



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
Fakultät Life Sciences

**Vergleich von Probenaufbereitungsverfahren zur Analyse von organischen  
Lösungsmitteln in wässriger Matrix mittels Gaschromatographie mit  
Massenspektrometrie-Kopplung**

Bachelorarbeit  
im Studiengang Gefahrenabwehr/Hazard Control

vorgelegt von  
**Jan-Erik Dunst**



Hamburg  
am 23. März 2023

**Gutachter:** Prof. Dr. Markus Riemenschneider (HAW Hamburg)

**Gutachter:** Dipl.-Ing. Dirk Koke (Feuerwehr Hamburg)

Die Abschlussarbeit wurde von der Feuerwehr Hamburg betreut und bei dieser erstellt.

## **Vorwort**

In der vorliegenden Bachelorarbeit werden die beiden Probenaufbereitungsverfahren Purge & Trap und die Dünnschichtmikroextraktion in Bezug auf die Nachweissicherheit, die Möglichkeiten der quantitativen Analyse und die Nutzbarkeit im Rahmen eines Einsatzes des Umweltzuges der Berufsfeuerwehr Hamburg und der Analytischen Taskforce miteinander verglichen.

Die Bachelorarbeit verfasste ich als Abschlussarbeit meines Studiums der Gefahrenabwehr an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg in Anschluss an mein Praxissemester an der Technik- und Umweltschutzwache der Berufsfeuerwehr Hamburg.

Während des Praxissemesters kam mein Wunsch auf, meine Abschlussarbeit im Fachbereich Analytik und Messtechnik zu schreiben. So erarbeitete ich zusammen mit meinem Betreuer, dem Fachbereichsleiter Dipl.-Ing. Dirk Koke, das Thema. Es basiert auf den vorangegangenen Untersuchungen von Sophia Cirkel zur Dünnschichtmikroextraktion im Rahmen ihrer Bachelorarbeit an der Technik- und Umweltschutzwache Hamburg.

Ich möchte allen Einsatzkräften der Technik- und Umweltschutzwache danken. Sie standen mir bei unerwarteten Vorkommnissen immer mit Rat und Tat zur Verfügung. Des Weiteren stellten sie mir die notwendigen Materialien bereit. Ein besonderer Dank geht an Messkoordinator Ullrich Scholz für die Einweisung in das GC/MS, den Probenaufbereitungsraum sowie die Probenaufbereitungsverfahren und die schnelle Beantwortung aller Fragen zu den Messgeräten.

Abschließend möchte ich mich bei den Gutachtern Prof. Dr. Markus Riemenschneider und Dipl.-Ing. Dirk Koke für die gute Betreuung und die Unterstützung bei allen organisatorischen Angelegenheiten bedanken.

Ich wünsche Ihnen viel Freude beim Lesen dieser Bachelorarbeit.

Jan-Erik Dunst

Schwarzenbek, 16. März 2023

## Inhalt

Vorwort.....	II
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	2
2.1 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung.....	2
2.1.1 Gaschromatographie.....	2
2.1.2 Massenspektrometrie.....	6
2.1.3 Auswertung.....	8
2.2 Adsorption und Desorption.....	8
2.3 Probenaufbereitung.....	9
2.3.1 Purge & Trap.....	9
2.3.2 Dünnschichtmikroextraktion.....	10
2.4 Kalibrierung.....	12
2.5 Fehlerrechnung.....	13
2.5.1 Messabweichungen und -unsicherheiten.....	13
2.5.2 Lineare Regression unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten.....	14
2.5.3 Korrelationskoeffizient.....	16
3 Methode.....	17
3.1 Probenvorbereitung.....	17
3.2 Probenaufbereitung.....	18
3.2.1 Purge & Trap.....	18
3.2.2 Dünnschichtmikroextraktion.....	19
3.3 Messung.....	21
3.4 Auswertung.....	21
3.5 Bewertung.....	22
4 Ergebnisse.....	23
4.1 Extraktion mittels Purge & Trap.....	23
4.1.1 Nachweisgrenzen und Fehlnachweise.....	23
4.1.2 Linearität.....	23
4.1.3 Präzision.....	25
4.1.4 Wiederverwendbarkeit und Einflusseinnahme auf das GC/MS.....	25
4.2 Aufbereitung mittels Dünnschichtmikroextraktion.....	26
4.2.1 Nachweisgrenzen und Fehlnachweise.....	26
4.2.2 Linearität.....	28

4.2.3	Präzision .....	29
4.2.4	Wiederverwendbarkeit und Einflusseinnahme auf das GC/MS .....	29
5	Diskussion .....	30
5.1	Variation der Hubanzahl beim Purge & Trap .....	30
5.2	Zusammenspiel von E <sup>2</sup> M und der TF-SPME-Membran .....	30
5.3	Spezielle Gegebenheiten bei der Nutzung im Einsatz.....	30
5.3.1	Aufwand der Extraktionsverfahren .....	31
5.3.2	Anwendbarkeit der quantitativen Auswertung .....	31
6	Zusammenfassung und Fazit .....	32
	Literaturverzeichnis .....	V
	Tabellenverzeichnis .....	VIII
	Abbildungsverzeichnis .....	VIII
	Abkürzungsverzeichnis .....	IX
	Eidesstattliche Erklärung .....	X
	Anhang .....	XI
	Eigenschaften der Verbindungen .....	XI
	Konzentrationen der Proben .....	XII
	Kalibriergeraden und Parameter .....	XIII
	Materialien .....	XIV

# 1 Einleitung

Im Jahr 2021 kam es in Deutschland zu fast 2000 Unfällen, bei denen insgesamt über 16 000 Kubikmeter wassergefährdende Stoffe freigesetzt wurden (1). Einige von diesen können schon bei Konzentrationen unter einem Milligramm pro Liter Auswirkungen auf Gewässer haben (2). Für die Risikoabschätzung in der Gefahrenabwehr ist eine quantitative Spurenanalytik demnach unerlässlich.

Auch wenn in den letzten Jahren die Verfügbarkeit von tragbaren Geräten zur Gefahrstoffidentifikation, wie Raman- oder Infrarot-Spektrometer, stark gestiegen ist, hat die Analyse durch Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS) nicht an Bedeutung verloren. Insbesondere in der Spurenanalytik, bei der Analyse von Stoffgemischen sowie in der quantitativen Analytik ist die GC/MS die erste Wahl.

In dieser Bachelorarbeit werden die Probenaufbereitungsverfahren Purge & Trap (PnT) und Dünnschichtmikroextraktion für eine Vor-Ort-Analyse anhand GC/MS von organischen Lösungsmitteln in wässriger Matrix miteinander verglichen. Dabei stehen die Anforderungen in der Gefahrenabwehr, speziell für die Arbeit der Analytischen Taskforce und des Umweltzuges der Feuerwehr Hamburg, im Fokus.

Ziel der Arbeit ist es, eine Hilfestellung für die Wahl des Probenaufbereitungsverfahrens zu bieten. Ebenso eignen sich die Ergebnisse, um die Anwendbarkeit, Vor- und Nachteile sowie die Grenzen der Verfahren aufzuzeigen.

Anhand der Analyse von zwei erstellten Standards in unterschiedlichen Konzentrationen werden die Probenaufbereitungsverfahren miteinander verglichen. Dabei werden die Nachweissicherheit, die Linearität, die Genauigkeit, das Verhalten bei unterschiedlichen Siedetemperaturen, die Einwirkungen auf das GC/MS, die Langlebigkeit und die Anfälligkeit für Fehlnachweise als Bewertungskriterien herangezogen. Zusätzlich werden die Auswirkungen durch eine Variation der Hubanzahl auf das Purge & Trap-Verfahren betrachtet.

Das Kapitel 2 beinhaltet die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der Besonderheiten der GC/MS-Analyse und der Funktion der Probenaufbereitungsverfahren sowie deren Vergleich notwendig sind. Anschließend folgt der methodische Teil in Kapitel 3, der sich mit den verwendeten Materialien, der Probenvorbereitung, der Durchführung der Probenaufbereitung sowie mit der GC/MS-Messung und ihrer Auswertung befasst. Danach werden in Kapitel 4 die Ergebnisse der Messung dargestellt und grafisch wiedergegeben, bevor in der Diskussion auf die Gemeinsamkeiten sowie die Unterschiede inklusive der Vor- und Nachteile eingegangen wird. Den Abschluss stellt eine Zusammenfassung mit finaler Bewertung der Probenaufbereitungsverfahren dar.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Die GC/MS basiert auf zwei in Reihe geschalteten eigenständigen Messgeräten: einem Gaschromatographen (GC) und einem Massenspektrometer (MS). Durch die Zusammenschaltung ergeben sich weitere Analysemöglichkeiten. Die im GC aufgetrennten Gemische können mit dem MS bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt softwareunterstützt am angeschlossenen Computer.

Die Feuerwehr Hamburg verfügt über das MS E<sup>2</sup>M der Bruker Daltonik GmbH, zwei unterschiedliche mit Polysiloxanen beschichtete Kapillarsäulen und eine Luft-Boden-Sonde zur direkten Messung sowie zur Überwachung der Umgebung. Das E<sup>2</sup>M nutzt die Elektrostößionisation als Ionenquelle und als Analysator wird ein hyperbolischer Quadrupol verwendet. Als Trägergas kommt gefilterte Umgebungsluft zum Einsatz (3). Deshalb befassen sich die Abschnitte 2.1.1 und 2.1.2 vornehmlich mit dieser Bauform eines GC/MS.

#### 2.1.1 Gaschromatographie

Der GC trennt Gemische anhand der Siedetemperaturen und der Wechselwirkung mit der mobilen Phase (dem Trägergas) und der stationären Phase (der Säule) auf. Voraussetzung dafür sind Analyten, die sich zersetzungsfrei verdampfen lassen. Die Trennung erfolgt anhand der Durchlaufzeit durch die Säule, die als Retentionszeit bezeichnet wird. Diese ist zum einen stoffabhängig, wird zum anderen aber auch von der Bauform und der Einstellung des GC beeinflusst. Somit haben das Säulenmaterial, die Länge, der Trägergasfluss und der Temperaturverlauf entscheidende Auswirkungen auf die Retentionszeit und die Auftrennung.

Die wesentlichen Bestandteile eines GC sind der Einlass, die Säule und der Detektor. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau eines GC mit der gewundenen Säule, die vollständig vom Säulenofen umgeben ist. Dieser sorgt für eine einheitliche Temperierung der Säule.

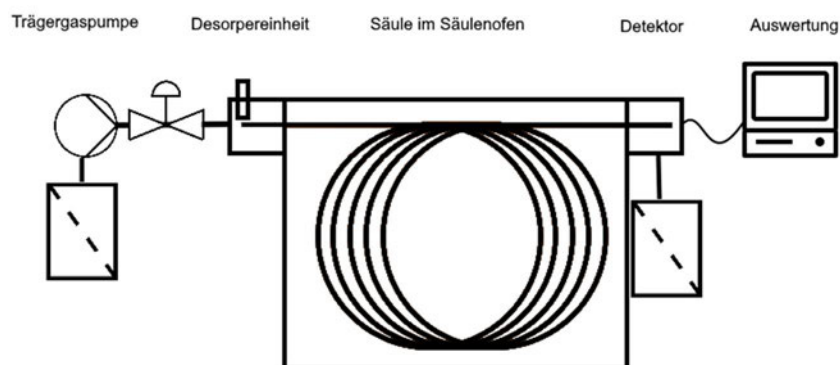


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen

### 2.1.1.1 Einlasssystem

Das Einlasssystem dient der Aufnahme der Probe und deren Verdampfung. In Abhängigkeit der Probenart kommen verschiedene Systeme zum Einsatz. In einem Injektionssystem wird die mit einer Spritze eingebrachte Probe in einer vorgeheizten Kammer schlagartig verdampft. Ein Thermodesorber löst die Probe vom Adsorbiermaterial. Hierfür heizt dieser sich mit der eingelegten Probe auf. Das hat eine Aufhebung der Bindung zwischen Adsorbens und Adsorbat zur Folge. Nach der Aufheizphase ist zur vollständigen Desorption eine Haltezeit notwendig. Anschließend spült das Trägergas die Analyten auf die noch kalte Säule. In Abbildung 2 wird der Temperaturverlauf von Thermodesorber und Säule beispielhaft dargestellt.

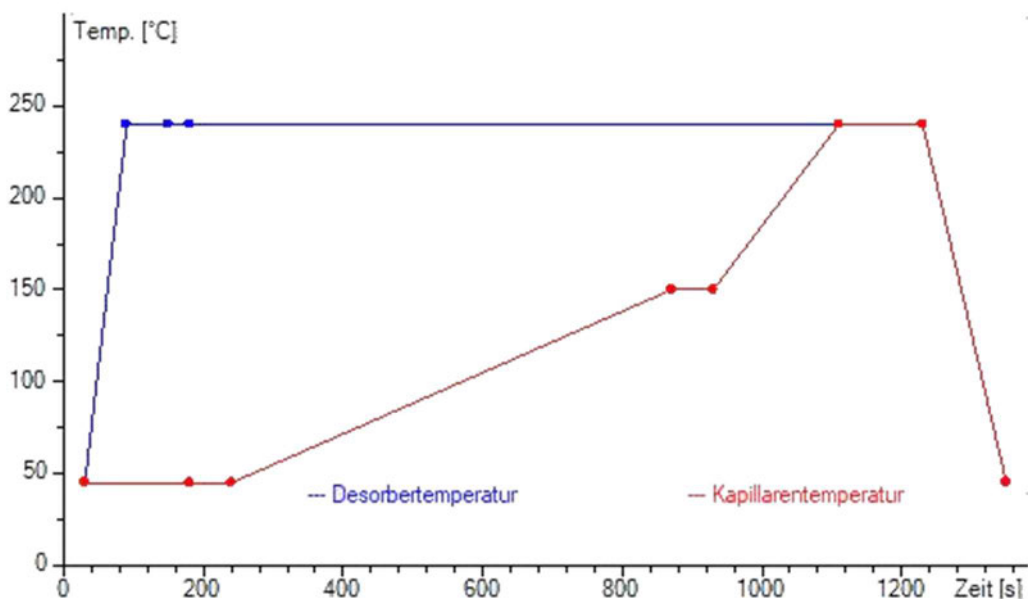


Abbildung 2: Temperaturverlauf im Gaschromatographen (4, bearbeitet)

### 2.1.1.2 Säule

In der Säule findet die Wechselwirkung zwischen den Analyten und der stationären Phase statt. Für diese existieren verschiedene Bauformen. Eine gepackte Säule ist mit einem Granulat gefüllt, das entweder selbst als stationäre Phase dient oder als deren Träger. Kapillarsäulen sind lange, dünne Röhren, innen mit einer wenige Mikrometer dicken stationären Phase ausgekleidet. Sie haben aufgrund ihrer besseren Auftrennung die gepackten Säulen fast vollständig verdrängt.

Die Geometrie der Säule hat einen erheblichen Einfluss auf ihre Auftrennung. Letztgenannte wird mit zunehmender Säulenlänge verbessert. Dadurch steigt allerdings gleichzeitig die Analysezeit. Dicke Säulen sind unempfindlicher gegenüber einem großen Probenvolumen und benötigen einen geringeren Trägergasdruck. Der hohe Volumenstrom kann jedoch die Vakuumpumpe des MSs überlasten, sodass ein System notwendig wird, das nur einen Teilstrom ins MS lässt.

Neben der Geometrie beeinträchtigt die Wahl der stationären Phase den Erfolg der Auftrennung maßgeblich. Die Eigenschaft der stationären Phase, Stoffe aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften zu unterscheiden, wird Selektivität genannt. Bei stationären Phasen aus Polysiloxanen, wie Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), in Abbildung 3 dargestellt, basiert die Selektivität hauptsächlich auf Wechselwirkungen durch Dispersion, Dipol- und Wasserstoffbrückenbindung.

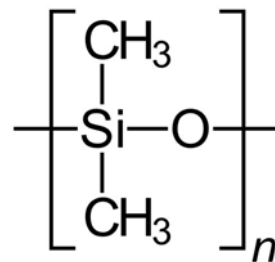


Abbildung 3: Strukturformel Poly(dimethylsiloxan)

Polysiloxane zeichnen sich durch ihre Reproduzierbarkeit sowie ihre thermische Beständigkeit aus und eignen sich für einen Großteil der Trennaufgaben (5). Durch Substitution der funktionellen Gruppen kann darüber hinaus die Ausprägung der verschiedenen Wechselwirkungen beeinflusst werden, um die stationäre Phase an die Trennaufgabe anzupassen. In Tabelle 1 werden die Auswirkungen auf die Stärke der Wechselwirkungen einiger funktionellen Gruppen wiedergegeben.

Tabelle 1: Auswirkungen der funktionellen Gruppen auf die Wechselwirkungen (6, bearbeitet)

<b>Funktionelle Gruppe</b>	<b>Dispersion</b>	<b>Dipol</b>	<b>Wasserstoffbrücken</b>
Methyl	stark	keine	keine
Phenyl	stark	schwach bis keine	schwach
Cyanopropyl	stark Sehr	stark	mittel
Trifluorpropyl	stark	mittel	schwach
Polyethylenglycol	stark	stark	mittel



### 2.1.1.3 Trägergas

Das Trägergas spült die gasförmige Probe über die Säule zum Detektor. Dabei darf dieses weder mit der Säule noch mit der Probe reagieren und sollte kaum Auswirkung auf den Detektor haben. Wird ein MS als Detektor verwendet, lässt sich das durch ein Trägergas mit geringer Molekülmasse erreichen. Fragmente mit einer geringeren Masse als das Trägergas werden nicht erfasst oder durch eine Software ausgeblendet.

Aufgrund der genannten Anforderungen hat sich Helium in den meisten Anwendungen als Trägergas durchgesetzt. Es ist allerdings nur begrenzt verfügbar, muss technisch aufbereitet werden und steht ausschließlich in Druckgasflaschen zur Verfügung. Wasserstoff kann vor Ort in Wasserstoffgeneratoren produziert werden und so eine wirtschaftliche Alternative darstellen.

Das einfachste Trägergas ist Umgebungsluft. Diese wird lediglich durch Aktivkohlefilter gereinigt und liegt folglich uneingeschränkt vor. Trockene Luft besteht in Bodennähe hauptsächlich aus Stickstoff (75,51 Gew.-%), Sauerstoff (23,01 Gew.-%), Argon (1,286 Gew.-%) und Kohlenstoffdioxid (0,04 Gew.-%) (7). Letzteres bildet den schwersten Bestandteil und begrenzt dadurch das analytisch nutzbare Spektrum am meisten. In dem in Abbildung 4 dargestellten Massenspektrum von Kohlenstoffdioxid ist deutlich erkennbar, dass nur Masse-zu-Ladungsverhältnisse ( $m/z$ ) größer als 45 zur Analyse verwendet werden können, da sich Peaks mit einem  $m/z$  von 44 oder 45 nicht eindeutig dem Trägergas oder dem Analyten zuordnen lassen.

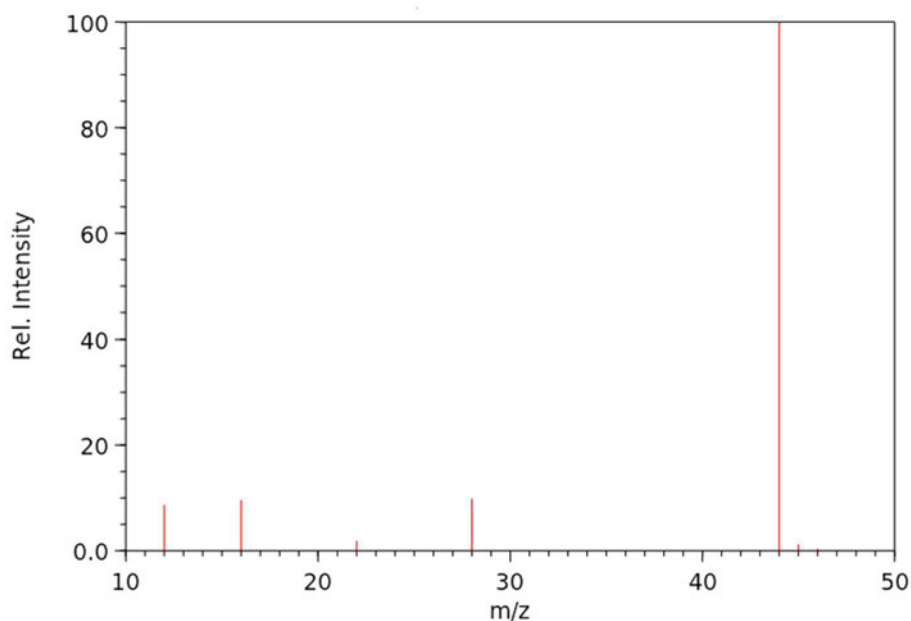


Abbildung 4: Das Massenspektrum von Kohlenstoffdioxid (Quelle: NIST Chemistry WebBook)

#### 2.1.1.4 Detektor

Der Detektor hat die Aufgabe, das Erreichen des Säulenendes der Analyten nachzuweisen. Damit können im Computer unter Berücksichtigung der Zeit die typischen Chromatogramme, wie sie Abbildung 5 zeigt, dargestellt werden.

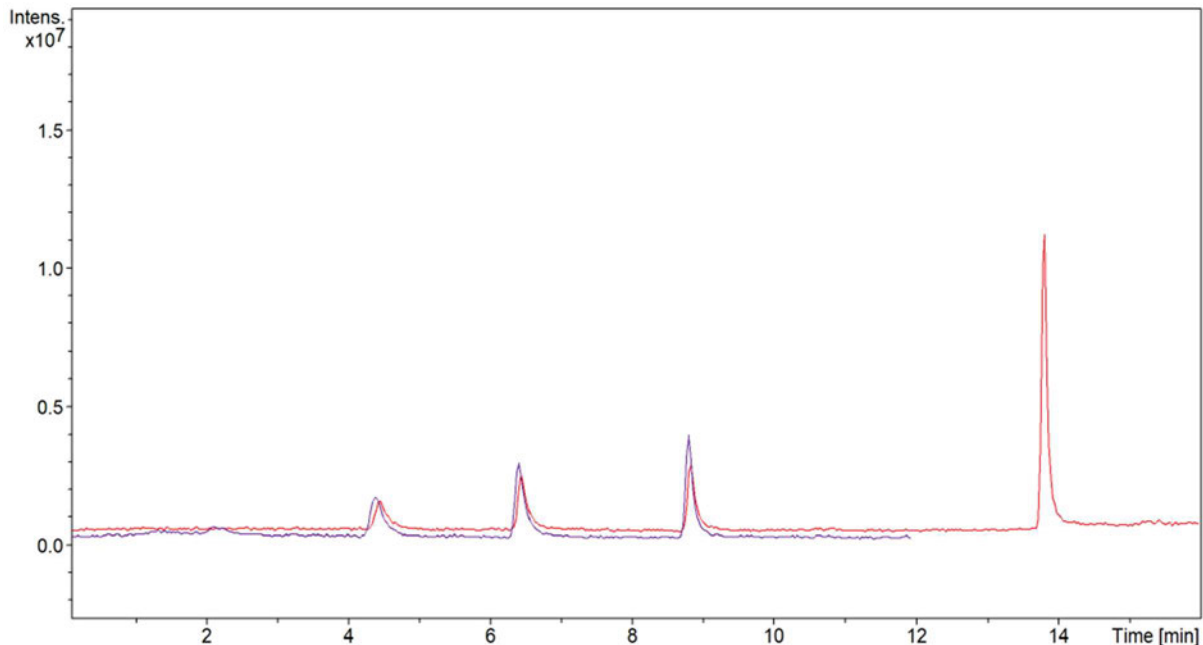


Abbildung 5: Chromatographische Auftrennung mit deutlichen Peaks

Die Wahl des Detektors ist vom Trägergas und von den Analyten abhängig. Während das Trägergas keinen Einfluss auf den Detektor haben sollte, muss dieser für die Analyten eine hohe Nachweisempfindlichkeit besitzen. Es können zum Beispiel Wärmeleitfähigkeit-, Flammenionisation-, Elektroneneinfang-, Flammenphotometrie-, Stickstoff-Phosphor-, Schwefel-Chemilumineszenz- und Photoionisationsdetektoren in Betracht gezogen werden. In der Massenspektrometrie-Kopplung kommt der GC ohne eigenen Detektor aus, da das MS diese Aufgabe übernimmt.

#### 2.1.2 Massenspektrometrie

Mit einem MS lassen sich die Massen von Atomen und Molekülen oder ihren Fragmenten bestimmen. Dazu werden die gasförmigen Analyten zunächst ionisiert und durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Der Analysator trennt die Ionen anschließend nach ihrem  $m/z$  auf, bevor der Detektor die Ionenanzahl auswertet und in ein verarbeitbares Signal wandelt. Damit die beschleunigten Ionen ausschließlich durch den Analysator beeinflusst werden und nicht durch die Kollision oder die Wechselwirkung mit anderen Teilchen, findet das Verfahren im Hochvakuum statt.

### 2.1.2.1 Ionenquelle

Um ein  $m/z$  bestimmen zu können, sind zunächst geladene Teilchen notwendig. Die Ionenquelle nutzt unter anderem die Elektronenstoßionisation, um die Analyt-Moleküle zu ionisieren. Dabei werden die Moleküle mit beschleunigten Elektronen beschossen. Durch Wechselwirkungen entstehen die positiven Molekülionen, die aufgrund ihrer hohen inneren Energie oft zu Fragmenten zerbrechen. Ein elektrisches Feld sorgt für das Beschleunigen der Ionen beim Verlassen ihrer Quelle.

### 2.1.2.2 Analysator

Der Analysator hat die Aufgabe, die Ionen auf Basis ihres  $m/z$  aufzuteilen, sodass sie einzeln detektiert werden können. Das kann entweder durch die Streuung über unterschiedliche Kurvenradien im Magnetfeld bei einem Sektorfeld-Massenspektrometer oder die Nutzung eines variablen Bandfilters vor dem Detektor erreicht werden. Dieses Prinzip nutzt auch der im  $E^2M$  verbauete Quadrupol-Massenspektrometer. Die Ionen durchfliegen zwei Elektronenpaare, die gegenteilig gepolt sind und an denen eine Spannung mit Gleich- sowie Wechselstromanteil anliegt. Während die schweren positivgeladenen Ionen eher auf den negativen Gleichspannungsanteil reagieren, werden die leichten Kationen maßgebend von den negativen Amplituden der Wechselspannung beeinflusst. Durch Variation der Frequenz der Wechselspannung kann das durchgelassene  $m/z$  beeinträchtigt und so der gesamte Bereich nacheinander abgescannt werden. Beim  $E^2M$  geschieht das mit einer Geschwindigkeit von 7200 Da/s bei einer Schrittweite von 0,1 Da (3).

### 2.1.2.3 Detektor

Der Detektor zählt die vom Analysator durchgelassenen Ionen. Um einzelne Ionen bestimmen zu können, ist eine Verstärkung notwendig. Diese Aufgabe übernimmt im  $E^2M$  ein Kanalelektronenvervielfacher. Er besteht aus einem Glasröhrchen, im Innern mit einer hochohmigen Schicht überzogen, die als Dynode fungiert. Trifft ein Ion auf den Belag, werden Sekundärelektronen erzeugt und durch das vorhandene elektrische Feld beschleunigt. Erreichen die Sekundärelektronen erneut die Beschichtung, entstehen Tertiärelektronen. So resultieren Elektronenlawinen, die gut nachweisbar sind und ein Zählen der Ionen ermöglichen (8).

### 2.1.3 Auswertung

Aufgrund der Molekülstruktur lassen sich Vorhersagen zu möglichen Fragmenten treffen. Verzweigte Alkane brechen zum Beispiel überwiegend an Verkettungspunkten. Umgekehrt können aus dem Massenspektrum auch Eigenschaften des Moleküls abgeleitet werden. Der Moleküllion-Peak zeigt die Masse des Moleküls an. Mit seiner Hilfe kann auch die Anzahl der Stickstoffatome erschlossen werden. Allerdings ist diese Auswertung in der Praxis von geringer Relevanz, da überwiegend die computerunterstützte Auswertung mit Referenzspektren aus Datenbanken genutzt wird. Zu diesem Zweck stellt das National Institute of Standards and Technology (NIST) als Bundesbehörde im Geschäftsbereich des US-Handelsministeriums eine umfangreiche Datenbank mit Massenspektren von mehr als 300 000 Verbindungen zur Verfügung (9).

### 2.2 Adsorption und Desorption

„Adsorption ist der Vorgang, bei dem ein Stoff an einer Oberfläche haftet.“ (10, S. 48). Wenn gasförmige Stoffe eine Kontaktfläche mit einer festen Phase haben, können sie sich an ihr anreichern. Dieser Vorgang wird als Adsorption bezeichnet. Die Desorption ist der Umkehrprozess, also das Lösen der angereicherten Stoffe. Diese Abläufe basieren auf elektrostatischen Kräften zwischen der gasförmigen und der festen Phase. Bei Kräften durch eine chemische Bindung spricht man von einer Chemisorption. Diese hat eine wesentlich höhere Adsorptionseenthalpie als die Physisorption, bei der ausschließlich Van-der-Waals-Kräfte (schwache nicht kovalente Wechselwirkungen) wirken (11, S.103 f). Die Adsorptionseenthalpie beschreibt die freiwerdende Energie bei der Adsorption. Sie muss zur Desorption aufgebracht werden.

Die adsorbierte Stoffmenge ist von mehreren Faktoren abhängig. Eine vergrößerte Oberfläche und ein höherer Gasdruck steigern die adsorbierte Stoffmenge. Dabei hat die Oberfläche einen direkt proportionalen Einfluss auf die adsorbierte Stoffmenge, während der Einfluss des Gasdruckes durch eine Langmuir-Isotherme, wie in Formel 2.1, beschrieben werden kann (11, S. 104ff).

$$y = y_{max} \frac{K_A p}{1 + K_A p} \text{ mit } K_A = \frac{k_A}{k_D} \quad 2.1$$

In der genannten Formel steht  $p$  für den Gasdruck,  $y_{max}$  für den für  $y$  höchstmöglichen Wert und  $k_A$  sowie  $k_D$  für die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und der Desorption.

## 2.3 *Probenaufbereitung*

Durch die geringen Konzentrationen der Analyten im Wasser wäre die Injektion einer großen Menge Flüssigkeit notwendig, um messbare Analytenmengen zu erreichen. Obwohl Wasser im verwendeten GC/MS nicht detektierbar ist, kann es trotzdem das MS überlasten. Außerdem wird auch der GC beeinträchtigt. Ein Milliliter Wasser verdampft bei 100 °C zu ungefähr 1600 Milliliter Wasserdampf (vgl. 12, S. 572). Das beeinflusst nicht nur den Trägergasstrom, sondern kann durch den Druckanstieg auch zur Beschädigung der Säule führen. Deshalb ist es notwendig, die Proben durch entsprechende Verfahren aufzubereiten.

### 2.3.1 *Purge & Trap*

Das Purge & Trap-Verfahren besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten. Zunächst wird die wässrige Probe von einem Gas durchströmt, das flüchtige Substanzen in einem Verdunstungsprozess in die Gasphase überführt. Anschließend werden die Substanzen auf einem geeigneten Adsorbentmaterial fixiert und angereichert.

#### 2.3.1.1 *Funktion der Gaswaschflasche*

Stoffe können auch unterhalb ihres Siedepunktes in die gasförmige Phase übergehen. Diesen Vorgang nennt man Verdunsten. Oberhalb des absoluten Nullpunktes befinden sich die Teilchen immer in Bewegung. Durch unterschiedliche Geschwindigkeiten ist es einzelnen Teilchen möglich, die Anziehungskräfte in der Flüssigkeit zu überwinden und in den Gasraum oberhalb der Flüssigkeit überzugehen. In Abhängigkeit von ihrer Energie können diese Teilchen auch wieder in die Flüssigkeit zurückkehren. In einem geschlossenen System stellen sich deshalb das Phasengleichgewicht (13) sowie ein stoffspezifischer Partialdruck ein, der als Dampfdruck bezeichnet wird. Durch die Fritte (Filter aus porösem Glas) in der Gaswaschflasche wird die Luft mit einer großen Oberfläche durch die wässrige Lösung gespült. So können die Analyten ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase schnell herbeiführen. Der kontinuierliche Luftstrom spült die gasförmigen Analyten allerdings aus der Flasche und ersetzt die gemischte Gasphase durch reine Luft, sodass weitere Teilchen in die Gasphase übergehen. Ein ausreichend großes Luftvolumen ermöglicht so die vollständige Extraktion der Analyten.

#### 2.3.1.2 *Adsorbentmaterial*

Das Adsorbentmaterial muss hohe Anforderungen erfüllen. Zum einen muss es die gasförmigen Analyten zuverlässig und vollständig binden. Gleichzeitig müssen sich diese leicht wieder desorbieren lassen, ohne das Adsorbentmaterial zu beschädigen oder nachfolgende Messsysteme zu beeinflussen. Bei den Probenaufbereitungen im Rahmen dieser Arbeit kamen Adsorbentzien auf Polymerbasis zum Einsatz. Diese verfügen zwar über ein geringeres Adsorptionsvermögen als Aktivkohle, allerdings können die Analyten vollständig desorbiert und die Röhrchen wiederverwendet werden (14).

Hierzu fanden Tenax-Röhrchen Anwendung. Dabei bezeichnet Tenax den Markenname der niederländischen AkzoNobel N.V. für das Polymer Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid) (siehe Abbildung 6), das zuvor durch General Electric als nicht leitende Beschichtung patentiert wurde (15, 16).

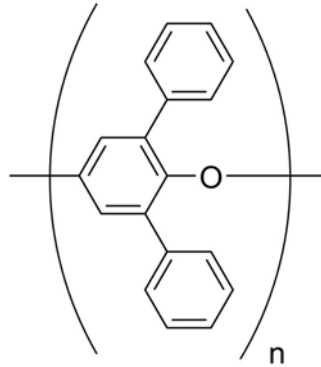


Abbildung 6: Strukturformel Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid)

Bereits während der Raummission von Skylab 4 der Vereinigten Staaten von Amerika im Jahr 1973 wurden mit Tenax-Granulat gefüllte Röhrchen für die Anreicherung von flüchtigen Verbindungen aus der Kabinenatmosphäre genutzt (17).

### 2.3.2 Dünnschichtmikroextraktion

Die thin-film-solid-phase-microextraction (TF-SPME) stellt eine Weiterentwicklung der solid-phase-microextraction (SPME) dar. Aufgrund des größeren Oberflächen-Volumenverhältnisses können mit TF-SPME innerhalb kurzer Zeit größere Mengen der Analyten extrahiert werden. Dadurch sind eine höhere Extraktionseffizienz und Empfindlichkeit möglich, ohne die Analysezeit anzuheben (18). Um die TF-SPME zu verstehen, muss zunächst die SPME genauer betrachtet werden.

#### 2.3.2.1 Das Prinzip der Festphasenmikroextraktion

Die SPME basiert auf einer Gleichgewichtsreaktion zwischen der Probe und der Faserbeschichtung. Formel 2.2 beschreibt dieses Gleichgewicht unter Berücksichtigung des Massenerhaltungssatzes (19).

$$c_0 V_s = c_s V_s + c_f V_f \quad 2.2$$

Dabei sind  $c_s$  und  $c_f$  die Gleichgewichtskonzentrationen in der Probe sowie in der Faserbeschichtung und  $V_s$  sowie  $V_f$  die zugehörigen Volumina.

Das Verhältnis zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen ist als Verteilungskoeffizient definiert (19):

$$K_{fs} = \frac{c_f}{c_s} \quad 2.3$$

Setzt man Formel **2.3** in **2.2** ein und stellt nach  $c_f$  um, erhält man:

$$c_f = c_0 \frac{K_{fs}V_s}{K_{fs}V_f + V_s} \quad \mathbf{2.4}$$

Durch Multiplikation mit  $V_f$  kann die in der Faserbeschichtung aufgenommene Stoffmenge berechnet werden.

$$n = c_f V_f = c_0 \frac{K_{fs}V_s V_f}{K_{fs}V_f + V_s} \quad \mathbf{2.5}$$

Wenn das Probenvolumen sehr groß ( $V_s \gg K_{fs}V_f$ ) ist, lässt sich folgende Vereinfachung durchführen (19):

$$n = K_{fs}V_f C_0 \quad \mathbf{2.6}$$

In Formel **2.6** wird der Vorteil der TF-SPME gegenüber der SPME direkt ersichtlich. Durch die Membran ist deutlich mehr Beschichtung verfügbar. Infolge des steigenden Volumens kann eine größere Stoffmenge aufgenommen werden. Außerdem zeigt sich der Vorzug gegenüber der vollständigen Extraktion. Die extrahierte Stoffmenge ist unabhängig vom Probenvolumen. So kann das Verfahren auch bei unbekanntem Probenvolumen oder in offenen Systemen angewendet werden.

### 2.3.2.2 Aufbau der Membran

Die Basis der Membran (in Abbildung 7 dargestellt) bildet ein Kohlenstoffgewebe. Auf dieses sind die „hydrophilic lipophilic balanced“ (HLB)-Partikel mit PDMS geklebt (20, 21). Deswegen werden diese Membranbeschichtungen auch als PDMS/HLB-Beschichtung bezeichnet.



Abbildung 7: TF-SPME-Membran

Die Partikel werden in einem Fällungspolymerisationsverfahren hergestellt und bestehen aus Poly(divinylbenzol-co-N-vinylpyrrolidon). Sie besitzen eine spezifische Oberfläche von  $335 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und einen mittleren Porendurchmesser von  $13 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Sie wurden entwickelt, um eine polaritätsausgeglichene Extraktion zu ermöglichen (21).

## 2.4 Kalibrierung

Um das Chromatogramm für die quantitative Analyse nutzen zu können, ist zunächst eine Kalibrierung notwendig. Mit Hilfe der so erstellten Kalibriergeraden kann die gemessene Peakfläche in eine Konzentration umgerechnet werden. Wenn ausreichend Proben mit festdefinierten unterschiedlichen Konzentrationen vermessen und die Peakflächen dokumentiert sind, kann mit der linearen Regression (vgl. Abschnitt 2.5.2) eine Kalibriergerade erstellt werden, die das Ansprechverhalten des Sensors stoffspezifisch, wie in Formel 2.7, widerspiegelt. Dabei stellt  $A(c)$  die Peakfläche,  $c$  die Konzentration,  $a$  die Steigung sowie  $b$  den Ordinatenabschnitt dar.

$$A(c) = a \cdot c + b \quad 2.7$$

Wenn im Probenaufbereitungsprozess mit Analytverlusten oder einer Matrixverdunstung und den dadurch bedingten Konzentrationsabweichungen zu rechnen ist, kann das Heranziehen eines internen Standards dieses Problem lösen. Dieser wird frühzeitig in definierter Menge der Probe hinzugefügt und im weiteren Verfahren idealerweise genauso beeinflusst wie die Analyten. Dadurch bleibt das Verhältnis zwischen den Analyten und dem internen Standard konstant. So kann man Kalibriergeraden mit Hilfe der Peakflächenverhältnisse  $\frac{A_A}{A_i}$  und der Konzentrationsverhältnisse  $\frac{c_A}{c_i}$ , wie in Formel 2.8 dargestellt, berechnen.

$$\frac{A_A}{A_i} \left( \frac{c_A}{c_i} \right) = a \cdot \frac{c_A}{c_i} + b \quad 2.8$$

Damit der Einsatz des internen Standards sinnvoll ist, muss sich dieser ähnlich wie die Analyten verhalten, aber gleichzeitig deutlich von diesen differenzierbar sein. Beim Einsatz eines MS als Detektor bieten sich Substanzen an, bei denen der Wasserstoff durch Deuterium ersetzt worden ist. So enthält der verfügbare interne Standard der Bruker Daltonik GmbH die in Tabelle 2 dargestellten Substanzen in Konzentrationen von 5 µg/ml in Methanol gelöst.

Tabelle 2: Zusammensetzung des internen Standards

**S<sub>i</sub>**  
Benzol-D6  
Toluol-D8  
p-Xylol-D10  
Naphthalin-D8



## 2.5 Fehlerrechnung

### 2.5.1 Messabweichungen und -unsicherheiten

Bei vielen Größen ist es nicht möglich, diese exakt zu bestimmen. Der Unterschied zwischen dem Messwert und dem wahren Wert wird als Messabweichung bezeichnet. Dieses kann verschiedene Ursachen haben.

Systematische Abweichungen ergeben sich zum Beispiel durch fehlerhafte Messmittel (z.B. falsche Kalibrierung) oder ungeeignete Messverfahren (Beeinflussung der Messgröße durch das Messverfahren). Sie beeinflussen alle Messwerte auf die gleiche Weise und somit die Genauigkeit der Messergebnisse. Bekannte Ursachen für systematische Abweichungen sollten entfernt oder der Einfluss durch Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Unbekannte Ursachen und deren Auswirkungen müssen wie zufällige Abweichungen behandelt werden.

Zufällige Abweichungen sind nicht vorhersagbare und nicht beeinflussbare Abweichungen der Messwerte. Sie führen bei einer Wiederholung der Messung zu einer Streuung der Messwerte. Um den Einfluss von zufälligen Abweichungen zu verringern, werden Mehrfachmessungen durchgeführt.

Die Präzision gibt an, wie nah die Messwerte beieinanderliegen. Je näher sie sich zueinander befinden, desto präziser ist die Messung und geringer ist der Einfluss von zufälligen Abweichungen.

Die Genauigkeit einer Messung gibt an, wie nah der Messwert am wahren Wert liegt. Da Letzterer in der Praxis unbekannt ist, kann die Genauigkeit der Messung in der Regel nicht angegeben werden.

Aufgrund der Messabweichungen muss neben dem Messwert, in Form des besten Schätzwertes, auch die Messunsicherheit angegeben werden. Wenn ausschließlich zufällige Abweichungen vorliegen, ist der beste Schätzwert in der Regel der arithmetische Mittelwert  $\bar{q}$ . Dieser lässt sich bei  $n$  Messungen der Größe  $q$  gemäß Formel **2.9** berechnen (22).

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad \mathbf{2.9}$$

Dann lässt sich die Standardunsicherheit  $s(\bar{q})$  mit der Formel **2.10** bestimmen:

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2} \quad \mathbf{2.10}$$

Alternativ kann die Standardunsicherheit auch aus früheren Daten, Herstellerspezifikationen oder Zertifikaten ermittelt werden (22).

Wenn eine Größe nicht direkt gemessen werden kann, sondern aus mehreren bestimmten Werten berechnet wird, beeinflussen alle gemessenen Größen  $x_i$  die Unsicherheit der berechneten Größe  $y$ . Durch Formel **2.11** kann die kombinierte Unsicherheit  $u_c(y)$  ermittelt werden. Hierbei ist  $f$  die Funktion zur Berechnung von  $y$  aus  $x_i$  (22).

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta f}{\delta x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad \mathbf{2.11}$$

### 2.5.2 Lineare Regression unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten

Auch bei der Kalibrierung und der damit einhergehenden linearen Regression ist die Messunsicherheit zu berücksichtigen. Da jedes Wertepaar  $(x_i; y_i)$  über eine individuelle Messunsicherheit verfügt, werden diese entsprechend gewichtet. So erhält ein Wert mit einer geringen Unsicherheit einen größeren Einfluss auf die resultierende Gerade. Unter Berücksichtigung des optimalen Wichtungsfaktors in Form des Kehrwertes der Varianzen erhält man die in Formel **2.12** dargestellte Funktion zur Minimierung (23).

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} (ax_i + b - y_i)^2 \quad \mathbf{2.12}$$

Durch partielles Ableiten und Nullsetzen (Formel **2.13** und **2.14**) erhält man ein Gleichungssystem, das die Faktoren  $a$  und  $b$  für eine Funktion  $y(x) = ax + b$ , die die geringsten Abweichungen zu den Messwerten darstellt, liefert.

$$\frac{\delta \chi^2}{\delta a} = \sum_{i=1}^N \frac{2}{(\delta y_i)^2} (ax_i + b - y_i)x_i = 0 \quad \mathbf{2.13}$$

$$\frac{\delta \chi^2}{\delta b} = \sum_{i=1}^N \frac{2}{(\delta y_i)^2} (ax_i + b - y_i) = 0 \quad \mathbf{2.14}$$

Formel **2.15** und **2.16** zeigen die Lösung des Gleichungssystems.

$$a = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i y_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} y_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}}}{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i^2}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} - \left( \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \right)^2} \quad \mathbf{2.15}$$

$$b = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i^2}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} y_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i y_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}}}{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i^2}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} - \left( \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \right)^2} \quad \mathbf{2.16}$$

Zusätzlich können noch die Unsicherheiten für die Steigung  $a$  und den Ordinatenabschnitt  $b$  der Regressionsgeraden wie in Formel **2.17** und **2.18** berechnet werden.

$$\delta a = \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i^2}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \left( \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \right)^2 \right)} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \quad \mathbf{2.17}$$

$$\delta b = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i^2}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}}}{\sqrt{\left( \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i^2}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \left( \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2} x_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \right)^2 \right)} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(\delta y_i)^2}} \quad \mathbf{2.18}$$

### 2.5.3 Korrelationskoeffizient

Es sollte zudem berücksichtigt werden, ob ein linearer Zusammenhang besteht. Die lineare Regression lässt sich auch auf Daten anwenden, die keine Korrelation aufweisen. Der Korrelationskoeffizient  $r$  ist ein Maß für diesen Zusammenhang. Wenn  $|r| \approx 1$ , liegt ein großer linearer Zusammenhang vor. Bei  $r = 0$  gibt es keine Korrelation (24). Der Korrelationskoeffizient berechnet sich gemäß Formel **2.19**.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2)(\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2)}} \quad \mathbf{2.19}$$

### 3 Methode

#### 3.1 Probenvorbereitung

Um ein breites Spektrum an möglichen organischen Lösungsmitteln abzudecken, wurden für die Standards Stoffe mit verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften verwendet. Eine umfangreiche Aufstellung der Eigenschaften ist notwendig, um auch in der Praxis unbekannte Stoffe identifizieren zu können. Da Wechselwirkungen zwischen Molekülen maßgeblich durch ihre funktionellen Gruppen beeinflusst werden, wurden für die Standards verschiedene Stoffgruppen eingesetzt: Ester, Sulfoxide, Alkohol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren und Aromaten. Insbesondere durch die, im Purge & Trap-Verfahren ausgenutzte, Flüchtigkeit ist dieses Verfahren abhängig von der Siedetemperatur der Verbindungen. Vorversuche mit der TF-SPME-Methode ließen ebenfalls auf einen Einfluss der Siedetemperatur schließen. So kamen Stoffe mit einem Siedetemperaturbereich von 61 °C bis 230 °C zum Einsatz (vgl. S. XI). Um eine saubere chromatische Auftrennung der Substanzen zu gewährleisten, wurden die sechs verwendeten Substanzen in zwei Standards aufgeteilt. Die Zusammensetzung der Standards spiegelt sich in Tabelle 3 wider.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Standards

<b>S<sub>1</sub></b>	<b>S<sub>2</sub></b>
Ethylacetat	Trichlormethan
Dimethylsulfoxid	Propansäure
1,4-Butandiol	o-Nitrotoluol

Um Kalibriergeraden zu erstellen und Nachweisgrenzen zu ermitteln, wurden die Standards in fünf Konzentrationen vorbereitet. Die Bachelorarbeit von Sophia Cirkel zeigt, dass die meisten untersuchten Stoffe bei einer Konzentration oberhalb von 0,5 mmol/l nachweisbar sind (24). Deshalb müssen höhere Konzentrationen nicht betrachtet werden, um Nachweisgrenzen zu ermitteln. Bei der größten Verdünnung gaben die predicted no effect concentrations (PNEC) einen Anhaltspunkt. Dieser liegt im Mittel im unteren einstelligen Milligramm-pro-Liter-Bereich. Tabelle 4 zeigt die resultierenden Stoffkonzentrationen  $c_i$ .

Tabelle 4: Konzentrationen der Standards

	<b>c<sub>1</sub></b>	<b>c<sub>2</sub></b>	<b>c<sub>3</sub></b>	<b>c<sub>4</sub></b>	<b>c<sub>5</sub></b>
mmol/l	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02

Für jeden Standard bei jeder Konzentration wurden für das Purge & Trap-Verfahren drei Proben zu je 200 ml und für die Dünnschichtmikroextraktion 100 ml zum Verteilen auf drei Vials angefertigt. Hierbei wurde die errechnete Volumenkonzentration  $\sigma_i$  verwendet (siehe S. XII) und pipettiert.

## 3.2 Probenaufbereitung

### 3.2.1 Purge & Trap

Die genutzte Purge & Trap-Methode basiert auf einer internen Handlungsempfehlung der Feuerwehr Hamburg zur Analyse von leichtflüchtigen Schadstoffen in wässriger Matrix und bedient sich zum Großteil der Ausrüstung aus der Luftprobenahme.

Von der Probe werden 200 ml in eine 250-ml-Glasflasche gefüllt und 5 µl des internen Standards hinzugefügt. Der Gaswaschdeckel verfügt über ein Glasröhrchen mit Fritte als Einlass und ein Gewinde als Auslass, auf das die Sammelkartusche geschraubt werden kann. Diese nimmt das Tenax-Röhrchen auf und dichtet es ab, sodass keine Umströmung des Röhrchens möglich ist. Abbildung 8 zeigt den extraktionsbereiten Aufbau.



Abbildung 8: Aufbau Purge & Trap

Über einen Schlauch mit der Sammelkartusche verbunden erzeugt die Röhrchenpumpe einen Unterdruck. Zum Ausgleich strömt Luft vom Einlass durch die Fritte und die Probe bis zum Tenax-Röhrchen. Das Hubvolumen der Röhrchenpumpe beträgt dabei  $100 \pm 5 \text{ cm}^3$  (25). Um die Überladung des GC/MS zu vermeiden, werden nur zwei Hübe (200 ml) auf das erste Tenax-Röhrchen gezogen. Nach dem Austausch des Röhrchens folgen zehn weitere Hübe. Diese Variation der Hubanzahl findet in Anlehnung an die Luftprobenahme-Empfehlung des Bundesamtes für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe statt (26,S. 65ff). Das Röhrchen, auf das zehn Hübe gezogen wurden, wird nur im GC/MS analysiert, wenn bei der Analyse des ersten Röhrchens keine Intensitäten von mehr als  $10^6$  gemessen wurden.

### 3.2.2 Dünnschichtmikroextraktion

#### 3.2.2.1 Anpassung des Thermodesorptionsröhrchens

Die TF-SPME-Membranen sind zwar flexibel, reagieren aber empfindlich auf ein Knicken. Das Einführen durch die kleine Öffnung des Thermodesorptionsröhrchens kann deshalb die Membran beschädigen. Es entstehen Risse an ihren kurzen Enden (24,S. 45).

Die genutzten Thermodesorptionsröhrchen sind modifizierte Tenax-Röhrchen. Diese wurden im Bunsenbrenner aufgeschmolzen. Anschließend wurde das Tenax entfernt und die Röhrchen im Ultraschallbad gereinigt. In Abbildung 9 ist auf der rechten Seite die vergrößerte Öffnung des Röhrchens zu erkennen.



Abbildung 9: Modifiziertes Tenax-Röhrchen für TF-SPME

Zur Überprüfung der Funktion des aufgeschmolzenen Röhrchens wurden 5  $\mu\text{l}$  des internen Standards auf das Tenax gegeben und eine Kontrollmessung durchgeführt. Abbildung 10 zeigt das resultierende Chromatogramm (in Rot dargestellt) und zusätzlich das Chromatogramm einer Messung mit 5  $\mu\text{l}$  internen Standards auf einem regulären Röhrchen (in Grün). Der Vergleich belegt, dass das Aufschmelzen keinen Einfluss auf die Messung hat.

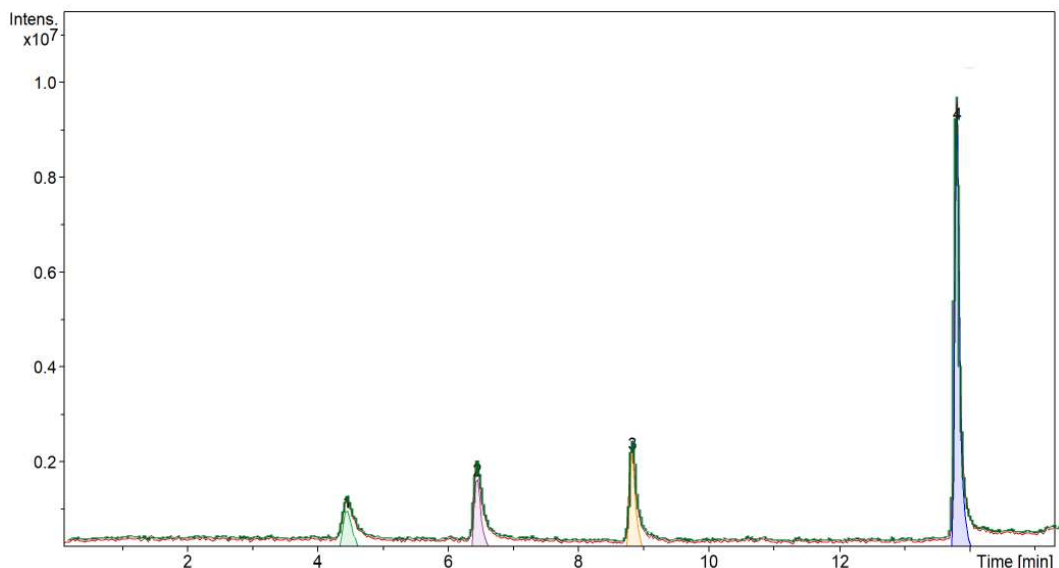


Abbildung 10: Chromatogramm-Vergleich eines normalen und eines aufgeschmolzenen Tenax-Röhrchens

### 3.2.2.2 Extraktion

Die Methode zur Extraktion mittels TF-SPME wurde aus der Bachelorarbeit von Sophia Cirkel übernommen (24, S. 28f). Es finden Membranen mit PDMS/HLB-Beschichtung Anwendung, da diese gegenüber einer PDMS/Divinylbenzol-Beschichtung eine größere Stoffmenge extrahiert und auch für mehr Substanzen nutzbar ist (21, 24).

Vials mit einem Volumen von 30 ml werden zu zwei Dritteln mit den vorbereiteten Proben gefüllt, 5 µl des internen Standards und ein Magnetföhrfisch hinzugefügt. Die TF-SPME-Membran hängt im Nadelöhr einer Nähnnadel, die von unten durch das Septum im Deckel des Vials gestochen wurde. Auf der Oberseite stabilisiert ein mit dem Deckel verklebter Reagenzglasstopfen die Nadel. In Abbildung 11 ist der Aufbau zu sehen.



Abbildung 11: Aufbau der TF-SPME-Extraktion

Die Extraktion findet bei einer Probentemperatur von  $20 \pm 1$  °C und einer Rührgeschwindigkeit von 750 Umdrehungen pro Minute für 15 Minuten statt. Anschließend wird die Membran mittels Pinzette aus dem Öhr in ein Thermodesorptionsröhrchen überführt. Das Röhrchen kann danach ins GC/MS eingesetzt werden.



### 3.3 Messung

Mit jedem Verfahren wurden pro Konzentration und Standard drei Messungen durchgeführt. Hierfür wurde jedes Mal eine neue Probe genutzt. Ergänzend wurden für das Purge & Trap-Verfahren noch Proben des internen Standards mit 50 Hüben genommen, um die Auswirkungen der Hubanzahl betrachten zu können.

Beim anschließenden Messlauf im GC/MS kam die Methode *GC MXT-1 Desorber* (VOC) der Bruker Daltonik GmbH zum Einsatz. Die Abkürzung VOC steht für flüchtige organische Verbindungen (englisch: Volatile Organic Compounds). Diese Methode dient zur „Detektion von leichtflüchtigen Verbindungen im GC-Desorbermodus [für] Probenahmeröhrchen“ (4). Tabelle 5 zeigt die Parameter dieser Methode.

Tabelle 5: Parameter der GC/MS-Methode

<b>Gaschromatograph-Parameter</b>			
Standby-Temperatur von GC-Einlass und Kapillare	45	°C	
Einlassventil-Temperatur	220	°C	
Probeneinlass	Desorber		
Probeneinlass-Temperatur	240	°C	
Haltezeit	60	s	
Beladezeit (Splitless)	10	s	
Beladezeit (Split)	20	s	
Druck beim Beladen	600	mbar	
Temperaturgradient	0 10 30	K/min	
Endtemperatur	45 150 240	°C	
Haltezeit	60 60 120	s	
Durchfluss der Kapillare bei Temperatursteuerung	1,5	ml/min	
<b>Massenspektrometer-Parameter</b>			
Integrationszeit	5	ms	
Spektren-Startmasse	46	m/z	
Spektren-Endmasse	350	m/z	
Verzögerung der Spektrenaufnahme	5	s	

### 3.4 Auswertung

Zur Auswertung der Chromatogramme wird die Software EMM-Analysis 4.2 der Bruker Daltonik GmbH verwendet (4). Diese identifiziert im Chromatogramm selbstständig die Peaks und ermittelt die Peakflächen. Anschließend lassen sich die Substanzen der einzelnen Peaks mit der hinterlegten NIST-Datenbank vergleichen und so bestimmen. Die Software bietet auch die Möglichkeit, Berichte der Messung zu exportieren.

### 3.5 Bewertung

Um die beiden Verfahren objektiv vergleichen zu können, sind zunächst Bewertungskriterien für die Anwendbarkeit der Probenaufbereitungsverfahren notwendig.

- **Nachweissicherheit und Anfälligkeit für Fehlnachweise:**  
Bevor eine quantitative Auswertung der Analytkonzentrationen stattfinden kann, muss ein zuverlässiger qualitativer Nachweis sichergestellt werden. Demnach dürfen keine falsch positiven oder falsch negativen Nachweise auftreten.
- **Präzision:**  
Die Präzision ist abhängig von der Streuung der Messwerte (vgl. Abschnitt 2.5.1). Eine hohe Präzision bietet den Vorteil, dass sie eine geringere Anzahl an Messungen für ein Ergebnis mit niedriger Unsicherheit ermöglicht. Für die Praxis bedeutet das, dass mit weniger Wiederholungen ein aussagekräftiges Messergebnis erreicht wird.
- **Linearität:**  
Für die Umrechnung der bestimmten Peakflächen in die Analytkonzentration wird eine Kalibriergerade genutzt (vgl. Abschnitt 2.4 und 2.5), die auf einer linearen Regression beruht. Allerdings liefert der Ansatz nur sinnvolle Ergebnisse, wenn die in der Probenaufbereitung entnommene Probenmenge proportional zur Ursprungskonzentration ist.
- **Einwirkungen auf das GC/MS:**  
Das GC/MS ist ein komplexes Messsystem, von dem nur wenige Exemplare verfügbar sind. Deshalb sind ein Ausfall oder eine Beeinflussung des Systems zu vermeiden. Infolgedessen sollten durch das Probenaufbereitungsverfahren keine Beeinträchtigungen des Systems entstehen.
- **Langlebigkeit:**  
Weil das GC/MS in der Feuerwehr einem speziellen Einsatzzweck vorbehalten ist und dauerhaft, auch ohne Nutzung, einsatzbereit sein muss, sind Materialien notwendig, die sich sowohl lange lagern lassen als auch schnell einsatzbereit sind. Zudem sollten sie ohne Beschädigung mehrfach genutzt werden können.
- **Analysezeit:**  
Da in der Gefahrenabwehr unaufschiebbare Sofortmaßnahmen von dem Analyseergebnis abhängig sein können, werden die Dauer der Analyse inklusive der Probenaufbereitung zu entscheidenden Faktoren.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Extraktion mittels Purge & Trap

#### 4.1.1 Nachweisgrenzen und Fehlnachweise

Durch das Purge & Trap-Verfahren konnten nur drei der sechs Verbindungen aus den Standards  $S_1$  und  $S_2$  extrahiert und nachgewiesen werden. In allen 30 Durchläufen mit dem Standard  $S_1$  fehlten die Nachweise für Dimethylsulfoxid und 1,4-Butandiol. Dabei hatte die Anzahl der durchgeführten Hübe keine Auswirkungen auf die Nachweisbarkeit. Essigsäureethylester wurde zuverlässig nachgewiesen, ebenso wie ein Großteil des zugefügten internen Standards. Lediglich der Nachweis von Naphthalin-D8 fehlte je zweimal bei Messungen mit zwei Hüben der Konzentration  $c_1$  und  $c_2$  sowie einmal bei der Konzentration  $c_5$ . Die Messungen mit zehn Hüben wiesen den internen Standard vollständig nach.

Aufgrund der hohen Intensitäten der Trichlormethan- und o-Nitrotoluolpeaks wurden beim Standard  $S_2$  nur Extraktionen mit zwei Hüben durchgeführt. Diese Verbindungen konnten auch zuverlässig über alle Konzentrationen belegt werden. Auffällig waren die fehlenden Benzol-D6-Peaks bei sieben von 15 Messungen. Auch beim Standard  $S_2$  fehlte bei den Messungen der Konzentrationen  $c_4$  und  $c_5$  je ein Naphthalin-D8-Nachweis.

#### 4.1.2 Linearität

Für alle Verbindungen war ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Wenn in der Messreihe von Essigsäureethylester der Ausreißer bei der Konzentration  $c_2$  aus der Berechnung ausgeschlossen wurde (siehe Abbildung 12), verfügten die Peakflächen und die Konzentrationen von Essigsäureethylester und o-Nitrotoluol über eine sehr starke Korrelation mit  $r > 0,995$ . Auch die Fläche der Trichlormethanpeaks wies eine starke lineare Abhängigkeit von der Konzentration auf (siehe Abbildung 13 auf der nächsten Seite).

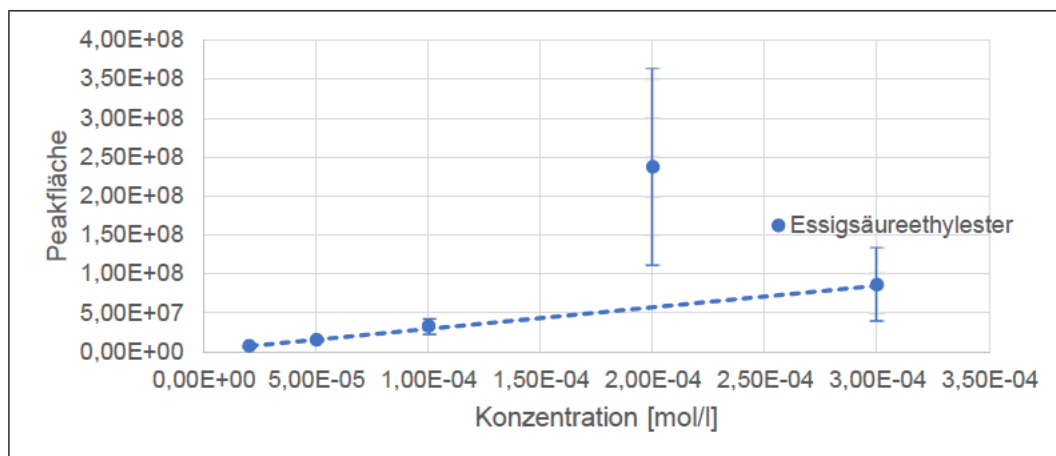


Abbildung 12: Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche bei Purge & Trap I

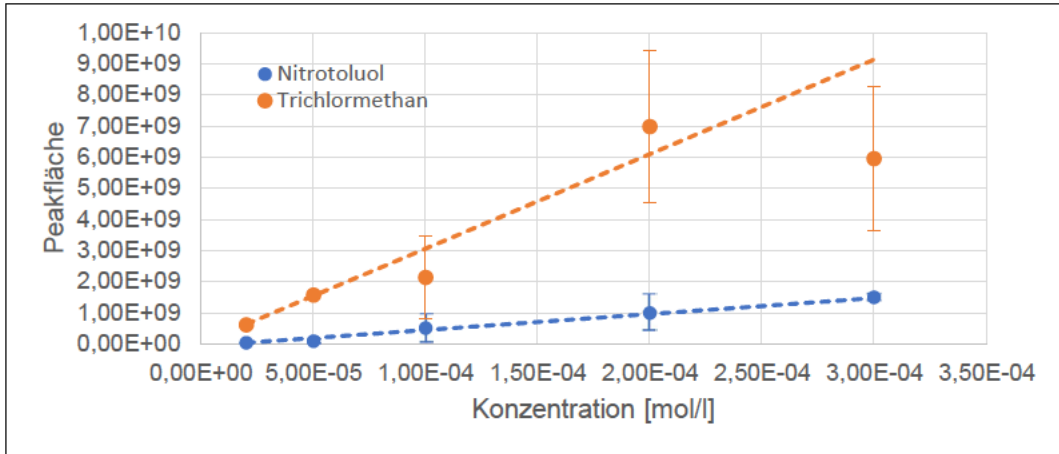


Abbildung 13: Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche bei Purge & Trap II

Bei der Auswertung war unter Zuhilfenahme des internen Standards ein linearer Zusammenhang zwischen dem Peakflächen- und dem Konzentrationsverhältnis von o-Nitrotoluol zu Xylol-D10 und Trichlormethan zu Toluol-D8 erkennbar. Hierfür wurden Xylol-D10 und Toluol-D8 genutzt und nicht die jeweils nächstliegenden Peaks von Benzol-D6 und Naphthalin-D8, weil diese nicht in allen Messungen nachgewiesen wurden. Abbildung 14 zeigt den Zusammenhang zwischen den Verhältnissen von Peakfläche und Konzentration. Zusätzlich sind auch die Standardabweichungen und die durch gewichtete lineare Regression erstellten Kalibriergeraden dargestellt. Auch die Verhältnisse zeigen mit  $r = 0,9081$  beziehungsweise  $r = 0,8472$  eine große Korrelation.

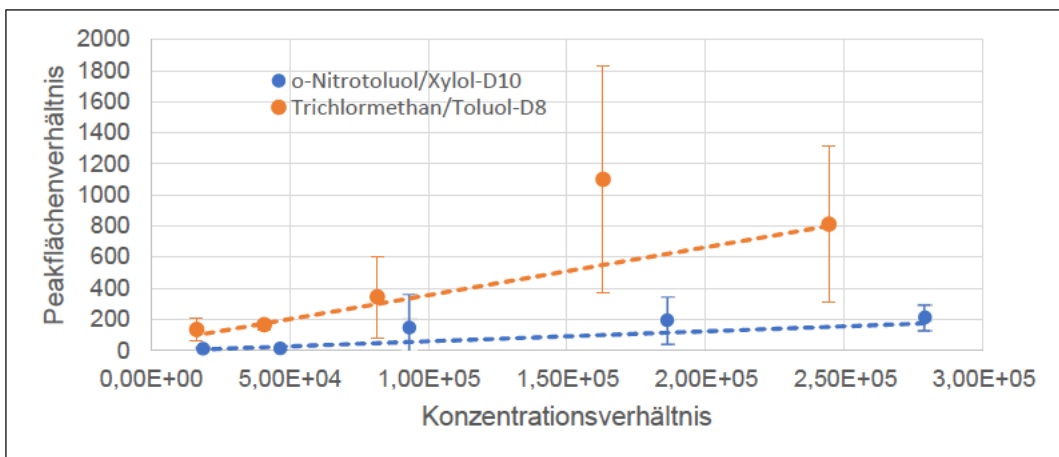


Abbildung 14: Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Peakflächenverhältnis bei Purge & Trap

### 4.1.3 Präzision

Wie schon in den vorangegangenen Abbildung 12 und Abbildung 13 zu erkennen war, variierte die Standardabweichung stark, sowohl bei den unterschiedlichen Konzentrationen als auch bei den verschiedenen Stoffen. So reichten die Variationskoeffizienten bei Essigsäureethylester von 13 bis 53 %. Bei o-Nitrotoluol lagen sie im Bereich von 7 bis 83 % und bei Trichlormethan zwischen 4 und 62 %.

Betrachtete man die Variationskoeffizienten der Substanzen des internen Standards, fiel ein Zusammenhang zwischen diesem und der Hubanzahl bei der Extraktion auf. Während der Variationskoeffizient bei zwei Hüben zwischen 26 und 50 % lag, variierten die Peakflächen bei 50 Hüben nur noch um 5 bis 7 %. In Abbildung 15 sind die Variationskoeffizienten der Verbindungen des internen Standards gegen die Hubanzahl aufgetragen.

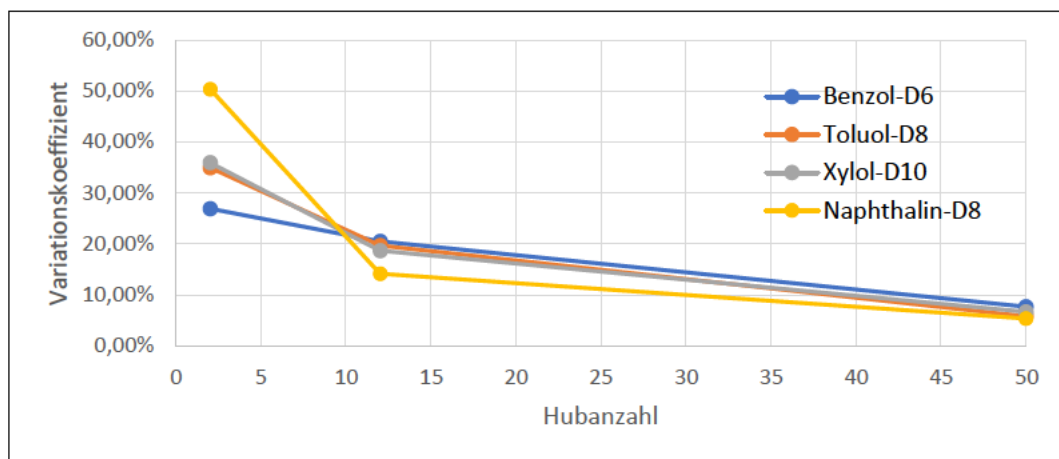


Abbildung 15: Abhängigkeit der Variationskoeffizienten von der Hubanzahl

### 4.1.4 Wiederverwendbarkeit und Einflusseinnahme auf das GC/MS

Alle Extraktionen wurden mit demselben Tenax-Röhrchen durchgeführt. Dieses wurde nach jeder Dreifachmessung mit dem Röhrchenreinigungsprogramm des E<sup>2</sup>M gereinigt. Anschließend wurde das Reinigungsergebnis mit einer Freimessung überprüft. Insgesamt fanden über 60 Messläufe mit diesem Röhrchen statt. Dabei gab es sowohl optisch als auch in den Messergebnissen keine Anzeichen für einen Verschleiß.

Der Zustand des Messgerätes wurde mehrmals täglich durch Leermessungen überprüft. Lediglich bei sehr großen Intensitäten ( $> 10^9$ ) in der vorangegangenen Messung waren dabei noch Restpeaks sichtbar. Durch eine erneute Leermessung konnte dieser Störfaktor behoben werden. Weitere Auswirkungen auf das GC/MS waren nicht erkennbar.

## 4.2 Aufbereitung mittels Dünnschichtmikroextraktion

### 4.2.1 Nachweisgrenzen und Fehlnachweise

Auch die Messungen nach der Dünnschichtmikroextraktion wiesen nicht alle enthaltenen Verbindungen nach. Es fehlten, wie auch beim Purge & Trap-Verfahren, Dimethylsulfoxid und 1,4-Butandiol bei Messungen des Standards  $S_1$  und Propionsäure beim Standard  $S_2$ . Es wurden lediglich die Messungen für den Standard  $S_1$  in den Konzentrationen  $c_1$ ,  $c_4$  und  $c_5$  sowie für den Standard  $S_2$  in den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_5$  durchgeführt. Der Anlass dafür war, dass das Grundrauschen kontinuierlich zunahm (vgl. Abschnitt 4.2.4) und das in der Vergangenheit bereits zu einer Beschädigung des Messgerätes geführt hatte (24, S. 41ff). Essigsäureethylester wurde in den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_4$  zuverlässig extrahiert. Bei der Messung der Konzentrationen  $c_5$  konnte in einem Durchlauf keine der Verbindungen extrahiert werden. In einer weiteren Extraktion fehlte der Nachweis für Essigsäureethylester. Trichlormethan und o-Nitrotoluol wurden in beiden Konzentrationen nachgewiesen. Auch bei den Verbindungen des internen Standards fehlten Nachweise. So blieben zweimal der Benzol-D6- und einmal der Benzol-D6- sowie der Naphthalin-D8-Peak aus. Zudem wurde in einem Durchlauf des Standards  $S_2$  der Konzentration  $c_5$  nur das Naphthalin-D8 aus dem internen Standard nachgewiesen.

Alle Messungen mit der TF-SPME-Membran zeigten eine Vielzahl von Peaks neben den Verbindungen der untersuchten Standards, wie es in Abbildung 16 beispielhaft dargestellt wird.

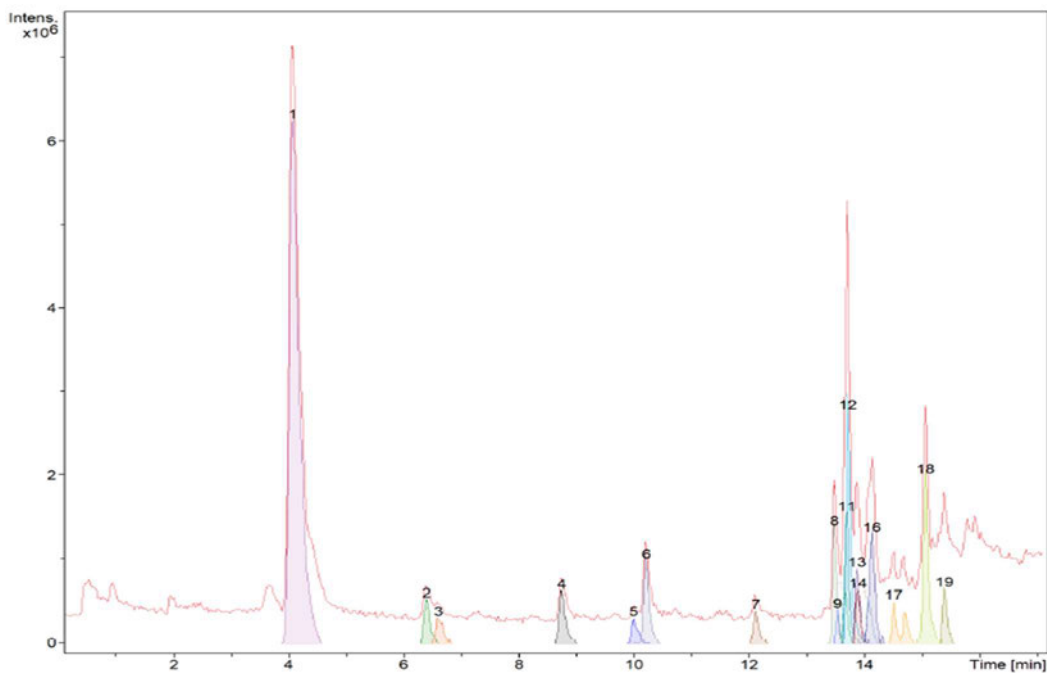


Abbildung 16: Chromatogramm mit erhöhter Peakanzahl

EMM-Analysis identifizierte zusätzliche Peaks als eine Vielzahl von aromatischen Verbindungen. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der Auswertung einer Messung nach der Dünnschichtmikroextraktion. In der Probe waren lediglich der Standard  $S_1$  (blau hervorgehoben) und der interne Standard (rot hervorgehoben) enthalten.

Tabelle 6: Falsche Nachweise bei TF-SPME Messung

#	RT [min]	Area	Area %	CAS#	Compound Name	Purity'	Library
1	4,1	78458904	100	141-78-6	Ethyl Acetate	888	Nist
2	6,4	3923766	5	2037-26-5	Toluene-D8	934	Nist
3	6,6	2585173	3,29				
4	8,7	4676786	5,96	41051-88-1	1,4-Di(methyl-D3)benzene-D4	846	Nist
5	10	2182098	2,78				
6	10,2	6671405	8,5	100-52-7	Benzaldehyde	929	TIC
7	12,1	2456525	3,13				
8	13,5	6880094	8,77	4748-78-1	Benzaldehyde, 4-ethyl-	853	Nist
9	13,5	1633121	2,08				
10	13,7	3252069	4,14				
11	13,7	8476735	10,8				
12	13,7	16490005	21,02	1146-65-2	Naphthalene-D8	916	Nist
13	13,9	4869525	6,21	4265-25-2	Benzofuran, 2-methyl-	788	Nist; TIC
14	13,9	3845704	4,9				
15	14,1	3484540	4,44	626-19-7	Isophthalaldehyde	776	Nist
				623-27-8	1,4-Benzenedicarboxaldehyde	773	Nist
				5779-94-2	Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	745	Nist
16	14,1	9282374	11,83	626-19-7	Isophthalaldehyde	924	Nist
				623-27-8	1,4-Benzenedicarboxaldehyde	914	Nist
17	14,5	4479956	5,71				
18	15,1	12732557	16,23	89-74-7	Ethanone, 1-(2,4-dimethylphenyl)-	837	Nist
				22699-70-3	m-Ethylacetophenone	826	Nist
				2142-71-4	1-(2,3-Dimethylphenyl)ethanone	826	Nist
19	15,4	3825203	4,88				

Die gezeigten Peaks und Stoffnachweise unterschieden sich in den Messläufen, sodass die Identifikation einer unbekannt Probe unmöglich war. Es konnte nicht zuverlässig bestimmt werden, welche Verbindung in der Probe enthalten war und welche nur durch das Extraktionsverfahren nachgewiesen worden wäre. Zudem bestand die Gefahr, dass die Analytpeaks überlagert wurden und folglich unentdeckt blieben.

#### 4.2.2 Linearität

Da nur drei Messpunkte für den Standard  $S_1$  zur Berechnung der Korrelation und der Kalibriergeraden vorlagen, war die Aussagekraft der Berechnung geringer als beim Purge & Trap-Verfahren. Für den Standard  $S_2$  gab es nur zwei Messpunkte, sodass eine Berechnung hinfällig war. Für die in Abbildung 17 dargestellten Messpunkte war der Korrelationskoeffizient  $r = 0,7787$ . Die errechnete Gerade lag ebenfalls vollständig in den Unsicherheitsbereichen der Messpunkte.

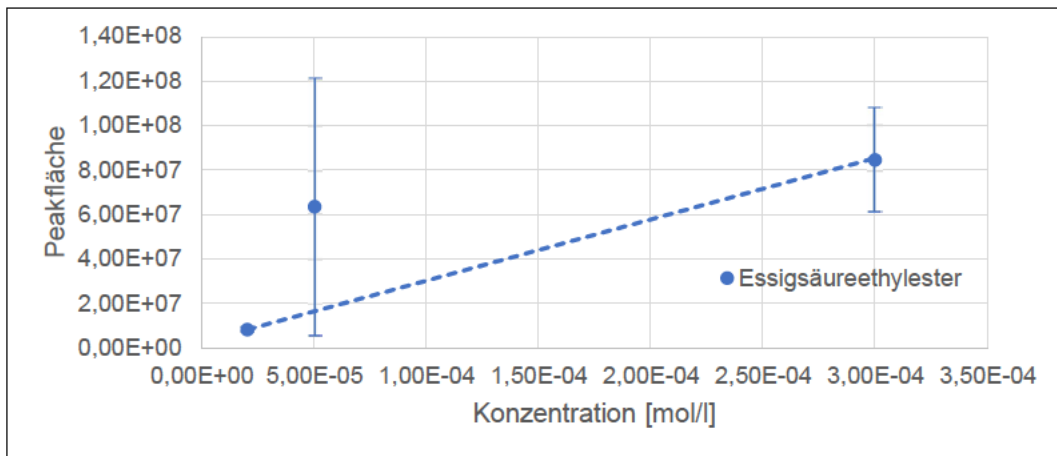


Abbildung 17: Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche bei TF-SPME

Abbildung 18 zeigt, dass auch bei der Dünnschichtmikroextraktion eine Kalibriergerade über die Peakflächen- und Konzentrationsverhältnisse möglich und diese mit der Kalibriergeraden über Peakfläche und Konzentration vergleichbar war. Hierbei lag der Korrelationskoeffizient bei  $r = 0,7813$ .

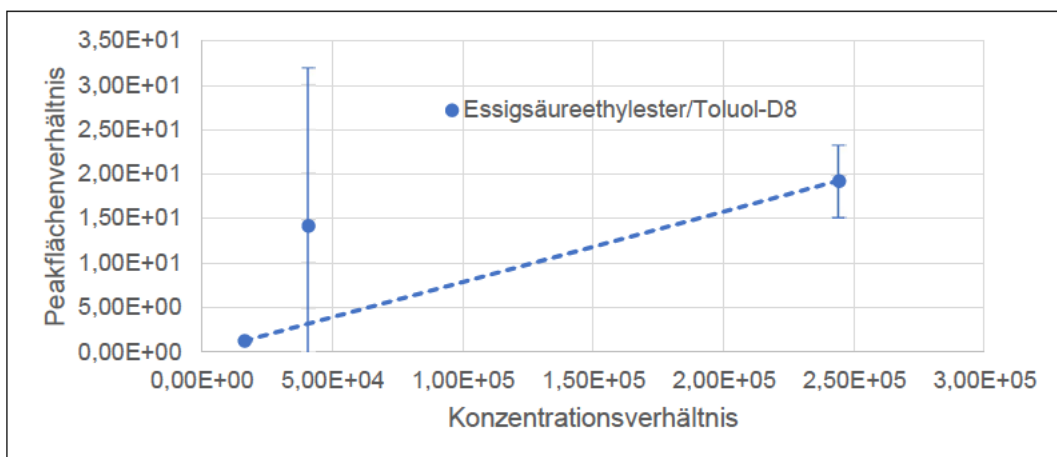


Abbildung 18: Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Peakflächenverhältnis bei TF-SPME



### 4.2.3 Präzision

Aufgrund der geringeren Anzahl der Messungen und der fehlenden Nachweise konnte auch die Berechnung der Variationskoeffizienten nur eingeschränkt erfolgen. Den niedrigsten Variationskoeffizient wies die Konzentration  $c_1$  Essigsäureethylester mit 27 % auf. Die größte Streuung lag bei der Konzentration  $c_4$  ebenfalls von Essigsäureethylester mit einem Variationskoeffizient von 91 % vor.

### 4.2.4 Wiederverwendbarkeit und Einflusseinnahme auf das GC/MS

Aufgrund der höheren Extraktionszeit wurden zwei Membranen im Wechsel eingesetzt, sodass jede Membran nur für ungefähr zehn Messungen zum Einsatz kam. Trotzdem war eine Veränderung der Membran optisch deutlich erkennbar. Die ursprünglich graue Membran verfärbte sich bereits nach wenigen Messungen braun (siehe Abbildung 19). Die braunen Ablagerungen in der Glaswolle und an der Wandung des Thermodesorptionsröhrchens wiesen ebenfalls auf einen Verschleiß der Membran hin. Hierfür sprechen auch die vollzählig nachgewiesenen Aromatenpeaks.



Abbildung 19: Vergleich einer unbenutzten und einer benutzten TF-SPME-Membran

Abbildung 20 vergleicht das Grundrauschen am Morgen eines Messtages (rot dargestellt) und das am Ende des Tages sowie nach sechs Messungen mit der TF-SPME-Membran (in Grün). Vor der Aufnahme des abgebildeten Chromatogramms wurden bereits fünf Leermessungen durchgeführt. Der Anstieg des Rauschens bis etwa 3 Minuten ist deutlich ersichtlich. Außerdem lässt sich der Anstieg ab etwa 14 Minuten inklusive eines deutlichen Geisterpeaks erkennen.

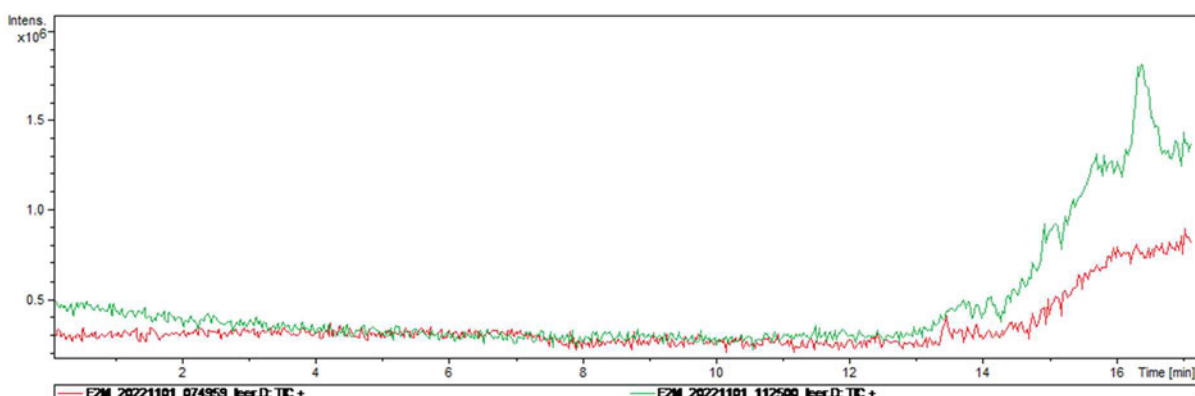


Abbildung 20: Veränderung des Grundrauschens nach den TF-SPME Messungen

## 5 Diskussion

### 5.1 Variation der Hubanzahl beim Purge & Trap

Wie sinnvoll eine Variation der Hubanzahl bei der Extraktion mittels Purge & Trap ist, muss vom gewünschten Analyseergebnis abhängig gemacht werden. Wenn ein quantitatives Ergebnis gewollt ist, zeigen die Messungen, dass hohe Hubanzahlen deutlich überlegen sind. Die Senkung der Variationskoeffizienten bis zu 50 % auf unter 10 % lässt sich eindeutig erkennen. So kann die Präzision der Messergebnisse deutlich gesteigert werden. Allerdings ist auch die mögliche Überladung des GC/MS zu berücksichtigen. Dabei muss zukünftig noch betrachtet werden, ob eine Verdünnung der Probe oder eine Reduzierung des Probenvolumens vorbeugend eingesetzt werden kann.

Wenn hingegen der qualitative Nachweis das Ziel darstellt, ist der Ansatz sinnvoll, mit einer geringen Hubanzahl zu starten und dann bei Bedarf wiederholt mit höherer Hubanzahl nachzumessen. Es zeigte sich, dass die Entnahmemenge der Analyten bei zwei Hüben so gering ist, dass die zweite Messung nicht negativ in Bezug auf den qualitativen Nachweis beeinflusst wurde. Aus den durchgeführten Messungen konnte allerdings nicht abgeleitet werden, ob durch die weitere Steigerung der Hubanzahl die Menge der nachweisbaren Verbindungen zunimmt.

### 5.2 Zusammenspiel von E<sup>2</sup>M und der TF-SPME-Membran

Obwohl die Desorption mit einer geringeren Temperatur als bei anderen Analysen (21, 27, 28) stattfand und die Betriebstemperatur mit bis 310 °C angegeben wird (29), verschließen die Membranen bei den Messungen mit dem Bruker E<sup>2</sup>M nach weniger als zehn Messungen (vgl. Abschnitt 4.2.4 & (24)). Sowohl die makroskopischen Veränderungen als auch die Auswirkung auf das Grundrauschen und die Vielzahl der Peaks werden in diesen Veröffentlichungen nicht erwähnt. Der einzig erkennbare Unterschied zu anderen publizierten Messungen ist das genutzte Trägergas. Bei diesen wurde ausschließlich Helium als mobile Phase verwendet (21, 27, 28), während beim E<sup>2</sup>M Luft zum Einsatz kommt. Ob die Effekte darauf basieren, ist noch zu klären. Solange die Ursache nicht ermittelt wurde, kann die Membran nicht sinnvoll eingesetzt werden.

### 5.3 Spezielle Gegebenheiten bei der Nutzung im Einsatz

Neben den Kriterien der allgemeinen GC/MS-Analytik müssen auch die besonderen Anforderungen in der Gefahrenabwehr berücksichtigt werden. In Einsatzsituationen kann die Analyse zeitkritisch sein, da die Maßnahmenauswahl möglicherweise vom Ergebnis abhängig ist. Bei Großlagen kommt auch die Anzahl der genommenen Proben erschwerend hinzu. Außerdem sollte berücksichtigt werden, dass im Gegensatz zum Laboralltag der Einsatz mobil erfolgt. So müssen auch begrenzte Transport- und Lagerkapazitäten bedacht werden.

### *5.3.1 Aufwand der Extraktionsverfahren*

Besonders aus Zeitgründen, aber auch aufgrund der begrenzten personellen und materiellen Ressourcen zu Einsatzbeginn, ist der Aufwand der Analytextraktion ein zu beachtender Faktor. Darin unterscheiden sich beide Verfahren erheblich.

Bei der Nutzung der TF-SPME-Membran ist die Extraktionszeit von 15 Minuten nicht reduzierbar. Zwar wird in dieser Phase kein Personal gebunden, allerdings ist durch die Nutzung des Magnetrührers, der nur einmal zur Verfügung steht, eine parallele Extraktion ausgeschlossen. Zudem ist die Handhabung der Membran problematisch. Sie rutscht gelegentlich aus der Halterung und klebt dann an der Vialwandung fest. Auch ein Verkanten der Membran im Extraktionsröhrchen ist möglich.

Die Probenextraktion mittels Purge & Trap dauert in Abhängigkeit der Hubanzahl nur wenige Sekunden bis etwa eine Minute. Aufgrund der bekannten Handhabung der Röhrchenpumpe, die identisch mit der Nutzung von Prüfröhrchen ist, kann das System unkompliziert auch mit Handschuhen durchgeführt werden. Durch das Aufschrauben des Gaswaschdeckels können Analyten aus allen 250-ml-Glasflaschen extrahiert werden. Zudem sind die Tenax-Röhrchen in großer Stückzahl verfügbar, da diese auch für die Luftprobenahme oder andere Verfahren genutzt werden (26).

### *5.3.2 Anwendbarkeit der quantitativen Auswertung*

Eine quantitative Bestimmung wird im Einsatzfall kaum zu realisieren sein, unabhängig von der gewählten Probenaufbereitung. Die quantitative Analyse scheitert an der Verfügbarkeit der Kalibriergeraden. Diese müssten entweder in Form einer Datenbank bereits vor Einsatzbeginn vorliegen oder direkt im Einsatz erstellt werden. Da sie wesentlich durch das Messgerät beeinflusst werden, müsste eine gerätespezifische Datenbank erstellt werden. Das bedeutet einen erheblichen Zeitaufwand bei fortbestehender Einschränkung der Analysemöglichkeiten, da der Umfang der NIST-Datenbank nicht erreichbar sein wird. Auch das Erstellen der Kalibriergeraden im laufenden Einsatz, wenn die Verbindung bereits identifiziert ist, führt zu praktischen Problemen. Neben der erheblichen Verzögerung der Auswertung stellt die Produktion der notwendigen Standards eine Herausforderung dar. Dazu müssten die Analyten in entsprechender Reinheit mitgeführt oder aus der Quelle der Freisetzung entnommen werden, was zu weiteren Unsicherheiten führt.

## 6 Zusammenfassung und Fazit

Keine der beiden angewandten Methoden konnte alle Verbindungen der Standards zuverlässig nachweisen. In den genutzten Konzentrationen von weniger als 0,3 mmol/l konnten beide Verfahren nur drei der sechs untersuchten Verbindungen nachweisen. Falsch positive Nachweise traten hingegen nur bei der Dünnschichtmikroextraktion auf. Bei den Extraktionen mittels Purge & Trap konnten sehr große Korrelationen für die Abhängigkeit der Peakflächen von der Konzentration nachgewiesen werden. Gleiches gilt auch für die Verhältnisse der Peakflächen und der Konzentrationen von Analyten sowie den nahegelegenen Peak einer Verbindung des internen Standards.

Es wurde zudem gezeigt, dass sich eine höhere Hubanzahl signifikant auf die Präzision der Messergebnisse auswirkt. Offen bleiben hingegen die Folgen der Hubanzahl auf das Nachweisvermögen weiterer Verbindungen. Ebenso gilt es noch zu klären, wie eine Überladung bei größerer Hubanzahl verhindert werden kann.

Die Nutzung der TF-SPME-Membran führte wiederholt zu Schwierigkeiten mit dem Messgerät, wie dem steigenden Grundrauschen oder der vorangegangenen Beschädigung der Vakuumpumpe. Außerdem ist die Abnutzung der Membranen hoch. Eine sinnvolle Nutzung kann erst stattfinden, wenn die Ursache gefunden und behoben werden konnte.

Insgesamt steht mit Purge & Trap ein Verfahren zur Verfügung, das für die mobile Analyse im Rahmen des Feuerwehr- oder Analytische Taskforce-Einsatzes, sowohl für qualitative als auch für quantitative Untersuchungen, von organischen Lösungsmitteln in wässriger Matrix geeignet ist. Die genauen Einsatzgrenzen müssen noch detaillierter betrachtet werden. Positiv zu erwähnen sind die gute Verfügbarkeit, die Robustheit und die vielseitigen Einsatzzwecke der Röhrchen. Das TF-SPME-Verfahren eignet sich in der genutzten Methode nicht für diese Verwendung, da es keine aussagekräftigen qualitativen Nachweise zulässt und zudem das GC/MS beschädigt.

Unabhängig vom Probenaufbereitungsverfahren stellt die quantitative Analyse mittels GC/MS in Einsatzsituationen aufgrund der fehlenden Kalibriergeraden eine Herausforderung dar, die gelöst werden muss.



16. van Wijk R. The Use of Poly-Para-2, 6-Diphenyl-Phenylene Oxide as a Porous Polymer in Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science* 1970; 8(7):418–20. doi: 10.1093/chromsci/8.7.418.
17. Bertsch W, Zlatkis A, Liebich HM, Schneider HJ. Concentration and analysis of organic volatiles in skylab 4. *Journal of Chromatography A* 1974; 99:673–87. doi: 10.1016/S0021-9673(00)90894-X.
18. Bruheim I, Liu X, Pawliszyn J. Thin-film microextraction. *Anal Chem* 2003; 75(4):1002–10. doi: 10.1021/ac026162q.
19. Pawliszyn J. Theory of solid phase microextraction. In: Pawliszyn J, Hrsg. *Handbook of solid phase microextraction*. Beijing: Chemical Industry Press; 2009.
20. Grandy JJ, Boyacı E, Pawliszyn J. Development of a Carbon Mesh Supported Thin Film Microextraction Membrane As a Means to Lower the Detection Limits of Benchtop and Portable GC/MS Instrumentation. *Anal Chem* 2016; 88(3):1760–7. doi: 10.1021/acs.analchem.5b04008.
21. Grandy JJ, Singh V, Lashgari M, Gauthier M, Pawliszyn J. Development of a Hydrophilic Lipophilic Balanced Thin Film Solid Phase Microextraction Device for Balanced Determination of Volatile Organic Compounds. *Anal Chem* 2018; 90(23):14072–80. doi: 10.1021/acs.analchem.8b04544.
22. International Organization for Standardization. *GUIDE 98-3: Uncertainty of measurement: Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*. Genf: ISO/IEC; 2008. (ICS 17.020) 2008.
23. Soranno M. *Gewichtete Regressionsmodelle für heteroskedastische Verschleißraten [Masterarbeit]*. Graz: Technische Universität Graz; 2018.
24. Cirkel S. *Methodenentwicklung zur Extraktion von organischen Verbindungen mittels Dünnschicht-Mikroextraktion für die Vor-Ort Analytik mittels Gaschromatographie - Massenspektrometrie [Bachelorarbeit]*. Hamm: Hochschule Hamm – Lippstadt; 2022.
25. Drägerwerk AG & Co. KGaA. Dräger accuro: Dräger Röhrenpumpe. Lübeck: Drägerwerk AG & Co. KGaA; 2015 [Stand: 05.10.2022]. Verfügbar unter: <https://www.draeger.com/Products/Content/accuro-pi-9071299-de-de.pdf>.
26. Bachmann U, Derakshani N, Drobig M, König M, Mentfewitz J, Prast H et al. *Empfehlungen für die Probenahme zur Gefahrenabwehr im Bevölkerungsschutz: Zur Analytik von chemischen, biologischen und radioaktiven Kontaminationen*. 2. Aufl. Bonn: Bundesamt für Bevölkerungsschutz u. Katastrophenhilfe; 2016. (Forschung im Bevölkerungsschutz; Bd. 5).
27. Sandra Marín-San Román, José Miguel Carot, Itziar Sáenz de Urturi, Pilar Rubio-Bretón, Eva P. Pérez-Álvarez, Teresa Garde-Cerdán. Optimization of thin film-microextraction (TF-SPME) method in order to determine musts volatile compounds. *Analytica Chimica Acta* 2022; 1226. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326702200825X>.
28. Emmons RV, Tajali R, Gionfriddo E. Development, Optimization and Applications of Thin Film Solid Phase Microextraction (TF-SPME) Devices for Thermal Desorption: A Comprehensive Review. *Separations* 2019; 6(3):39. doi: 10.3390/separations6030039.

29. Khaled Murtada, Janusz Pawliszyn. Protocol for the development of TFME-GC methods for analyzing multiclass organic constituents in water samples. *Green Analytical Chemistry* 2022; 2. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772577422000155>.
30. Carl Roth GmbH + Co KG. Sicherheitsdatenblatt: Essigsäureethylester ROTISOLV® Pestilyse® ≥99,8 %; 2015 [Stand: 17.02.2023]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-T164-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyOTY4MDh8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZjgvaGFmLzkwOTU3MTE2ODY2ODYucGRmfDY4NDNjOTNmYzUyZWJjNzg1YmUzYTYyNDUxMDIyMzRiOWJmYzcxMDRmYzRiZWl1NzJhNDZINzZlZWl0MDRjMDM>.
31. Carl Roth GmbH + Co KG. Sicherheitsdatenblatt: Dimethylsulfoxid ≥99,5 %, BioScience-Grade, für die Molekularbiologie; 2015 [Stand: 17.02.2023]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-A994-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNTQxOTZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMGUvaDA2LzkwMjY3OTIwMzAyMzgucGRmfGNmZGI5MzE0MTZjMjk4ZjQ1ZWUzZjY1NWQ0MmJhNjllZjJmMmQxNjk4MmExNTNiYmRkMjY1MWEyOTYxMGZmODA>.
32. Carl Roth GmbH + Co KG. Sicherheitsdatenblatt: 1,4-Butandiol ≥99 %, zur Synthese; 2017 [Stand: 17.02.2023]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-4211-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNjAwNDN8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMGUvaGYzLzkwNTg5ODkzNzU1MTgucGRmfDAXODA2MjYwMDUyZWVlYTNmMDdlODc4YzY3NjQ3MTMwYWZkMzcyYjM4OTJjNmY3Yjg3NzU1NjYxYmM2ZTUwODE>.
33. Carl Roth GmbH + Co KG. Sicherheitsdatenblatt: Propionsäure ≥99,5%, zur Synthese; 2018 [Stand: 17.02.2023]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6026-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNTM3NDd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMzMvaGY2LzkwNzQ1MTM1MTA0MzAucGRmfGMxY2Q0OTk4OWU2OTQ4N2FjY2Q5Y2JhOWU1ZTQwZDRiZDFkOWVkNjk1MDY2MGRjZml2ZTJhZDIyOGVIZWZlNGM>.
34. Carl Roth GmbH + Co KG. Sicherheitsdatenblatt: o-Nitrotoluol ≥99 %, zur Synthese; 2018 [Stand: 17.02.2023]. Verfügbar unter: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-0961-DE-DE.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNTMyNjZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oNTUvaDczLzkwNzZkZTMzNDQwMzAucGRmfDQxOTcwNmM0NmFmYTFkNTM4YWZjZWVhMWQ1OWYyZWRkNjhjZjM2NDJjODE2NGM3ZmNkYzU1NGI2NzZiN2Y0MmQ>.

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswirkungen der funktionellen Gruppen auf die Wechselwirkungen.....	4
Tabelle 2: Zusammensetzung des internen Standards .....	12
Tabelle 3: Zusammensetzung der Standards .....	17
Tabelle 4: Konzentrationen der Standards .....	17
Tabelle 5: Parameter der GC/MS-Methode .....	21
Tabelle 6: Falsche Nachweise bei TF-SPME Messung.....	27

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen.....	2
Abbildung 2: Temperaturverlauf im Gaschromatographen .....	3
Abbildung 3: Strukturformel Poly(dimethylsiloxan) .....	4
Abbildung 4: Das Massenspektrum von Kohlenstoffdioxid .....	5
Abbildung 5: Chromatographische Auftrennung mit deutlichen Peaks .....	6
Abbildung 6: Strukturformel Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid).....	10
Abbildung 7: TF-SPME-Membran.....	11
Abbildung 8: Aufbau Purge & Trap .....	18
Abbildung 9: Modifiziertes Tenax-Röhrchen für TF-SPME .....	19
Abbildung 10: Chromatogramm-Vergleich eines normalen und eines aufgeschmolzenen Tenax-Röhrchens.....	19
Abbildung 11: Aufbau der TF-SPME-Extraktion .....	20
Abbildung 12: Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche bei Purge & Trap I.....	23
Abbildung 13: Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche bei Purge & Trap II.....	24
Abbildung 14: Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Peakflächenverhältnis bei Purge & Trap .....	24
Abbildung 15: Abhängigkeit der Variationskoeffizienten von der Hubanzahl.....	25
Abbildung 16: Chromatogramm mit erhöhter Peakanzahl.....	26
Abbildung 17: Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakfläche bei TF- SPME.....	28
Abbildung 18: Zusammenhang zwischen Konzentrations- und Peakflächenverhältnis bei TF-SPME .....	28
Abbildung 19: Vergleich einer unbenutzten und einer benutzten TF-SPME-Membran .....	29
Abbildung 20: Veränderung des Grundrauschens nach den TF-SPME Messungen	29



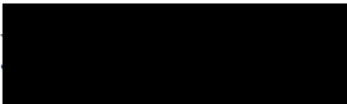
## Abkürzungsverzeichnis

a	Steigung der Regressionsgeraden
A(c)	Peakfläche in Abhängigkeit von der Konzentration
b	Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden
CAS	Chemical Abstracts Service
$c_j$	Stoffkonzentration
D6, D8, D10	Anzahl der Wasserstoffatome, die durch Deuterium ersetzt wurden
Da	Dalton (Synonym der atomaren Masseneinheit u)
E <sup>2</sup> M	Massenspektrometer der Bruker Daltonik GmbH
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Gew.-%	Gewichtsprozent
HLB	hydrophilic lipophilic balanced
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MS	Massenspektrometer
NIST	National Institute of Standards and Technology
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PDMS/HLB	Polydimethylsiloxan / hydrophilic lipophilic balanced
PNEC	predicted no effect concentration
PnT	Purge & Trap
r	Korrelationskoeffizient
S <sub>i</sub>	Standard
SPME	solid-phase-microextraction
Tenax	Markenname für Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid)
TF-SPME	thin-film-solid-phase-microextraction
VOC	flüchtige organische Verbindungen
$\sigma_i$	Volumenkonzentration

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Quellen sowie Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen wurden, sind in jedem Fall als Entlehnung gekennzeichnet. Das Gleiche gilt für eingefügte Zeichnungen, Kartenskizzen und Abbildungen.

Schwarzenbek, 16.03.2023



Jan-Erik Dunst

## Anhang

### Eigenschaften der Verbindungen

Tabelle A 1: Stoffeigenschaften von Essigsäureethylester (30)

<b>Name</b>	<b>Essigsäureethylester</b>
<b>CAS-Nummer</b>	141-78-6
<b>Siedepunkt [°C]</b>	77,1
<b>Dichte [g/ml]</b>	0,900
<b>molare Masse [g/mol]</b>	88,11
<b>PNEC [mg/l]</b>	0,24
<b>Wasserlöslichkeit bei 25 °C [g/l]</b>	80

Tabelle A 2: Stoffeigenschaften von Dimethylsulfoxid (31)

<b>Name</b>	<b>Dimethylsulfoxid</b>
<b>CAS-Nummer</b>	67-68-5
<b>Siedepunkt [°C]</b>	189
<b>Dichte [g/ml]</b>	1,100
<b>molare Masse [g/mol]</b>	78,13
<b>PNEC [mg/l]</b>	17,00
<b>Wasserlöslichkeit</b>	immer

Tabelle A 3: Stoffeigenschaften von 1,4-Butandiol (32)

<b>Name</b>	<b>1,4-Butandiol</b>
<b>CAS-Nummer</b>	110-63-4
<b>Siedepunkt [°C]</b>	230
<b>Dichte [g/ml]</b>	1,014
<b>molare Masse [g/mol]</b>	90,12
<b>PNEC [mg/l]</b>	1,52
<b>Wasserlöslichkeit</b>	immer

Tabelle A 4: Stoffeigenschaften von Trichlormethan (2)

<b>Name</b>	<b>Trichlormethan</b>
<b>CAS-Nummer</b>	66-67-3
<b>Siedepunkt [°C]</b>	61
<b>Dichte [g/ml]</b>	1,480
<b>molare Masse [g/mol]</b>	119,40
<b>PNEC [mg/l]</b>	0,146
<b>Wasserlöslichkeit bei 23 °C [g/l]</b>	8,7

Tabelle A 5: Stoffeigenschaften von Propionsäure (33)

<b>Name</b>	<b>Propionsäure</b>
<b>CAS-Nummer</b>	79-09-4
<b>Siedepunkt [°C]</b>	141
<b>Dichte [g/ml]</b>	0,990
<b>molare Masse [g/mol]</b>	74,08
<b>PNEC [mg/l]</b>	0,5
<b>Wasserlöslichkeit</b>	nicht bestimmt

Tabelle A 6: Stoffeigenschaften von o-Nitrotoluol (34)

<b>Name</b>	<b>o-Nitrotoluol</b>
<b>CAS-Nummer</b>	88-72-2
<b>Siedepunkt [°C]</b>	222
<b>Dichte [g/ml]</b>	1,160
<b>molare Masse [g/mol]</b>	137,10
<b>PNEC [mg/l]</b>	keine Information
<b>Wasserlöslichkeit bei 20 °C [g/l]</b>	0,437

## Konzentrationen der Proben

Tabelle A 7: Stoffkonzentrationen der Proben

		<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>5</sub></b>
		mmol/l				
<b>S<sub>1</sub></b>	Essigsäureethylester	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02
	Dimethylsulfoxid	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02
	1,4-Butandiol	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02
<b>S<sub>2</sub></b>	Trichlormethan	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02
	Propionsäure	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02
	o-Nitrotoluol	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02

Tabelle A 8: Massenkonzentrationen der Proben

		<b>β<sub>1</sub></b>	<b>β<sub>2</sub></b>	<b>β<sub>3</sub></b>	<b>β<sub>4</sub></b>	<b>β<sub>5</sub></b>
		mg/l				
<b>S<sub>1</sub></b>	Essigsäureethylester	26,43	17,62	8,81	4,41	1,76
	Dimethylsulfoxid	23,44	15,63	7,81	3,91	1,56
	1,4-Butandiol	27,04	18,02	9,01	4,51	1,80
<b>S<sub>2</sub></b>	Trichlormethan	35,81	23,88	11,94	5,97	2,39
	Propionsäure	22,22	14,82	7,41	3,70	1,48
	o-Nitrotoluol	41,14	27,43	13,71	6,86	2,74

Tabelle A 9: Volumenkonzentrationen der Proben

		$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$
		$\mu\text{/l}$				
<b>S<sub>1</sub></b>	Essigsäureethylester	29,57	19,71	9,86	4,93	1,97
	Dimethylsulfoxid	21,31	14,21	7,10	3,55	1,42
	1,4-Butandiol	26,51	17,67	8,84	4,42	1,77
<b>S<sub>2</sub></b>	Trichlormethan	24,20	16,13	8,07	4,03	1,61
	Propionsäure	22,45	14,97	7,48	3,74	1,50
	o-Nitrotoluol	35,44	23,62	11,81	5,91	2,36

Tabelle A 10: Stoffkonzentrationen des internen Standards

		Purge & Trap	TF-SPME
		$\text{mmol/l}$	
<b>S<sub>i</sub></b>	Benzol-D6	1,485E-06	9,901E-06
	Toluol-D8	1,228E-06	8,184E-06
	p-Xylol-D10	1,076E-06	7,170E-06
	Naphthalin-D8	9,176E-07	6,118E-06

### Kalibriergeraden und Parameter

Tabelle A 11: Parameter der Kalibriergeraden

Verfahren	Purge & Trap			TF-SPME
Stoff	Essigsäureethylester	o-Nitrotoluol	Trichlormethan	Essigsäureethylester
<i>a</i>	$2,773528 \cdot 10^{11}$	$5,134593 \cdot 10^{12}$	$3,037623 \cdot 10^{13}$	$2,756832 \cdot 10^{11}$
<i>b</i>	$1,649453 \cdot 10^6$	$-6,183726 \cdot 10^7$	$3,125486 \cdot 10^7$	$2,710020 \cdot 10^6$
$\delta a$	$4,238940 \cdot 10^{10}$	$3,636904 \cdot 10^{11}$	$2,645249 \cdot 10^{12}$	$8,227473 \cdot 10^{10}$
$\delta b$	$1,619943 \cdot 10^6$	$8,110135 \cdot 10^6$	$9,557354 \cdot 10^7$	$1,962456 \cdot 10^6$

$$A(c)_{\text{Essigsäureethylester}, PnT} = 2,773528 \cdot 10^{11} c + 1,649453 \cdot 10^6$$

$$A(c)_{\text{o-Nitrotoluol}, PnT} = 5,134593 \cdot 10^{12} c - 6,183726 \cdot 10^7$$

$$A(c)_{\text{Trichlormethan}, PnT} = 3,037623 \cdot 10^{13} c + 3,125486 \cdot 10^7$$

$$A(c)_{\text{Essigsäureethylester}, TF-SPME} = 2,756832 \cdot 10^{11} c + 2,710020 \cdot 10^6$$

## Materialien

Tabelle A 12: Verwendete Materialien

Material/Gerät	Hersteller	Weitere Informationen
Massenspektrometer	Bruker Daltonics GmbH & Co. KG	E <sup>2</sup> M
GC-Säule	Restek GmbH	Metallkapillare MXT-1, Kapillardurchmesser 0,32 mm, Länge: 15 m, Beschichtungsdicke: 5,0 µm, Poly(dimethylsiloxan)
Desorberkit	Bruker Daltonics GmbH & Co. KG	
Probenahmeröhrchen	PAS Technology GmbH	T-Sorb Tenax-Röhrchen
TF-SPME-Membran	PAS Technology GmbH	carbon mesh, PDMS/HLB, 40 mm x 4,6 mm
Gaswaschflasche	DWK Life Sciences GmbH	DURAN® Klarglas, Schraubverschlusskappe aus PP mit Gewinde und Gasverteilerrohr, 250 ml, GL 45
Röhrchenpumpe	Drägerwerk AG & Co. KGaA	Röhrchenpumpe accuro
Vials	Carl Roth GmbH + Co. KG	ROTILABO, ND 24, Klarglas, 30 ml
Schraubkappen	Carl Roth GmbH + Co. KG	ROTILABO, ND 24, mit Bohrung 15 mm
Septen	Carl Roth GmbH + Co. KG	ROTILABO, für ND 24 (d = 20mm), (Butyl rot/ PTFE grau, 1,6 mm)
Magnetrührer	IKA-Werke GmbH & CO. KG	C-MAG HS 7 digital
Magnetfisch	Carl Roth GmbH + Co. KG	ROTILABO 15 mm x 5 mm
Gewindeflasche	DWK Life Sciences GmbH	DURAN Klarglas, Schraubverschlusskappe aus PP, 500 ml, GL 45
		DURAN Klarglas, Schraubverschlusskappe aus PP, 250 ml, GL 45
		DURAN Klarglas, Schraubverschlusskappe aus PP, 100 ml, GL 45
Messzylinder	DWK Life Sciences GmbH	DURAN, Klasse B, 250 ml ± 2 ml, Graduierung 2 ml
		DURAN, Klasse B, 100 ml ± 1 ml, Graduierung 1 ml

<b>Material/Gerät</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Weitere Informationen</b>
Pipetten	Eppendorf SE	Biomaster 4830; 1–20 µl
		Varipette 4720; 1–10 ml ± 0,03 ml
Pipettenspitzen	Eppendorf SE	Mastertip; Spitzen plus Kolben, gebrauchsfertig montiert
		Varitips® P
Destilliertes Wasser	VELIND Aerosol GmbH	5 l, chemisch rein, VDE 0510
	Chemica GmbH + Co. KG für Edeka Zentrale Stiftung und Co. KG	Gut & Günstig, 5 l, DIN 43530 & VDE 0510