, J. Efer, W. Engewald, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357, 558-560.
- [12] E. Pellizzari, B. Demian, K. Krost, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 793-798.
- [13] T. L. Chester, J. D. Pinkston, D. E. Raynie, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 12, 487R-514R.
- [14] H. Bagheri, E. R. Brouwer, R. T. Ghijzen, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 1993, 647, 121.
- [15] H. G. J. Mol, H. G. Janssen, C. A. Cramers, J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 1995, 703, 277-307.
- [16] W. Pipkin, P. van Hout, *Anal. Chem. News and Features*, 1997, 1, 21 A - 25 A.
- [17] U. A. T. Brinkman, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 2, 79A-84A.
- [18] S. Lacorte, D. Barceló, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 296, 223-234.
- [19] S. Öllers, M. Van Lieshout, H. G. Janssen, C. A. Cramers, *LC-GC*, 1997, 7, 435-439.
- [20] A. J. H. Louter, C. A. Van Beekvelt, P. Cid Montanes, J. Slobodnik, J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 1996, 725, 67-83.
- [21] E. C. Goosens, D. De Jong, G. J. De Jong, U. A. T. Brinkman, *Chromatographia*, 1998, 47, 5-6, 313-345.

-
- [22] R. P. Belardi, J. Pawliszyn, *Water Pollut. Res. J. Can.*, 1989, 24, 179-191.
- [23] J. Pawliszyn „Solid Phase Microextraction: Theory and Practice” 1997, Wiley-VCH, New York.
- [24] Z. Zhang, M. J. Yang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 17, 844A-853A.
- [25] J. A. Chen, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 15, 2530-2533.
- [26] A. A. Boyd-Boland, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 9, 1521-1529.
- [27] C. Grote, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 4, 587-596.
- [28] J. R. Berg, *American Laboratory*, 1993, 11, 18-24.
- [29] Z. Y. Zhang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 14, 1843-1852.
- [30] Z. Zhang, J. Pawliszyn, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1993, 16, 12, 689-692.
- [31] K. Denbigh „The principles of Chemical Equilibrium” 1971, Cambridge University Press, New York.
- [32] D. Louch, S. Motlagh, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 10, 1187-1199.
- [33] T. Górecki, J. Pawliszyn, *Analyst*, 1997, 122, 1079-1086.
- [34] S. Motlagh, J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta*, 1993, 284, 2, 265-273.
- [35] Z. Penton, H. Geppert, V. Betz, *GIT Spez. Chromatogr.*, 1996, 2, 112-114.
- [36] R. Eisert, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1997, 776, 2, 293-303.
- [37] H. Geppert, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 18, 3981-3982.
- [38] B. D. Page, G. Lacroix, *J. Chromatogr. A*, 1997, 757, 1-2, 173-182.
- [39] J. Ai, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 16, 3260-3266.
- [40] R. Eisert, K. Levsen, *J. Chromatogr. A*, 1996, 737, 1, 59-65.
- [41] M. Chai, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 3, 693-701.
- [42] P. A. Martos, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 2, 206-215.
- [43] S. Velikonja Bolta, L. Zupancic-Kralj, J. Marsel, *Chromatographia*, 1998, 48, 1/2, 95-100.
- [44] P. A. Martos, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 11, 2311-2320.
- [45] B. MacGillivray, J. Pawliszyn, P. Fowle, C. Sagara, *J. Chromatogr. Sci.*, 1994, 32, 8, 317-322.
- [46] J. Ai, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 22, 4822-4826.
- [47] Z. Zhang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 1, 34-43.
- [48] B. Schäfer, P. Hennig, W. Engewald, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1995, 18, 9, 587-592.

-
- [49] C. Struppe, B. Schäfer, W. Engewald, *Chromatographia*, 1997, 45, Suppl S, 138-144.
- [50] T. Kumazawa, X. P. Lee, M. C. Tsai, H. Seno, A. Ishii, K. Sato, *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, 1995, 13, 1, 25-30.
- [51] N. Nagasawa, M. Yashiki, Y. Iwasaki, K. Hara, T. Kojima, *Forensic Sci. Int.*, 1996, 78, 95-102.
- [52] E. Schimming, K. Levsen, C. Köhme, W. Schürmann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, 363, 88-91.
- [53] B. D. Page, G. Lacroix, *J. Chromatogr. A*, 1993, 648, 1, 199-211.
- [54] X. G. Yang, T. Peppard, *J. Agric. Food Chem.*, 1994, 42, 9, 1925-1930.
- [55] A. J. Matich, D. D. Rowan, N. H. Banks, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 23, 4114-4118.
- [56] A. Steffen, J. Pawliszyn, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44, 8, 2187-2192.
- [57] H. W. Chin, R. A. Bernhard, M. Rosenberg, *J. Food Sci.*, 61, 6, 1118-1122.
- [58] D. Ulrich, S. Eunert, E. Hoberg, A. Rapp, *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.*, 1995, 91, 11, 349-351.
- [59] G. Vas, *Supelco Reporter*, 1996, 15, 5, 6-7.
- [60] G. Vas, L. Gál, J. Harangi, A. Dobó, K. Vékey, *J. Chromatogr. Sci.*, 1998, 36, 505-510.
- [61] S. Faulhaber, R. Shirey, *LaborPraxis*, 1998, 5, 39/55-57.
- [62] D. D. Garcia, S. Magnaghi, M. Reichenbacher, K. Danzer, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1996, 19, 5, 257-262.
- [63] E. M. Miller, J. D. Stuart, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 1, 23-27.
- [64] Á. Keszler, K. Héberger, M. Gude, *Chromatographia*, 1998, 48, 1/2, 127-132.
- [65] M. Guidotti, M. Vitali, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1998, 21, 12, 665-666.
- [66] D. D. C. Garcia, M. Reichenbacher, K. Danzer, C. Hurlbeck, C. Bartsch, K. H. Feller, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1997, 20, 12, 665-668.
- [67] D. D. L. C. Garcia, M. Reichenbacher, K. Danzer, C. Hurlbeck, C. Bartsch, K. H. Feller, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1998, 21, 7, 373-377.
- [68] D. D. Garcia, M. Reichenbacher, K. Danzer, C. Hurlbeck, C. Bartsch, K. H. Feller, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, 360, 7-8, 784-787.
- [69] L. K. Ng, M. Hupe, J. Harnois, D. Moccia, *J. Sci. Food Agric.*, 1996, 70, 3, 380-388.
- [70] F. Guo, T. Gorecki, D. Irish, J. Pawliszyn, *Anal. Commun.*, 1996, 33, 10, 361-364.
- [71] Z. Y. Zhang, J. Pörschmann, J. Pawliszyn, *Anal. Commun.*, 1996, 33, 7, 219-221.
- [72] T. J. Clark, J. E. Bunch, *J. Chromatogr. Sci.*, 1997, 35, 5, 209-212.

-
- [73] L. Pan, M. Adams, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 23, 4396-4403.
- [74] L. Pan, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 2, 196-205.
- [75] L. Pan, J. M. Chong, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1997, 773, 1-2, 249-260.
- [76] M. L. Bao, F. Pantani, O. Griffini, D. Burrini, D. Santianni, K. Barbieri, *J. Chromatogr. A*, 1998, 809, 1-2, 75-87.
- [77] P. Bartak, L. Cap, *J. Chromatogr. A*, 1997, 767, 1-2, 171-175.
- [78] K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 1, 160-167.
- [79] R. Eisert, K. Levsen, *GIT Fachz. Lab.*, 1996, 40, 6, 581-588.
- [80] P. Okeyo, S. M. Rentz, N. H. Snow, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1997, 20, 3, 171-173.
- [81] B. Szostek, J. H. Aldstadt, *J. Chromatogr. A*, 1998, 807, 2, 253-263.
- [82] Y. Cai, J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, 1995, 696, 1, 113-122.
- [83] T. Górecki, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 17, 3008-3014.
- [84] S. Tutschku, S. Mothes, R. Wennrich, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, 5-6, 587-591.
- [85] Y. Morcillo, Y. Cai, J. M. Bayona, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1995, 18, 12, 767-770.
- [86] M. Guidotti, M. Vitali, *Annali di Chimica*, 1997, 87, 7-8, 497-504.
- [87] K. Jinno, T. Muramatsu, Y. Saito, Y. Kiso, S. Magdic, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1996, 754, 1-2, 137-144.
- [88] R. Eisert, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 16, 3140-3147.
- [89] M. Möder, P. Popp, J. Pawliszyn, *J. Microcolumn Sep.*, 1998, 10, 2, 225-234.
- [90] A. L. Nguyen, J. H. T. Luong, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 9, 1726-1731.
- [91] S. Li, S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 6, 1217-1222.
- [92] Y. Hirata, J. Pawliszyn, *J. Microcolumn Sep.*, 1994, 6, 443-447.
- [93] A. Medvedovici, P. Sandra, F. David, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1997, 20, 11, 619-620.
- [94] R. Eisert, K. Levsen, G. Wunsch, *J. Chromatogr. A*, 1994, 683, 1, 175-183.
- [95] Y. Cai, S. Monsalud, K. G. Furton, R. Jaffe, R. D. Jones, *Appl. Organometal. Chem.*, 1998, 12, 8-9, 565-569.
- [96] L. Moens, T. De Smaele, R. Dams, P. Van Den Broeck, P. Sandra, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 8, 1604-1611.

-
- [97] B. Rosenkranz, J. Bettmer, W. Buscher, C. Breer, K. Cammann, *Appl. Organometal. Chem.*, 1997, 11, 9, 721-725.
- [98] D. L. Heglund, D. C. Tilotta, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 1212-1219.
- [99] B. L. Wittkamp, S. B. Hawthorne, D. C. Tilotta, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 6, 1197-1203.
- [100] B. L. Wittkamp, S. B. Hawthorne, D. C. Tilotta, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 6, 1204-1210.
- [101] B. L. Wittkamp, D. C. Tilotta, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 3, 600-605.
- [102] Supelco Katalog: Chromatographie-Produkte 1998
Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen, Deutschland
- [103] M. Möder, S. Schrader, U. Franck, P. Popp, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357, 3, 326-332.
- [104] S. Magdic, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1996, 723, 1, 111-122.
- [105] L. Müller, E. Fattore, E. Benfenati, *J. Chromatogr. A*, 1997, 791, 1-2, 221-230.
- [106] A. A. Boyd-Boland, S. Magdic, J. Pawliszyn, *Analyst*, 1996, 121, 7, 929-937.
- [107] J. Dewulf, H. Van Langenhove, M. Everaert, *J. Chromatogr. A*, 1997, 761, 1-2, 205-217.
- [108] R. Eisert, K. Levsen, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1995, 6, 11, 1119-1130.
- [109] C. L. Arthur, L. M. Killam, K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, J. R. Berg, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 17, 1960-1966.
- [110] R. Eisert, K. Levsen, G. Wünsch, *Vom Wasser*, 1996, 86, 1-17.
- [111] L. Urruty, M. Montury, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44, 12, 3871-3877.
- [112] P. Popp, S. Mothes, L. Brüggemann, *Vom Wasser*, 1995, 85, 229-240.
- [113] C. L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1990, 62, 19, 2145-2148.
- [114] K. K. Chee, M. K. Wong, H. K. Lee, *J. Microcolumn Sep.*, 1996, 8, 2, 131-136.
- [115] I. Valor, J. C. Molto, D. Apraiz, G. Font, *J. Chromatogr. A*, 1997, 767, 1-2, 195-203.
- [116] F. J. Santos, M. T. Galceran, D. Fraise, *J. Chromatogr. A*, 1996, 742, 1-2, 181-189.
- [117] J. Ritter, V. K. Stromquist, H. T. Mayfield, M. V. Henley, B. K. Lavine, *Microchem. J.*, 1996, 54, 1, 59-71.
- [118] K. J. James, M. A. Stack, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 358, 7-8, 833-837.
- [119] A. Wenner, M. Wortberg, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1998, 21, 12, 661-664.
- [120] P. A. Martos, A. Saraullo, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3, 402-408.

-
- [121] B. Schäfer, P. Hennig, W. Engewald,
J. High Resol. Chromatogr., 1997, 20, 4, 217-221.
- [122] A. Saraullo, P. A. Martos, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 11, 1992-1998.
- [123] R. J. Bartelt, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3, 364-372.
- [124] T. Gorecki, R. Mindrup, J. Pawliszyn, *Analyst*, 1996, 121, 10, 1381-1386.
- [125] T. Nilsson, R. Ferrari, S. Facchetti, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 356, 2-3, 113-123.
- [126] R. Ferrari, T. Nilsson, R. Arena, P. Arlati, G. Bartolucci, R. Basla, F. Cioni, G. Del Carlo, P. Dellavedova, E. Fattore, M. Fungi, C. Grote, S. Guidotti, S. Morgillo, L. Müller, L. Volante, *J. Chromatogr. A*, 1998, 795, 371-376.
- [127] I. Valor, C. Cortada, J. C. Molto, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1996, 19, 8, 472-474.
- [128] V. Betz, R. Vormstein, L. Plaggenborg, *LaborPraxis*, 1997, 7/8, 34-35.
- [129] L. P. Sarna, G. R. B. Webster, M. R. Friesen Fischer, R. Sri Ranjan,
J. Chromatogr., 1994, 677, 1, 201-205.
- [130] S. P. Thomas, R. S. Ranjan, G. R. B. Webster, L. P. Sarna,
Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 1521-1526.
- [131] D. Djozan, Y. Assadi, *Chromatographia*, 1997, 45, Suppl S, 183-189.
- [132] C. L. Arthur, L. M. ., M. S. Killam, L. Megan, D. W. Potter, J. Pawliszyn,
Environ. Sci. Technol., 1992, 26, 5, 979-983.
- [133] D. W. Potter, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr.*, 1992, 625, 2, 247-255.
- [134] S. D. Huang, C. P. Cheng, Y. H. Sung, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 343, 1-2, 101-108.
- [135] P. Popp, A. Paschke, U. Schroeter, G. Oppermann,
Chem. Anal., 1995, 40, 6, 897-904.
- [136] D. W. Potter, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2, 298-305.
- [137] Y. Yang, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A*, 1998, 800, 2, 257-266.
- [138] K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 13, 2844-2848.
- [139] A. A. Boyd-Boland, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1995, 704, 1, 163-172.
- [140] M. R. Lee, R. J. Lee, Y. W. Lin, C. M. Chen, B. H. Hwang,
Anal. Chem., 1998, 70, 9, 1963-1968.
- [141] I. J. Barnabas, J. R. Dean, I. A. Fowles, S. P. Owen,
J. Chromatogr. A, 1995, 705, 2, 305-312.
- [142] K. N. Graham, L. P. Sarna, G. R. B. Webster, J. D. Gaynor, H. Y. F. Ng,
J. Chromatogr. A, 1996, 725, 1, 129-136.
- [143] S. Magdic, A. Boyd-Boland, K. Jinno, J. Pawliszyn,
J. Chromatogr. A, 1996, 736, 1-2, 219-228.

-
- [144] R. Eisert, K. Levsen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351, 6, 555-562.
- [145] J. Beltran, F. J. Lopez, O. Cepria, F. Hernandez, *J. Chromatogr.*, 1998, 808, 1-2, 257-263.
- [146] C. Miege, J. Dugay, *Analisis*, 1998, 26, 6, M 137-M 143.
- [147] G. P. Jackson, A. R. J. Andrews, *Analyst*, 1998, 123, 5, 1085-1090.
- [148] C. Aguilar, S. Penalver, E. Pocerull, F. Borrull, R. M. Marce, *J. Chromatogr. A*, 1998, 795, 1, 105-115.
- [149] J. Dugay, C. Miege, M. C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1998, 795, 1, 27-42.
- [150] V. Lopezavila, R. Young, W. F. Beckert, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1997, 20, 9, 487-492.
- [151] P. Popp, A. Kauert, K. Kalbitz, *GIT Fachz. Lab.*, 1995, 39, 4, 325-326, 328-329, 331.
- [152] R. Eisert, K. Levsen, *GIT Fachz. Lab*, 1995, 39, 1, 25-32.
- [153] W. Bechmann, P. Volkmer, *GIT Fachz. Lab*, 1995, 39, 12, 1129-1133.
- [154] T. K. Choudhury, K. O. Gerhardt, T. P. Mawhinney, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 3259-3265.
- [155] M. T. Sng, F. K. Lee, H. A. Lakso, *J. Chromatogr. A*, 1997, 759, 1-2, 225-230.
- [156] M. T. Almeida, P. M. A. R. Conceicao, M. F. Alpendurada, *Analisis*, 1997, 25, 3, 51-54.
- [157] R. Young, V. Lopezavila, W. F. Beckert, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1996, 19, 5, 247-256.
- [158] T. Nilsson, F. Pelusio, L. Montanarella, B. Larsen, S. Facchetti, J. O. Madsen, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1995, 18, 10, 617-624.
- [159] B. Schäfer, W. Engewald, *GIT Spez. Chromatogr.*, 1994, 2, 85-87.
- [160] J. Y. Horng, S. D. Huang, *J. Chromatogr A*, 1994, 678, 2, 313-318.
- [161] B. Schäfer, W. Engewald, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 352, 5, 535-536.
- [162] S. A. Barshick, W. H. Griest, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 14, 3015-3020.
- [163] M. Llompant, K. Li, M. Fingas, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 13, 2510-2515.
- [164] J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 1, 144-155.
- [165] R. Eisert, K. Levsen, *J. Chromatogr. A*, 1996, 733, 1-2, 143-157.
- [166] R. Eisert, J. Pawliszyn, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1997, 27, 2, 103-135.
- [167] C. Grote, K. Levsen, „The Application of SPME in Water Analysis“, in: J. Pawliszyn „Applications of Solid-Phase Microextraction“ 1999, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK

- [168] Internetseite: http://www.cm.utexas.edu/groups/brodbelt/spme_refs.html
(erstellt und aktualisiert von B. J. Hall, University of Texas, USA)
- [169] P. Popp, A. Paschke, *Chromatographia*, 1997, 46, 7-8, 419-424.
- [170] R. E. Shirey, *Supelco Reporter*, 1997, 16, 1, 7.
- [171] J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, D. J. Miller,
J. Chromatogr. A, 1996, 740, 1, 139-145.
- [172] N. H. Snow, P. Okeyo, *J. High Resol. Chromatogr.*, 1997, 20, 2, 77-80.
- [173] P. Okeyo, N. H. Snow, *LC GC*, 1997, 15, 12, 1130.
- [174] J. Ai, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 6, 1230-1236.
- [175] C. Grote, E. Belau, K. Levsen, G. Wünsch,
Acta hydrochim. hydrobiol., 1999, zur Publikation eingereicht
- [176] Deutsche Patentanmeldung 197 53 701.4 (4.12.1997)
„Verfahren und Vorrichtung zur quasi-kontinuierlichen Bestimmung von
anorganischen oder organischen Inhaltsstoffen in Fluiden“
Erfinder: C. Grote; K. Levsen, Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.
- [177] C. Grote, K. Levsen, G. Wünsch,
Anal. Chem., 1999, zur Publikation eingereicht
- [178] X. P. Lee, T. Kumazawa, K. Sato, H. Seno, A. Ishii, O. Suzuki, *Chromatographia*,
1998, 47, 9-10, 593-595.

**Tabelle 15: Instrumentelle Bedingungen
(SPME-GC-Methodenentwicklung)**

	manuell	automatisiert (manuelle Befüllung der Probenfläschchen)
GC		
Instrument:	Varian Star 3400 CX mit FID	
Injektor:	SPI mit SPME Insert (54 mm x 4,6 mm; 0,75 mm i.D.)	
Säule:	30 m PTE-5; 0,32 mm i.D.; 0,25 µm Film	
Trägergas:	Helium, 8 psi	
Ofentemperatur:	50°C-3 min-8°C/min-180°C-20°C/min-250°C-8 min	
Injektortemperatur:	260°C	
Detektortemperatur:	300°C	
SPME		
Probenvolumen:	10 mL	1,3 mL
Faser:	85 µm PA	
Extraktionszeit:	30 min	
Desorptionszeit:	3 min	5 min

**Tabelle 16: Instrumentelle Bedingungen
(Vollautomatisiertes SPME-GC-Verfahren zur Analyse von
industriellem Abwasser)**

	Labor	On-site
GC		
Instrument:	Varian Star 3400 CX mit FID	
	Autosampler Varian SPME II	
Injektor:	SPI mit SPME Insert (54 mm x 4,6 mm: 0,75 mm i.D.)	
Säule(n):	1) 1 m deaktivierte Vorsäule 2) 60 m RTX-1; 0,32 mm i.D.; 0,5 µm; Film 3) 60 m RTX-5; 0,32 mm i.D.; 0,5 µm Film	
Trägergas:	Helium, 16 psi	
Ofentemperatur:	50°C-3 min-6°C/min-170°C- 30°C/min-280°C-18 min	55°C-3 min-6°C/min-170°C- 30°C/min-280°C-18 min
Injektortemperatur:	280°C	
Detektortemperatur:	300°C	
SPME		
Probenvolumen:	5.3 mL	
Faser:	85 µm PA	
Extraktionszeit:	30 min	
Desorptionszeit:	5 min	
Pump control		
Spülpumpe:	300 s	
Spülzyklen:	2	
Pause:	30 s	
Extraktionspumpe:	300 s	
Zykluszeit:	80 min	

**Tabelle 17: Instrumentelle Bedingungen
(Interlaborvergleich: SPME-GC/MS - SPME-GC/FID, Kapitel 5.5.2)**

	SPME-GC/MS *	SPME-GC/FID	
	manuell	automatisiert	
	Direkt	Direkt	Headspace
GC			
Instrument:	HP 5890 Plus (GC) HP 5971 MSD (MS)	Varian Star 3400 CX mit FID	
Injektor:		Autosampler Varian SPME II	
Säule(n):	25 m CP Sil 8 CB, 0,25 mm i.D.; 1,2 µm Film	SPI mit SPME Insert (54 mm x 4,6 mm; 0,75 mm i.d.)	
Trärgas:	Helium, 20 kPa	1) 1 m deaktivierte Vorsäule 2) 60 m RTX-1; 0,32 mm i.D.; 0,5 µm Film 3) 60 m RTX-5; 0,32 mm i.D.; 0,5 µm Film	
Ofentemperatur:	60°C-1 min-10°C/min- 210°C-1 min-25°C/min- 300°C-1 min	Helium, 16 psi	
Injektortemperatur:	250°C	50°C-3 min-6°C/min-280°C-5 min	
Detektortemperatur:	180°C (MS Quelle)	280°C	
Elektronenstoßenergie:	70 eV	300°C	
GC/MS-Interface:	280°C	-	-
MS-Modus:	SIM	-	-
SPME			
Probenvolumen:	10,0	5,3	2,3 mL
Faser:	85 µm PA	85 µm PA	
Extraktionszeit:	30 min	30 min	10 min
Extraktionstemperatur:	25°C	25°C	60°C
Desorptionszeit:	5 min	3 min	
Pump control			
Spülpumpe:	-	70 s	
Spülzyklen:	-	2	
Pause:	-	-	
Extraktionspumpe:	-	300 s	
Zykluszeit:	-	60 min	
Wartezeit:**	-	-	20 min

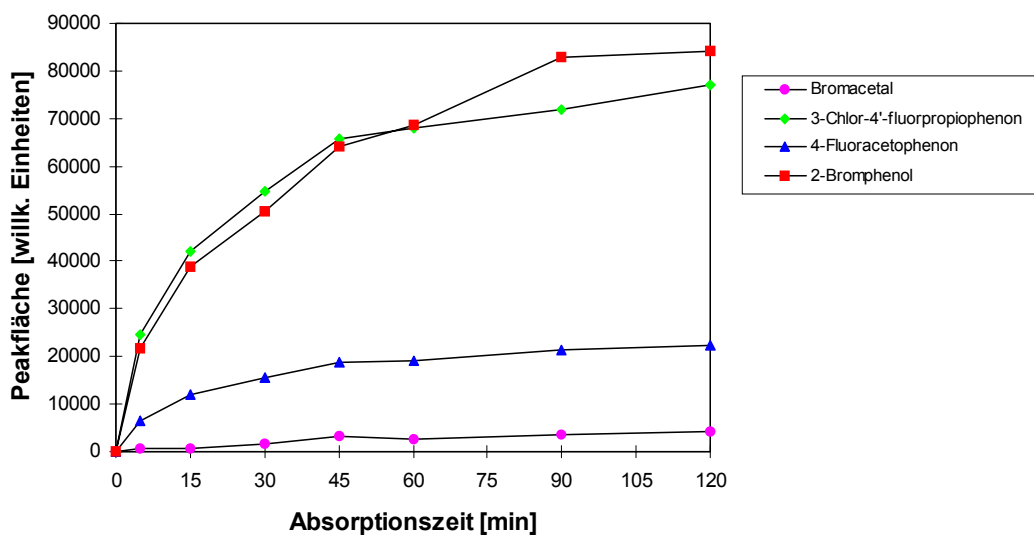
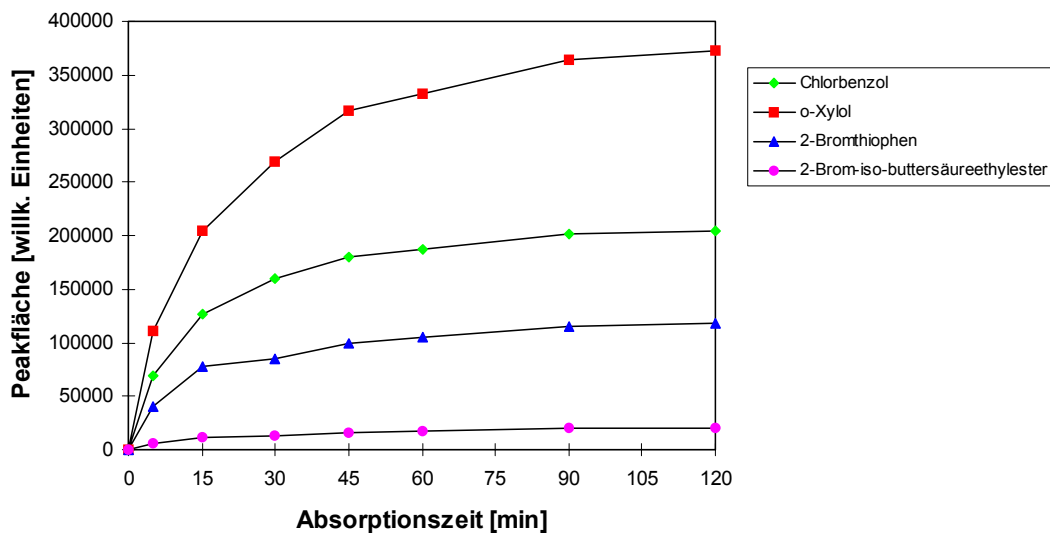
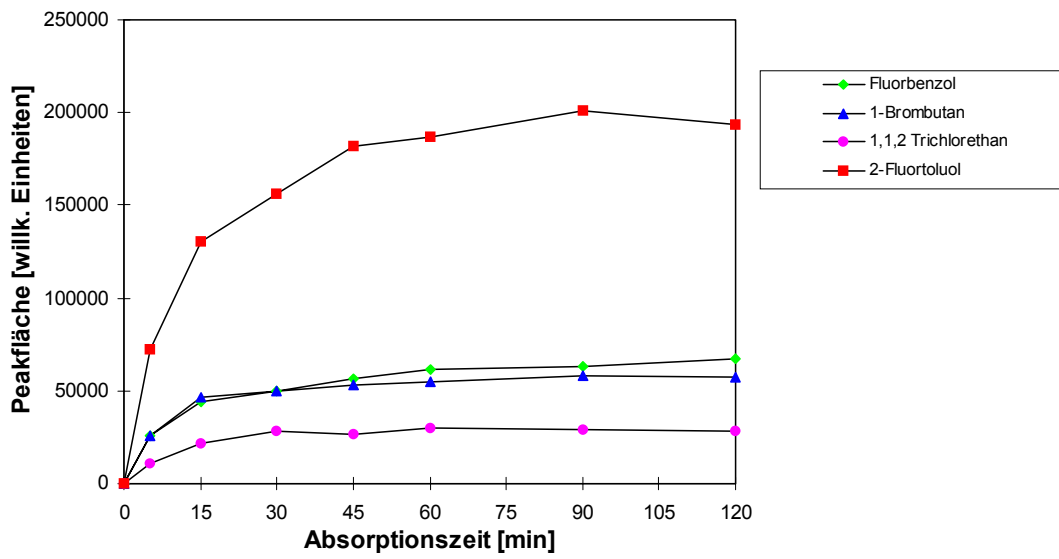
*: Simona Tavazzi und Emilio Benfenati, Istituto Mario Negri, Milano, Italy

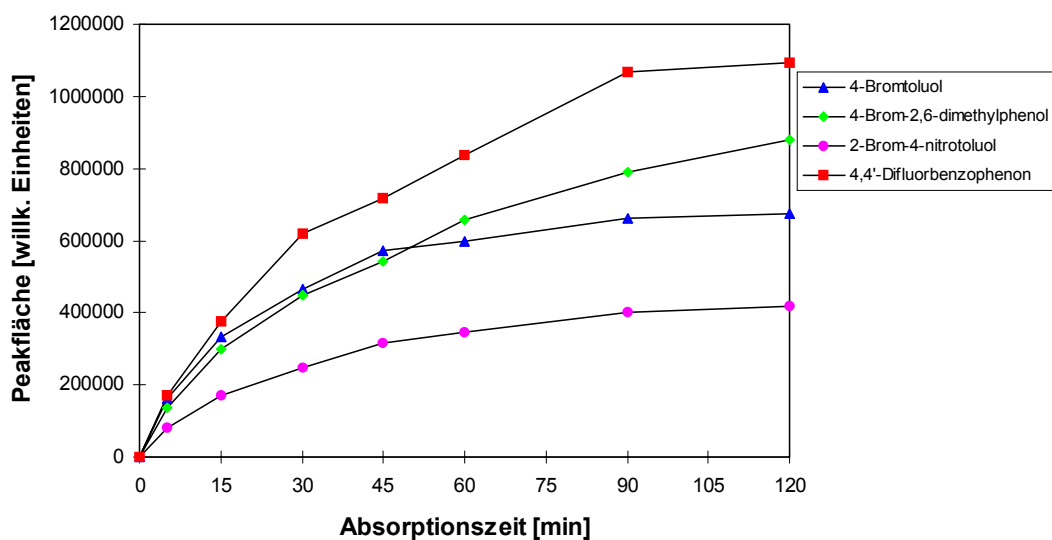
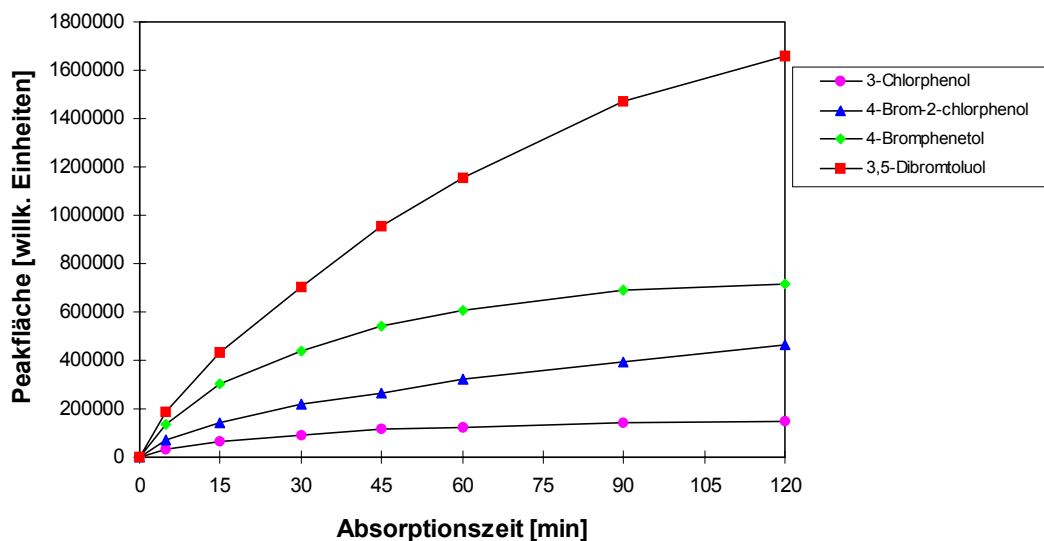
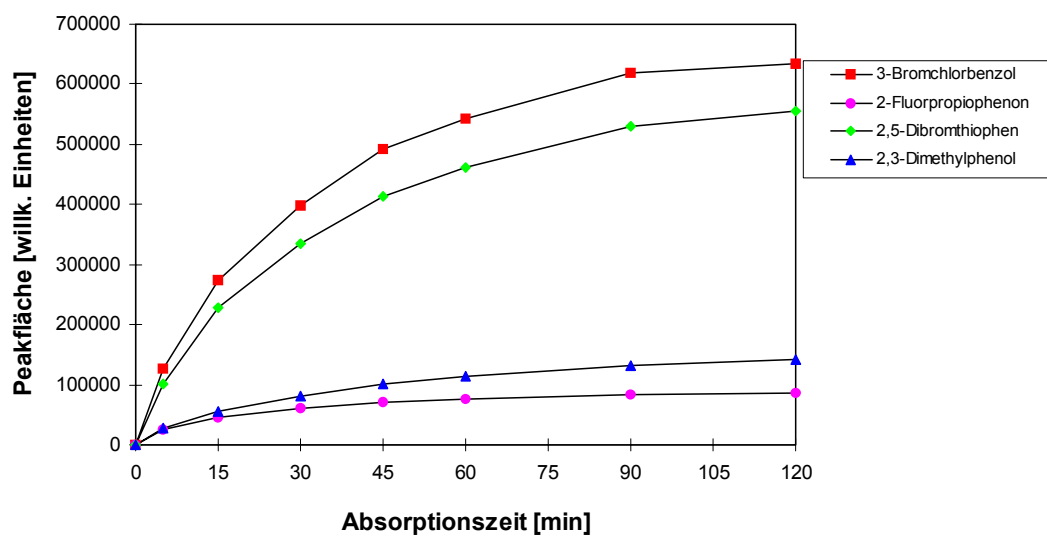
** : Zeit zwischen Abschalten der Extraktionspumpe und Beginn der Extraktion

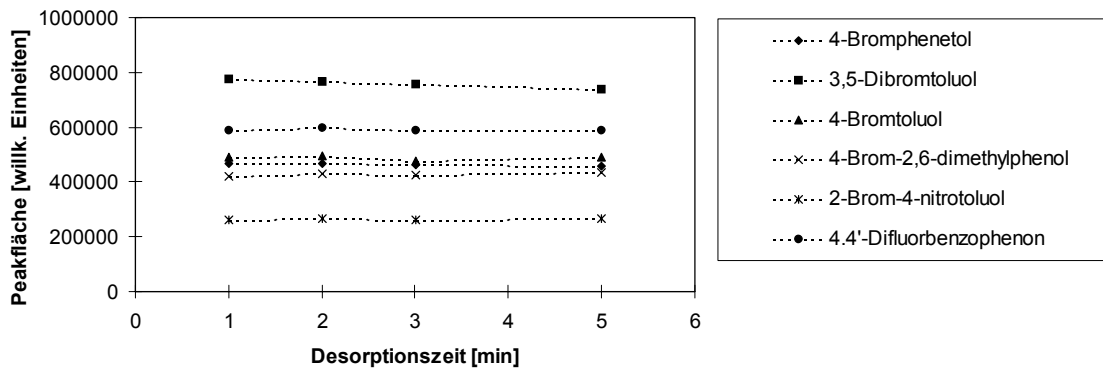
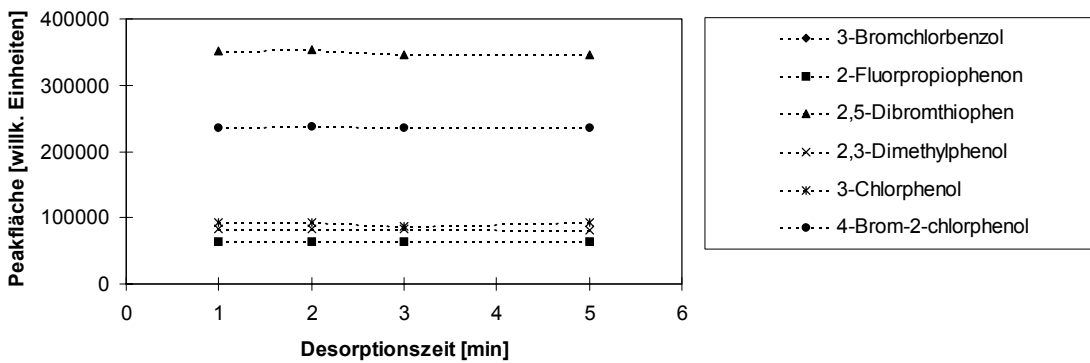
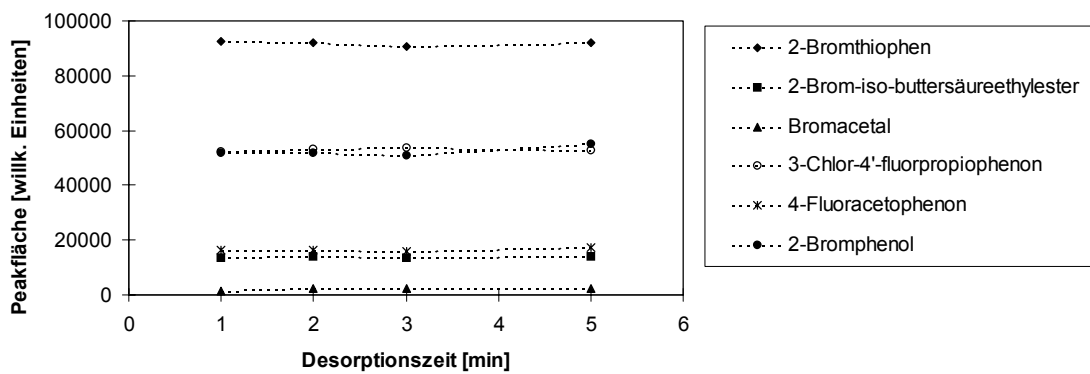
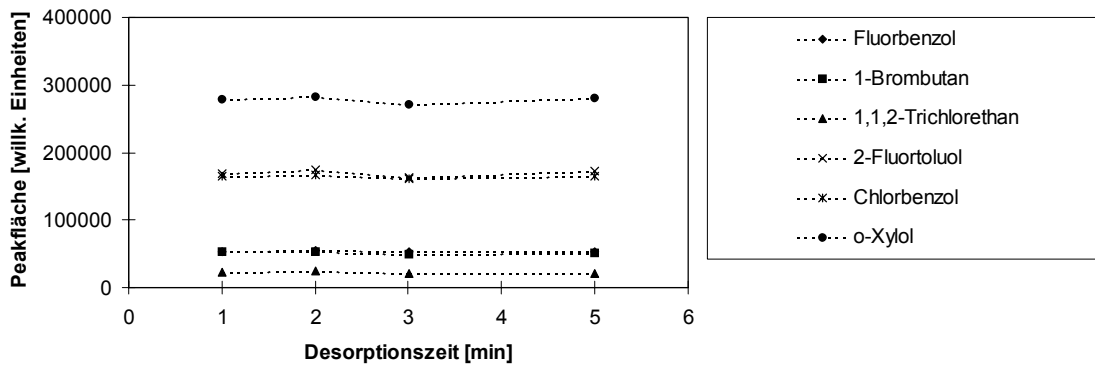
**Tabelle 18: Instrumentelle Bedingungen
(Vollautomatisiertes Headspace-SPME-GC-Verfahren zur Analyse
polarer Lösemittel, Kapitel 5.7)**

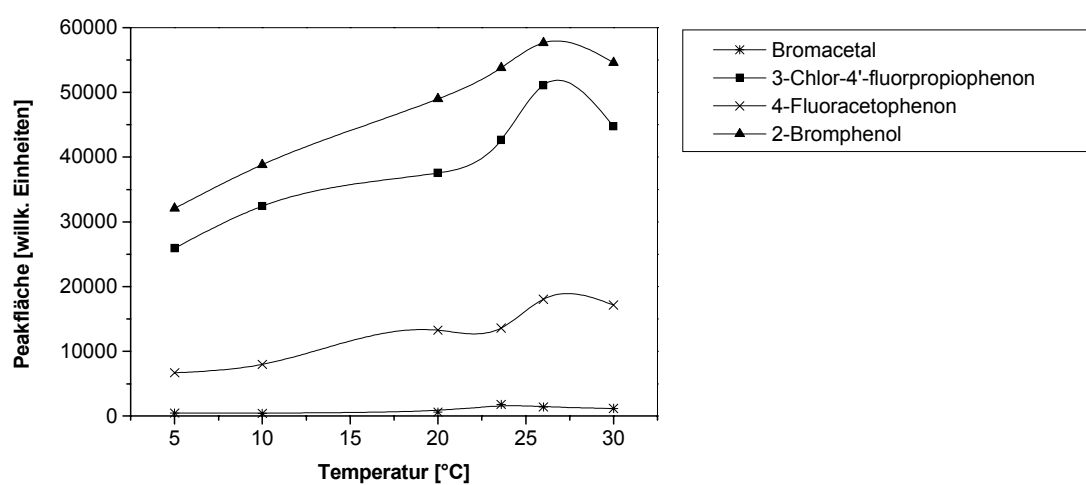
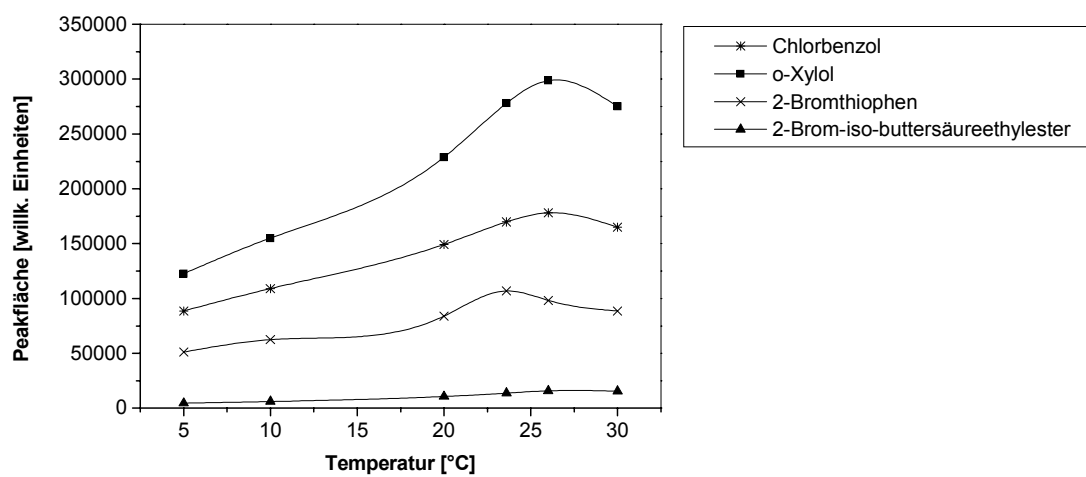
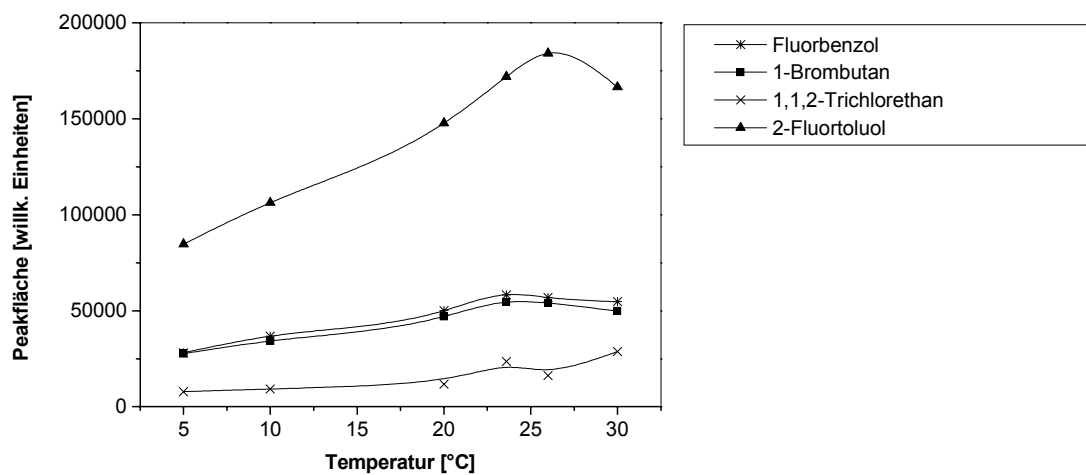
	automatisiert
GC	
Instrument:	Varian Star 3400 CX mit FID Autosampler Varian SPME II
Injektor:	SPI mit SPME Insert (54 mm x 4,6 mm; 0,75 mm i.D.)
Säule:	60 m RTX-502.2; 0,32 mm i.D.; 1,5 µm Film
Trägergas:	Helium, 16 psi
Ofentemperatur:	40°C-2 min-8°C/min-150°C-20°C/min-200°C-5 min
Injektortemperatur:	280°C
Detektortemperatur:	300°C
SPME	
Probenvolumen:	3,5 mL
Faser:	75 µm Carboxen/PDMS
Extraktionszeit:	20 min
Extraktionstemperatur:	25°C (60°C)
Desorptionszeit:	2 min
Pump control	
Spülpumpe:	70 s
Spülzyklen:	2
Pause:	-
Extraktionspumpe:	240 s
Wartezeit:*	5 min

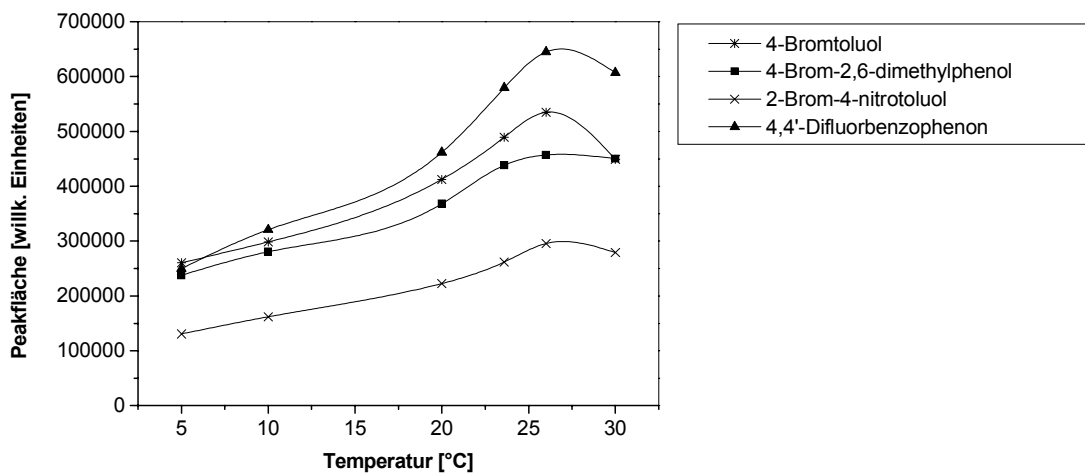
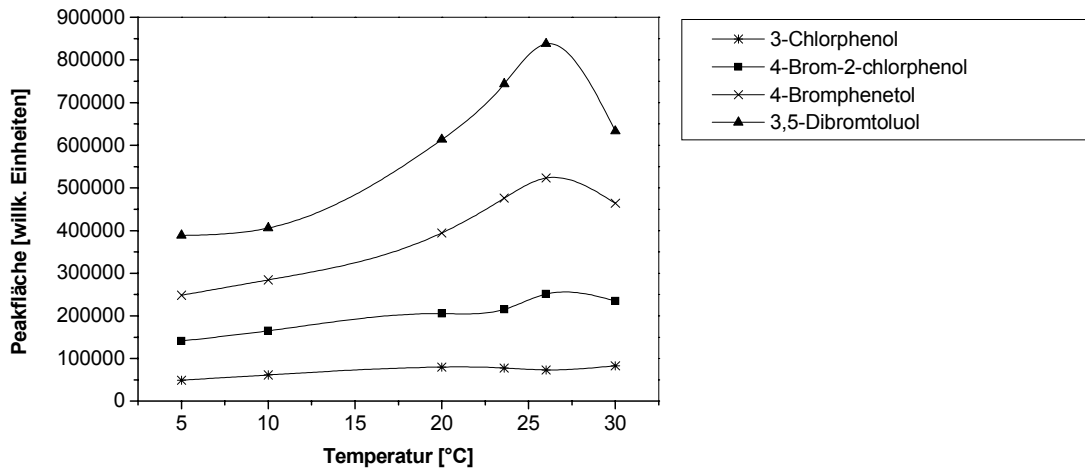
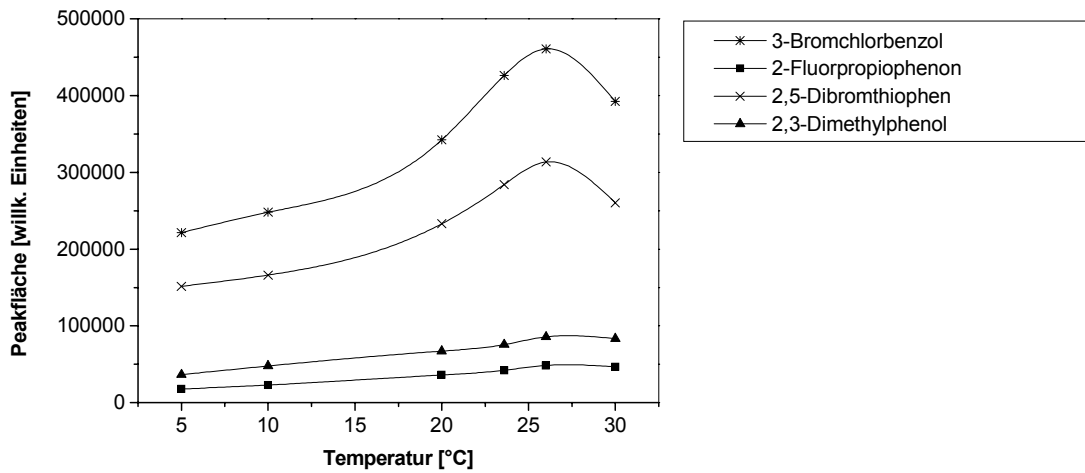
*: Zeit zwischen Abschalten der Extraktionspumpe und Beginn der Extraktion

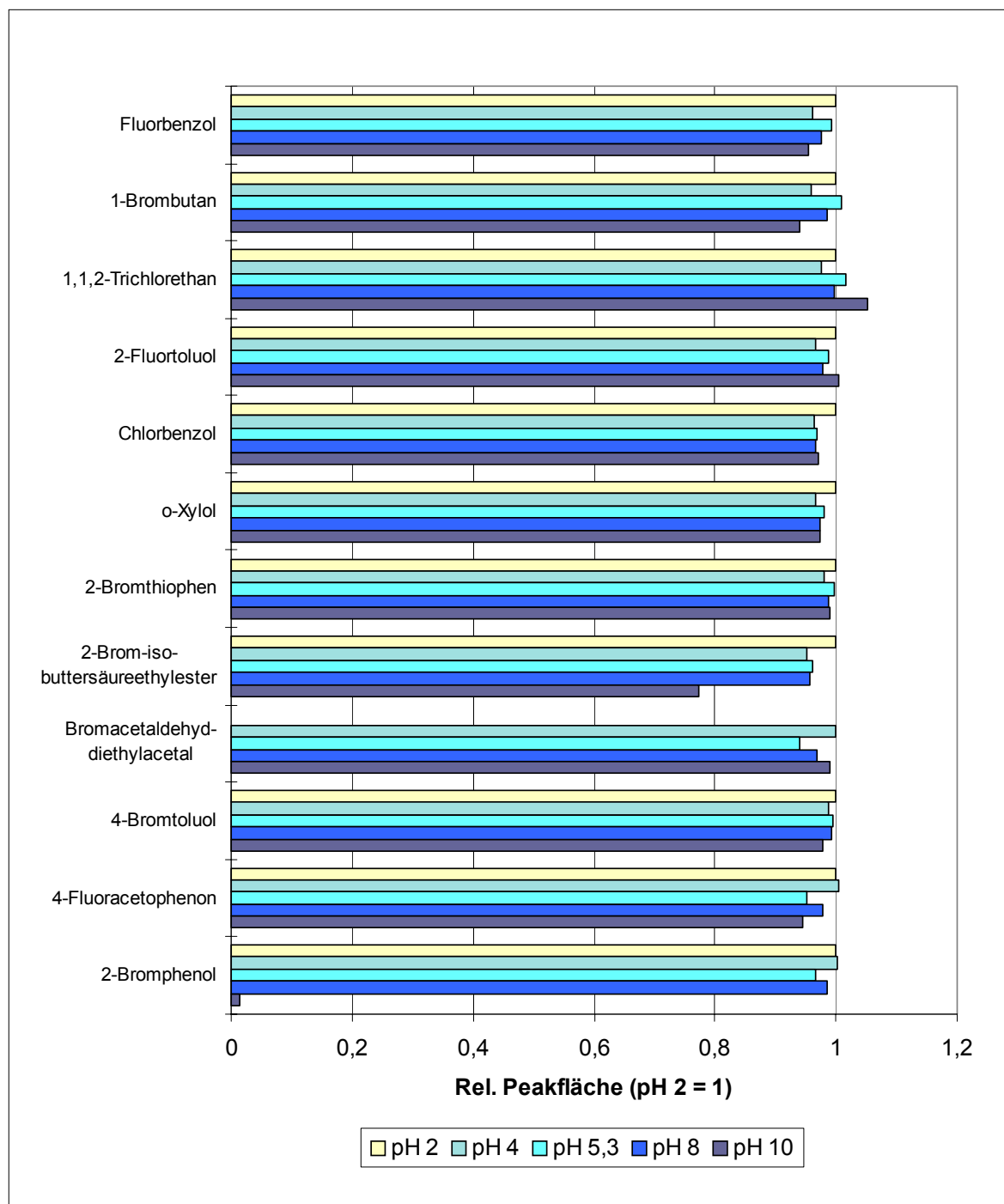


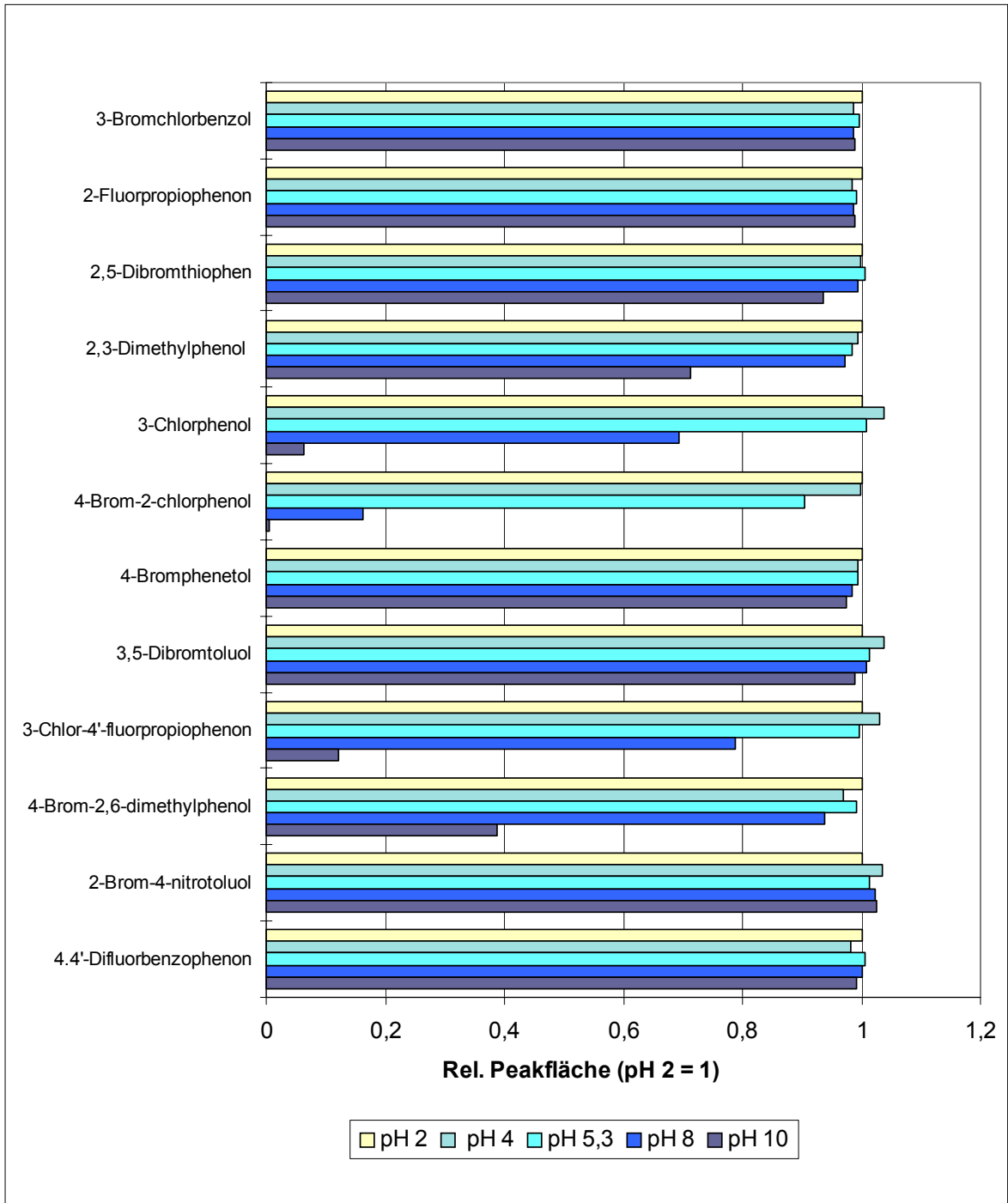


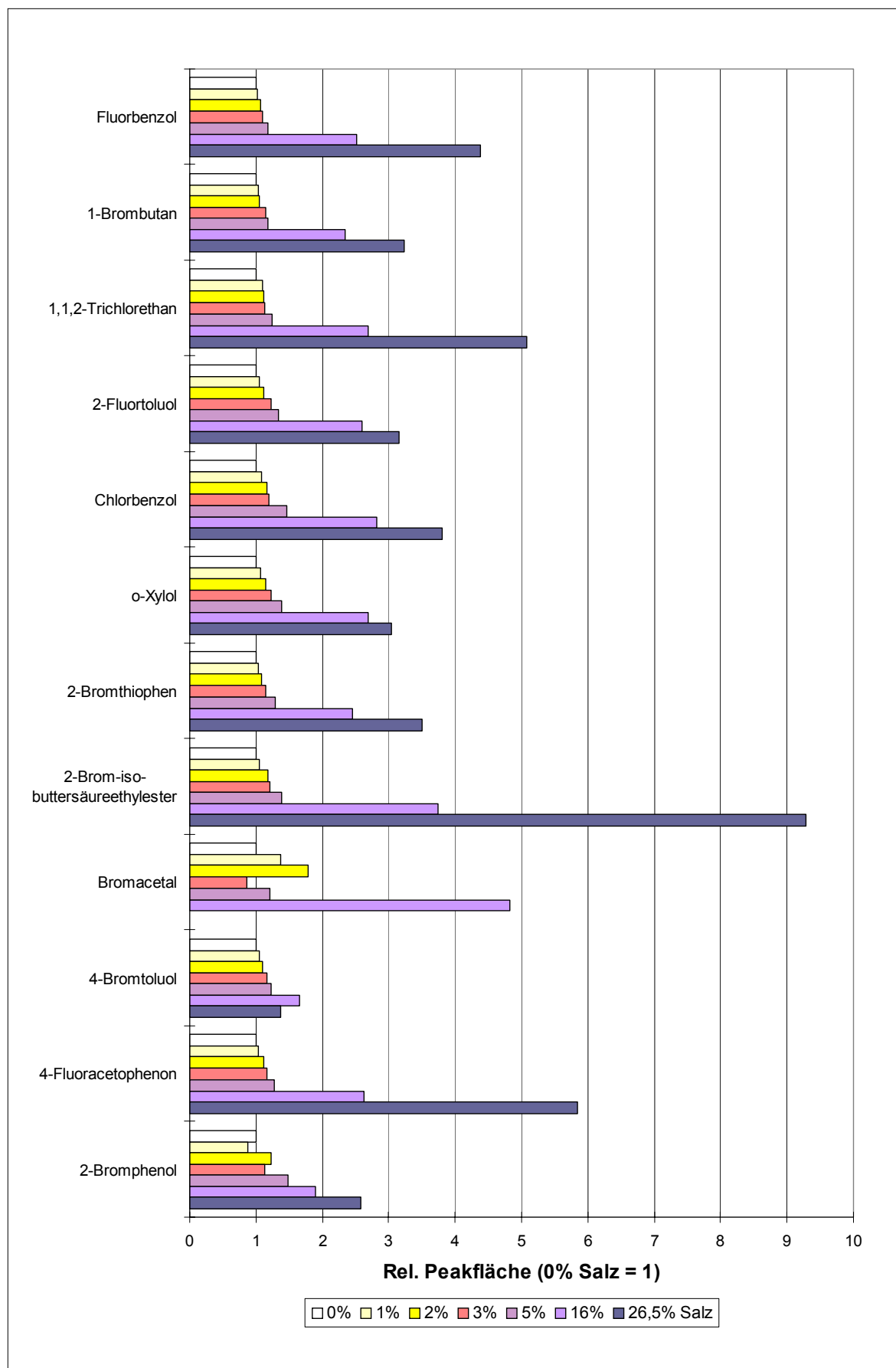


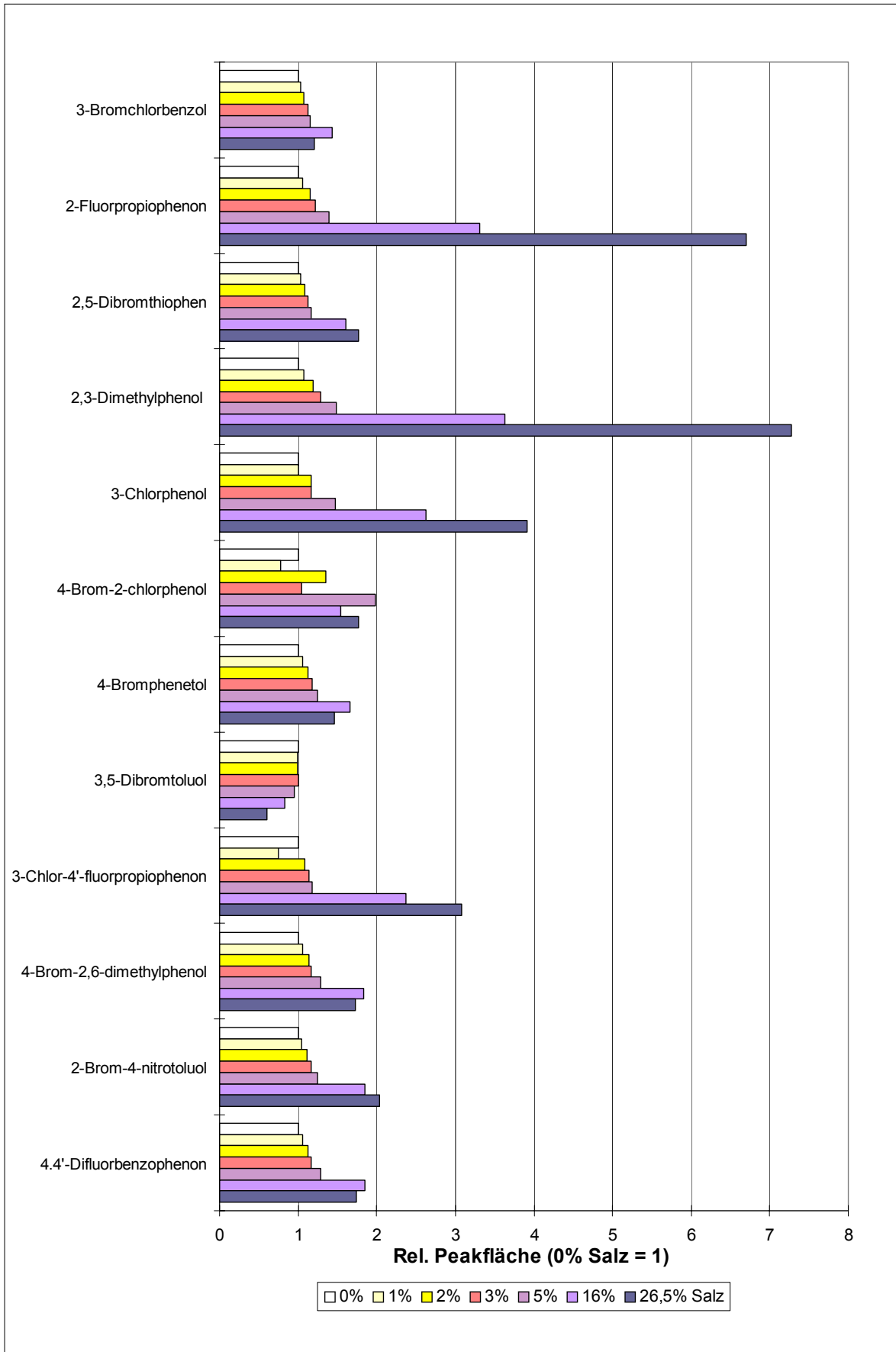


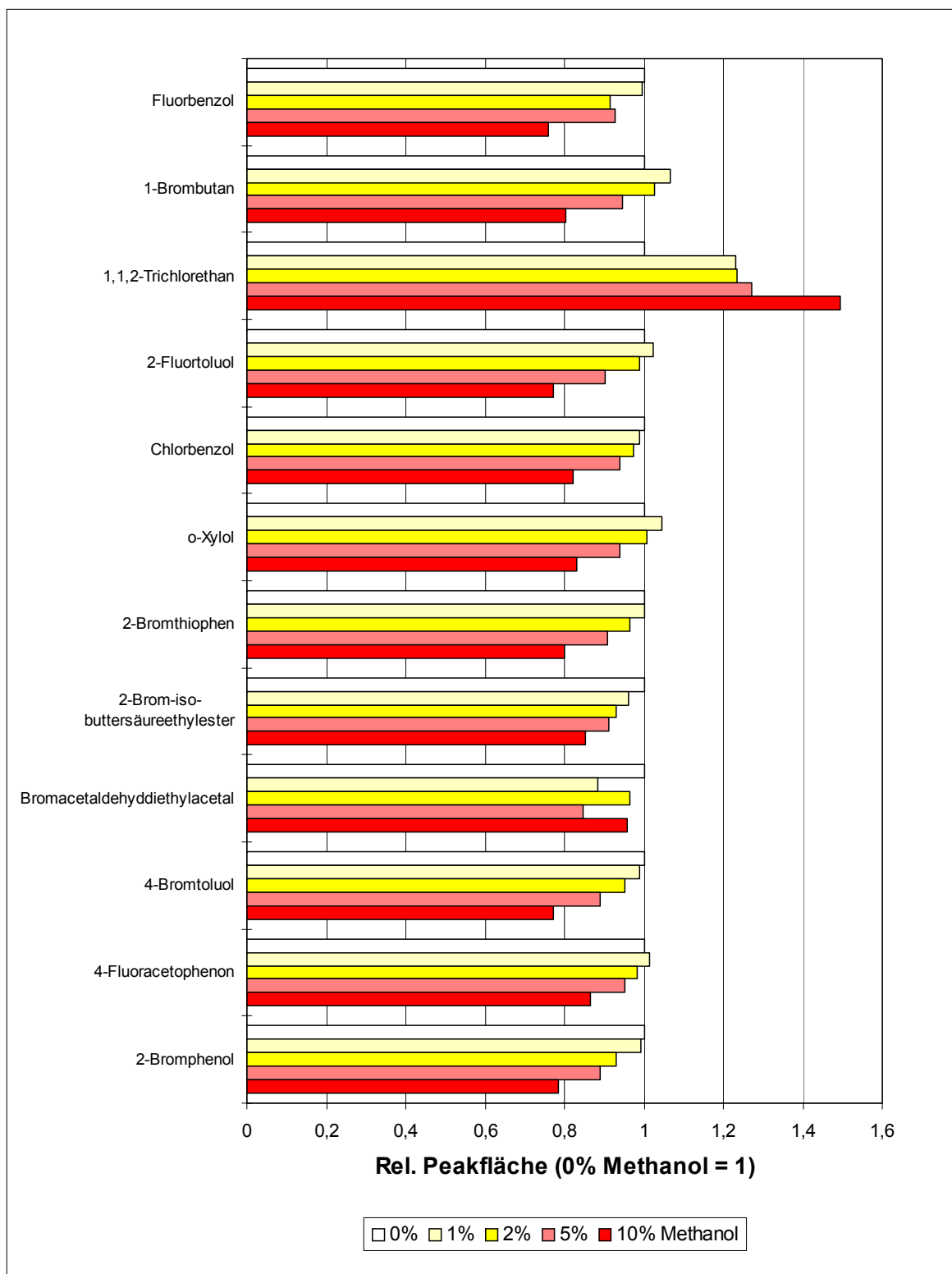


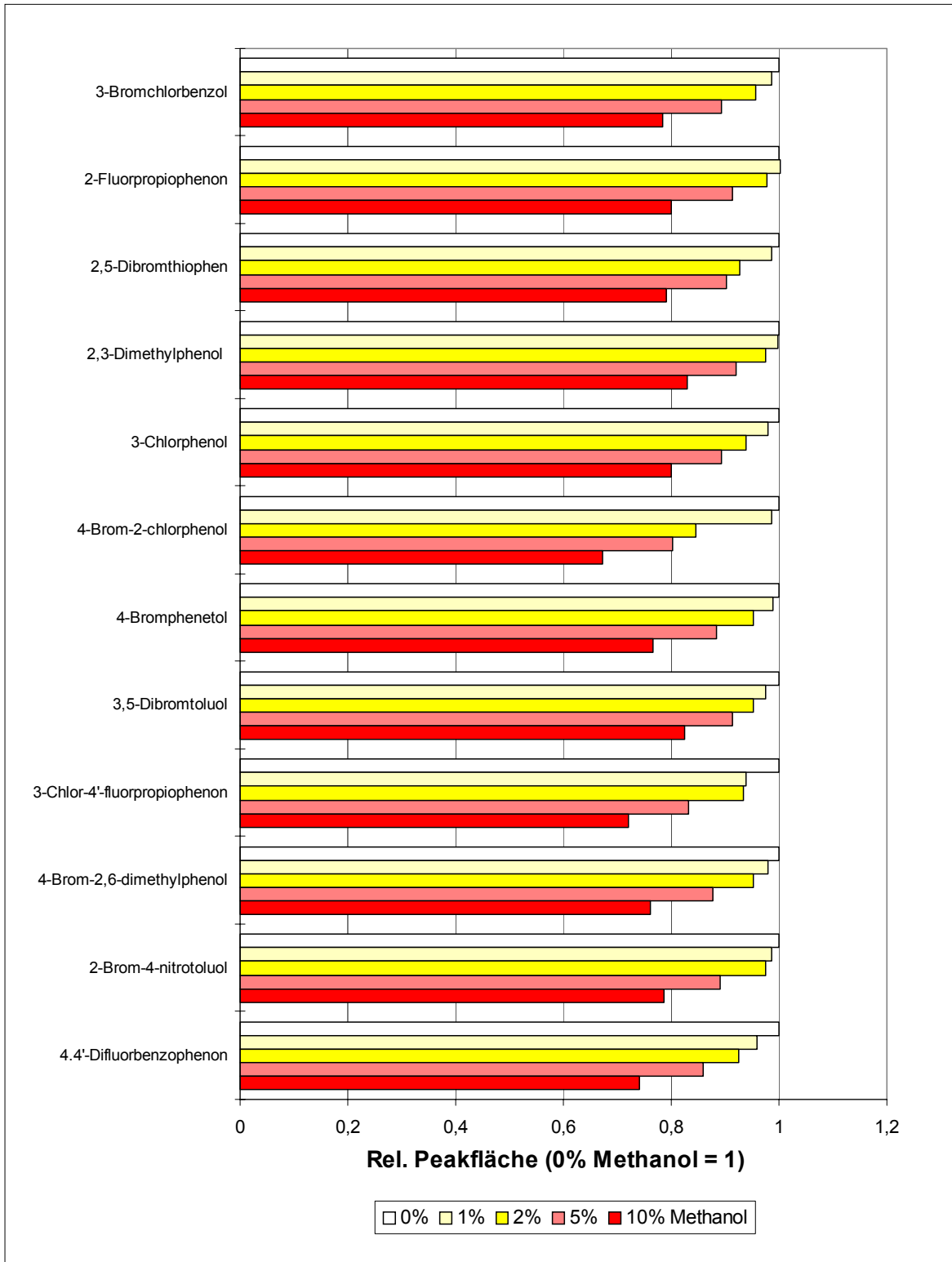


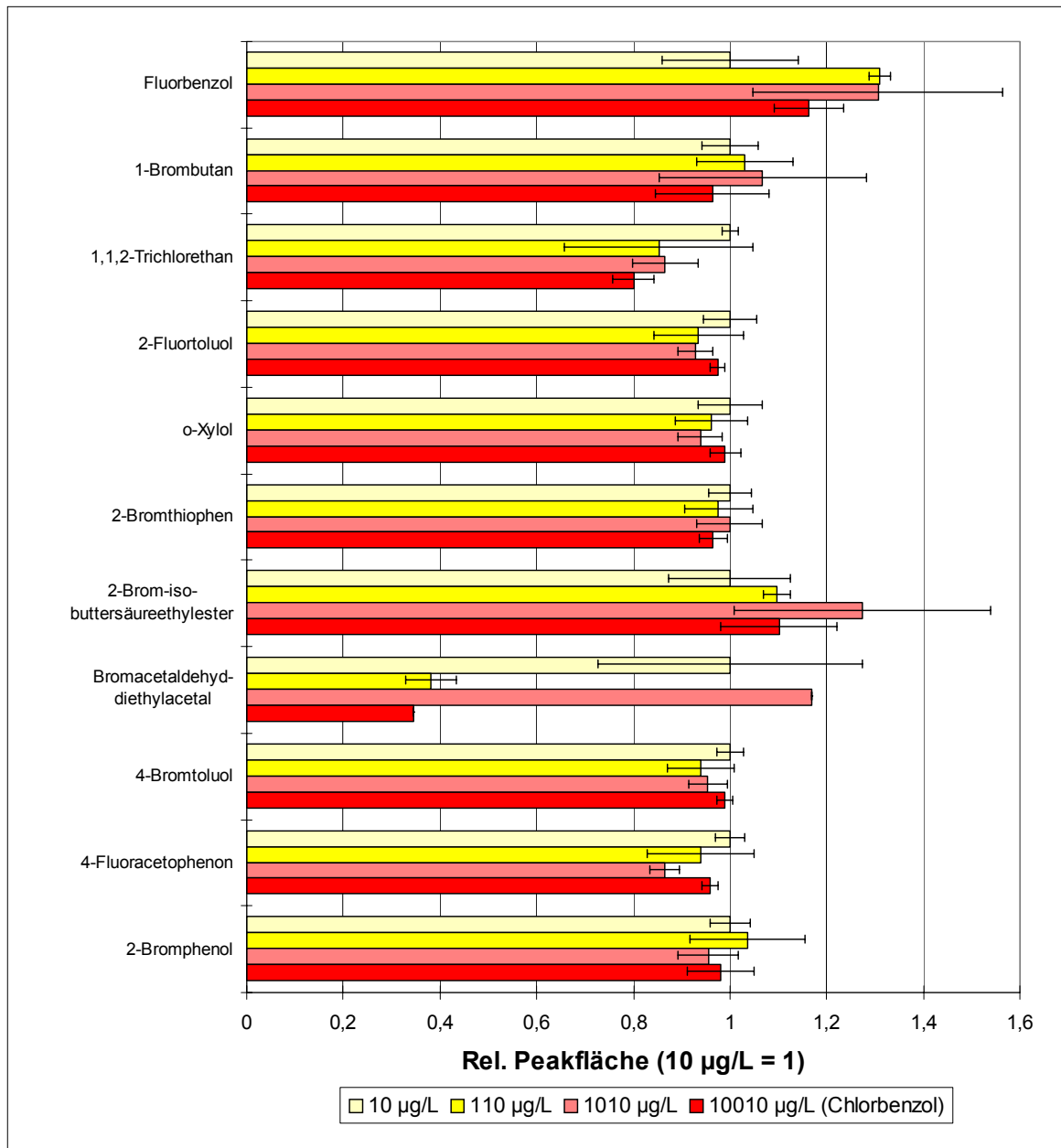


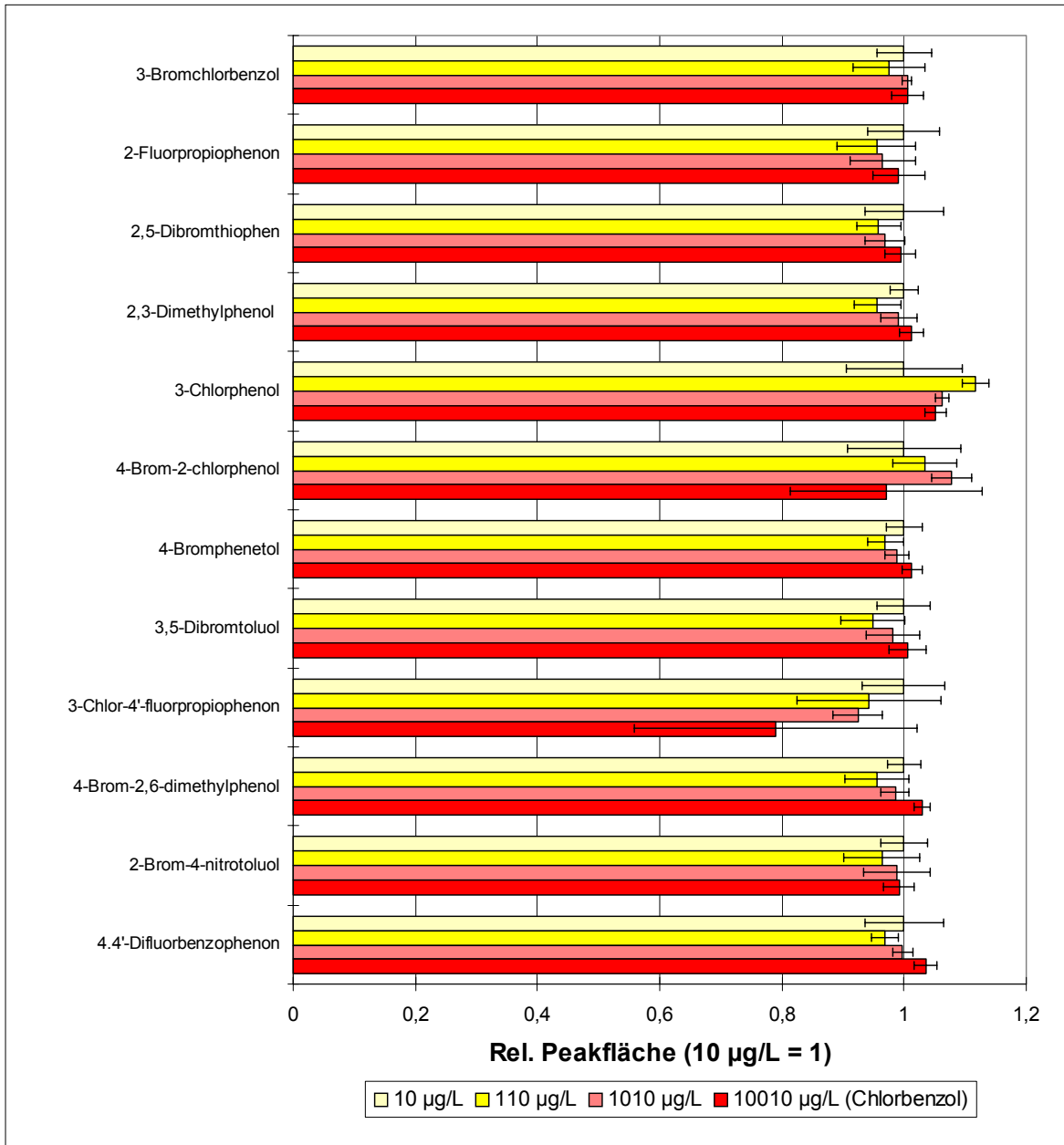












Patentanmeldung:

Verfahren und Vorrichtung zur quasi-kontinuierlichen Bestimmung von anorganischen oder organischen Inhaltsstoffen in Fluiden

Erfinder: Dipl. Chem. Christoph Grote und Prof. Dr. Karsten Levsen

Anmelder: Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

Amtskennzeichen: 197 53 701.4

Anmeldetag: 04.12.1997

Buchbeitrag:

C. Grote, K. Levsen: „The Application of SPME in Water Analysis“

in: Janusz Pawliszyn (ed.): „Applications of Solid-Phase Microextraction“, 1999, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK

Artikel:

C. Grote, E. Belau, K. Levsen, G. Wünsch, „Development of an SPME-GC method for the determination of organic compounds in waste water“, *Acta hydrochim. hydrobiol.* 1999, zur Publikation eingereicht

C. Grote, K. Levsen, G. Wünsch, „An automated SPME-GC system for on-site monitoring of organic compounds in water“, *Anal. Chem.*, 1999, zur Publikation eingereicht

Vorträge:

C. Grote, K. Levsen, „Vollautomatisches Verfahren zum kontinuierlichen Monitoring von organischen Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion (SPME)“

International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology (InCOM), 23.-27.03.1998, Düsseldorf

C. Grote, K. Levsen, „Automated On-site Analysis of Organic Compounds in Industrial Waste Water by SPME-GC“, 20th International Symposium on Capillary Chromatography, 26.-29.05.1998, Riva del Garda, Italien

C. Grote, K. Levsen, „Automated SPME-GC system for the analysis of organic compounds in water“ 3rd Symposium on Extraction for Sample Preparation (SFE - (X)SE - SPME), 24.-25.09.1998, Siegen

C. Grote, K. Levsen, „Vollautomatisches SPME-GC Analysensystem zum on-site Monitoring organischer Wasserinhaltsstoffe“ Varian Chromatographie Seminar: Innovative Methoden der Rückstands- und Umweltanalytik, 25.11.1998, Karlsruhe

C. Grote, K. Levsen, „On-site Monitoring of Organic Compounds in Water Using a Fully Automated SPME-GC System“, ExTech[®]-Symposium: Advances in Extraction Techniques, 26.-28.4.1999, University of Waterloo, Waterloo, ON, Kanada

Poster:

E. Benfenati, C. Grote, E. Fattore, S. Tavazzi, K. Levsen, „Monitoring of organic compounds in industrial waste waters by SPME and GC-MS“, Workshop on „Waste water treatment and monitoring, abatement of emissions to the atmosphere, cleaner technologies“ 9.-12.12.1997, Cranfield, Bedford, England

C. Grote, K. Levsen, „Fully Automated Monitoring of Organic Compounds in Industrial Waste Water by SPME-GC“, 5th International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers, 11.-13.02.1998, Brügge, Belgien

C. Grote, K. Levsen, V. Betz, „Automatische Analyse von Abwasser mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion (SPME), (on line - off line)“, International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology (InCOM), 23.-27.03.1998, Düsseldorf

A. Saft, C. Grote, E. Berger-Preiß, K. Levsen, „On-line Anreicherung und vollautomatisches Monitoring von Wasserinhaltsstoffen mittels Festphasenextraktion/Festphasenmikroextraktion-Gaschromatographie“, Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie, 18.-20.05.1998, Lübeck

C. Grote, K. Levsen, „Vollautomatisches Monitoring von organischen Wasserinhaltsstoffen mittels Festphasenmikroextraktion-Gaschromatographie“, GDCh Umwelttagung, 27.-30.09.1998, Karlsruhe

C. Grote, K. Levsen, „On-site monitoring of industrial waste water by SPME-GC“, Workshop on „Waste water treatment and monitoring, abatement of emissions to the atmosphere, cleaner technologies“, 6.-10.10.1998, Nancy, Frankreich

Messe:

Präsentation des SPME-GC Analysensystems mit Varian
International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology (InCOM), 23.-27.03.1998, Düsseldorf

Name: Christoph Grote

Geburtsdatum/ -ort: 9.12.1967, Höxter

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1974-1978 Grundschule in Godelheim
 1978-1987 König Wilhelm Gymnasium in Höxter
 Juni 1987 Abitur

Ausbildung: 1987-1990 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Haarmann & Reimer GmbH in Holzminden

Wehr-/Ersatzdienst: 1988-1996 Ersatzdienst im Katastrophenschutz

Studium: 1990-1996 Chemiestudium an der Universität/
 Gesamthochschule Paderborn

9/1994-4/1995 Studium an der University of Waterloo,
 Ontario, Canada
 gefördert vom Deutschen Akademischen
 Austauschdienst (DAAD)

Oktober 1995 Mündliche Diplomprüfung

12/1995-6/1996 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Janusz Pawliszyn an
 der University of Waterloo, Ontario, Canada
Thema:
*Investigation of the Applicability of Solid-Phase
 Microextraction for the Analysis of Human Breath*

Studienabschluß: Juni 1996 Diplom-Chemiker

Promotion: 8/1996-4/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-
 Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in
 Hannover, Promotion unter der Leitung von Prof.
 Dr. Karsten Levsen (Abteilung für Bio- und
 Umweltanalytik) und Prof. Dr. Gerold Wünsch
 (Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Hannover)
Thema:
*Entwicklung und Validierung eines automatisier-
 ten Systems zur quasi-kontinuierlichen Analyse
 organischer Wasserinhaltsstoffe mittels Fest-
 phasenmikroextraktion (SPME)*

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerold Wunsch, für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung sowie die hilfreichen Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Karsten Levsen danke ich für das interessante Thema, die stete Diskussionsbereitschaft und Förderung der Arbeit sowie für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern und Mitdoktoranden der Arbeitsgruppe Bio- und Umweltanalytik, die durch ihre Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit stets eine angenehme und kollegiale Atmosphäre geschaffen haben.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Eckhard Belau für seine sehr sorgfältig und zuverlässig ausgeführten Experimente während der manuellen SPME-Methodenentwicklung.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Herren Wolfgang Bader und Horst Windt aus der Abteilung Aerosoltechnologie, die mir beim Bau der Steuereinheit und der Auswahl und der Zusammenstellung der elektronischen Bauteile hilfreich zur Seite standen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Hendrik Levsen, der die Vorgaben zur Ansteuerung der Probenvorbereitungsmodule in ein lauffähiges Computerprogramm umgesetzt hat. Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Werkstatt und des Rechenzentrums, die mich jederzeit unbürokratisch unterstützt haben, bedanken.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der Glasbläserei der Medizinischen Hochschule Hannover, die mit großer Geduld die aufwendigen Glasgefäße angefertigt haben.

Den Herren Prof. Dr. Janusz Pawliszyn und Dr. Tadeusz Górecki (University of Waterloo, Ontario, Kanada) danke ich für wertvolle Diskussionen und Anregungen bezüglich der SPME.

Bei Herrn Dr. Emilio Benfenati und Frau Dr. Simona Tavazzi (Institut Mario Negri, Mailand) möchte ich mich für die Organisation eines Interlaborvergleichs zur Validierung des Analysensystems bedanken.

Weiterhin danke ich den Firmen Varian GmbH (Darmstadt) und Bayer AG (Leverkusen) für technische und finanzielle Unterstützung.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig abgefaßt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Ich erkläre ferner, daß diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Fall unter der Angabe der Quelle kenntlich gemacht sind und daß die hier vorliegende Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, den 6.04.1999

(Christoph Grote)