

Analytische Chemie

**Entwicklung effizienter, gaschromatographischer Methoden
zur Bestimmung schwerflüchtiger und thermolabiler, organischer
Verbindungen in Luft
anhand ausgewählter N-Methylcarbamat-Pestizide**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Eike Kleine-Benne
aus Dissen

Dekan:	Prof. Dr. Jens Leker
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Karl Cammann
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Jan Andersson
Tag der mündlichen Prüfung:	07. u. 15. u. 18.10.2004
Tag der Promotion:	18.10.2004

1 Einleitung **3****2 Ziel der Arbeit** **5****THEORETISCHER TEIL****3 Analytik der N-Methylcarbamatepestizide** **7**

- 3.1 LC-Bestimmungstechniken für N-Methylcarbamate 11
- 3.2 GC-Bestimmungstechniken für N-Methylcarbamate 12
- 3.3 Weitere Bestimmungstechniken für N-Methylcarbamate 15
- 3.4 Bestimmung der N-Methylcarbamaten in Luft 16
- 3.5 Fazit 18

4 Überblick Probenaufgabetechniken in der Gaschromatographie **19**

- 4.1 Flüssigaufgabetechniken für die GC 19
- 4.2 Techniken der Large Volume Injection (LVI) 20
- 4.3 Thermodesorptionstechniken 24

5 Aspekte der Methodenkalibration bzw. Validierung in der Luftanalytik **27**

- 5.1 Bereitstellung von Standards in der Luftanalytik 28
- 5.2 Durchbruchbestimmung für eine Anreicherung auf Adsorbensröhrchen 30

EXPERIMENTELLER TEIL**6 Ansätze zur Methodenentwicklung** **35**

- 6.1 Vorversuche zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten in Luft 37
- 6.2 Erste Ansätze zur Problemlösung 45
- 6.3 Strategie der weiteren Methodenentwicklung 53

7 Exkurs: Arbeiten mit dem NPD **57**

- 7.1 Funktionsprinzip und beachtenswerte Punkte 57
- 7.2 Auswahl interner Standards 60
- 7.3 Auswirkungen eines instabilen Detektorresponses 62

8 Referenzmethode mit On-Column Injektion **65**

- 8.1 Zusammenfassung der Bayer-Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft [137] 65
- 8.2 Vorgehensweise zur Adaption der Bayer-Methode 67
- 8.3 Grundkalibration 69
- 8.4 Wiederfindung 72
 - 8.4.1 Wiederfindung der Lösungsmitteldesorption 73
 - 8.4.2 Wiederfindung mit Durchbruchexperimenten 78
- 8.5 Lagerstabilität 86
- 8.6 Fazit der Methodenüberprüfung 89

9 Die Thermodesorption von PDMS-Linern **91**

9.1	Optimierung der Probenüberförungsparameter	91
9.1.1	<i>Optimierung des Drucks und der Dauer des Injection Pulses</i>	93
9.1.2	<i>Optimierung des Drucks und der Endtemperatur des Injection-Pulse</i>	98
9.1.3	<i>Optimierung des Drucks und der Ofenstarttemperatur für den Injection-Pulse</i>	101
9.1.4	<i>Fazit der Optimierung der Probenüberförungsparameter</i>	103
9.2	Grundkalibration	104
9.3	Durchbruchvolumina für PDMS-Liner	106
9.3.1	<i>Experimentelle Bestimmung sicherer Sammelvolumina für PDMS-Liner</i>	107
9.3.2	<i>Theoretische Vorhersage der Durchbruchvolumina für PDMS-Liner</i>	111
9.3.3	<i>Vergleich des Durchbruchverhaltens der n-Alkane bzw. der Modellanalyte mit den theoretischen Vorhersagen</i>	119
9.3.4	<i>Fazit zu den Untersuchungen des Durchbruchverhaltens für PDMS-Liner</i>	125
9.4	Wiederfindungsraten für die Thermodesorption von PDMS-Linern	127
9.5	Lagerstabilität beaufschlagter PDMS-Liner	130
9.6	Fazit der Entwicklung der Thermodesorptionsmethode von PDMS-Linern	133
10	<u>Die LVI – Konkurrenz bzw. Ergänzung zur Thermodesorption</u>	135
10.1	Strategie zur Methodenentwicklung	135
10.2	Aufreinigung von Tenax®	138
10.3	Einstellung der chromatographischen Bedingungen	139
10.4	Optimierung der Injektionsparameter – Injektionsgeschwindigkeit	141
10.4.1	<i>Die Lösungsmittelabtransportrate</i>	141
10.4.2	<i>Ermittlung der maximalen Injektionsgeschwindigkeit</i>	146
10.5	Optimierung der Injektionsparameter – Injektionsvolumen	155
10.6	Grundkalibration	158
10.7	Wiederfindungsraten für die Extraktion von Tenax®	161
10.8	Fazit der Methodenentwicklung zur Flüssigextraktion und nachfolgender LVI	164
11	<u>Zusammenfassung</u>	166
12	<u>Anhang</u>	171
12.1	Verwendete Abkürzungen und Symbole	171
12.2	Verwendete Chemikalien und Geräte	173
12.3	Kalibrationsfunktionen für die Referenzmethode	175
12.4	Optimierung der Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern	178
12.5	Kalibrationsfunktionen für die Thermodesorptionsmethode	182
12.6	Optimierung der Injektionsgeschwindigkeit für die LVI auf PDMS-Liner	185
12.7	Optimierung des Injektionsvolumens für die LVI auf PDMS-Liner	187
12.8	Kalibrationsfunktionen für die LVI-Methode	189
13	<u>Literaturverzeichnis</u>	191

1 Einleitung

Ein Ziel der Analytik luftgetragener organischer Verbindungen ist aufzuklären, welcher Belastung Mensch und Umwelt durch diese Substanzen ausgesetzt sind. Die Überwachung der Innenraumluft ist hier von besonderem Interesse, da die Aufenthaltszeit von Menschen in geschlossenen Räumen in unserer Klimazone über 90% beträgt [1]. In diesem Zusammenhang hat die Analytik schwerflüchtiger Verbindungen mit Siedepunkten über 260°C bzw. einem Dampfdruck <10 Pa bei 20°C (SVOC, Semi Volatile Organic Compound) in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen [2] [3]. Quellen für Emissionen schwerflüchtiger organischer Verbindungen sind z.B. Bauprodukte, welche in genormten Verfahren geprüft werden, siehe z.B. [4] [5]. Eine weitere Quelle ist das Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist hier weniger der private, als vielmehr der gewerbliche Bereich von Interesse, z.B. das Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln in Gärtnereien und Gartenbaubetrieben.

Insgesamt umfasste der Gartenbau in Deutschland 37.000 Betriebe: Hiervon sind 13.500 Betriebe im Zierpflanzenbau tätig, mit einer Gesamtanbaufläche von 8.000 ha, davon 3.000 ha unter Glas (Stand 1995 [6]). Der jährliche Umsatz im Zierpflanzenbau beträgt ca. 1,4 Milliarden Euro, inklusive des Umsatzes durch Direktverkauf an den Verbraucher von 0,39 Milliarden Euro [7].

Auf Ackerflächen und Sonderkulturen, zu denen auch die Anbauflächen der Gartenbaubetriebe zählen, werden jährlich ca. 10.000 t Pflanzenschutzmittel ausgebracht (Stand 2001 [8]). Der Anwenderschutz während der Ausbringung ist umfassend geregelt, wobei die gesundheitlichen Risiken für Anwender intensiv untersucht sind und so umfangreiche Anwenderschutzkonzepte erstellt werden konnten [9] [10].

Im Gegensatz dazu ist das Gefährdungspotential bei nachfolgenden Kulturarbeiten, also bei Pflege, Ernte oder Verkauf der Pflanzen nach einer Applikation von Pflanzenschutzmitteln nur wenig beachtet. Erste Untersuchungen der Biologischen Bundesanstalt Braunschweig zeigten, dass in Gewächshäusern der Abtransport verdunsteter Pflanzenschutzmittel stark eingeschränkt ist [11]. Es wurden die Abnahme der Pflanzenschutzmittel Endosulfan und Dichlofluanid nach Anwendung in Gurken und Chrysanthenen über einen Zeitraum von drei Tagen untersucht. Nach einer anfänglichen starken Abnahme war der Konzentrationsverlauf der untersuchten Wirkstoffe eindeutig abhängig von der Temperatur und der Lüftung und erreichte im weiteren Verlauf zum Teil wieder mehr als 50 % der Anfangskonzentration. Anfänglich wurden eine Stunde nach Applikation Konzentrationen von 24 – 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Endosulfan und 3,7 – 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ für Dichlofluanid gemessen. Selbst am dritten Tag betragen die höchsten gefundenen Werte für Endosulfan noch 5,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und für Dichlofluanid 3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Das gesundheitliche Risiko bei nachfolgenden Kulturarbeiten resultiert aus einer möglichen dermalen und inhalativen Aufnahme von Pflanzenschutzmittelrückständen, welche auf den Pflanzen selbst verbleiben und dann zum Teil verdampfen. In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze, diese mit dem Namen Re-Entry Problematik beschriebenen Risiken zu untersuchen. Zur Quantifizierung des Risikos der dermalen Aufnahme dienen z.B. Baumwollhandschuhe, welche nach den Kulturarbeiten zur Analyse extrahiert werden [12]. Es können auch fluoreszierende Substanzen zusammen mit den Pestiziden ausgebracht und

nachfolgend die Arbeiter mittels Video-Imaging Techniken untersucht werden [13], ebenso sind Hand-Spültechniken beschrieben [14]. Um die tatsächliche Aufnahme über die Haut zu ermitteln, wurden parallel oftmals die Metaboliten der eingesetzten Pflanzenschutzmittel im Urin bestimmt [13].

Um das Risiko durch inhalative Aufnahme der Pflanzenschutzmittel abzuschätzen, wurden auch Luftanalysen durchgeführt, zumeist basieren die Methoden allerdings aufgrund der Nachweisgrenzen der Verfahren auf 24-stündigen Probenahmezeiten. Temperatur- und lüftungsabhängige Aussagen zur Luftbelastung im Laufe eines Arbeitstages können so nicht getroffen werden. Für versprühte Wirkstoffe sind allerdings Computersimulationen entworfen worden, die auf der Basis von physikalischen und chemischen Daten der Pestizide in einem Zeitrahmen von ca. 60 min nach der Anwendung die Luftkonzentration sowie Rückstände auf verschiedenen Oberflächen der Räume darstellen [15]. Allen diesen Verfahren ist gemein, dass sie auf der Basis von vielen, zum Teil sehr aufwendigen, Untersuchungen einen allgemeinen Hinweis geben können, welche Belastung durchschnittlich auftritt. Mit Ausnahme der Computersimulation können sie keinen Hinweis für den konkreten Einzelfall geben, wann ein Wiederbetreten eines Gewächshauses ohne Gefährdung möglich ist.

Für die Aufnahme von Konzentrationsprofilen der Pflanzenschutzmittel oder anderer schwerflüchtiger organischer Verbindungen in der Innenraumluft über einen Tag müssen Luftanalytikmethoden zur Verfügung stehen, die einerseits mit kurzen Probenahmezeiten auskommen und gleichzeitig nachweisstark genug sind. Die üblicherweise eingesetzten Methoden können dieses nicht leisten. In der Literatur beschriebene Multirückstandsmethoden für Pestizide in Luft beruhen auf einer Anreicherung auf PU-Schäumen, Filtern oder Adsorbentien. Die Anreicherungsmedien werden mit Lösungsmitteln extrahiert und Aliquots der Extrakte mittels HPLC oder GC analysiert. Für die GC-Analytik wird zumeist nur 1 µL von meist mehreren Millilitern Extrakt verwendet, wodurch große Probenahmeverolumina von teilweise mehreren Kubikmetern Luft bzw. lange Probenahmezeiten von teilweise mehreren Stunden nötig sind (s. Kapitel 3). Andere Analysenmethoden zur Beurteilung der Innenraumluftbelastung beruhen auf einer Anreicherung auf Adsorbentien und nachfolgender Thermodesorption/GC-Analyse [3]. Solche Thermodesorptionsmethoden sind allerdings für schwerflüchtige und/oder thermolabile Verbindungen nicht geeignet, da sich die Substanzen entweder zersetzen oder sich nur ungenügend von den Adsorbentien thermisch desorbieren lassen.

Diese Methoden entsprechen dem Stand der Technik, wobei allerdings Möglichkeiten zur Optimierung bezüglich Senkung der Nachweisgrenzen oder Erweiterung des möglichen Substanzspektrums nicht ausgeschöpft sind. Dieses ist der Ansatzpunkt dieser Arbeit. So könnte z.B. durch die Anwendung der Large Volume Injection (LVI) in der GC ein deutlich größerer Anteil eines Adsorbensextraktes zur Analyse verwendet werden. Dadurch ließe sich die anzureichernde Menge an Substanz verkleinern und die nötigen Probenahmeverolumina und -Zeiten entsprechend verringern. Thermodesorptionsmethoden sind durch den Einsatz von Sorbentien als Anreicherungsmedium auch zur Untersuchung von schwerflüchtigen und thermolabilen Verbindungen geeignet [16]. Ein derart erweitertes Substanzspektrum würde die Einsatzmöglichkeiten der Thermodesorptions-GC zur Untersuchung von Innenraumluft z.B. bezüglich Pflanzenschutzmitteln deutlich erweitern.

2 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollen leicht verfügbare Analysemethoden zur Bestimmung schwerflüchtiger und thermolabiler Substanzen in Innenraumluft am Beispiel ausgewählter Pflanzenschutzmittel entwickelt werden.

Als Modellsubstanzen wurden Pestizide ausgewählt, da es für diese Verbindungen, wie einleitend erläutert, einen besonderen Bedarf für eine solche Analytik gibt. Gespräche mit der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (Braunschweig) ergaben, dass zukünftig ein verstärktes Interesse an Luftmessungen für N-Methylcarbamate vorhanden sein wird. N-Methylcarbamate werden als Insektizide vermehrt eingesetzt. Sie zeigen eine ähnliche Wirkung wie die bislang üblicherweise eingesetzten Organophosphor-Pestizide, sind aber in einem geringeren Ausmaß toxisch für Säugetierorganismen. Als Zielsubstanzen für eine chemische Rückstandsanalytik in Luft stellen sie eine große Herausforderung dar, da sie zum einen schwerflüchtig und zum anderen thermisch labil sind. Somit sind sie hervorragend als Modellanalyte zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der zu entwickelnden Methoden geeignet. Als weitere Modellanalyte sollen Organophosphorpestizide dienen. Sie wirken auch als Insektizide, sie sind ebenfalls schwerflüchtig aber im Gegensatz zu den N-Methylcarbamaten thermisch stabil. Sie bieten damit gute Vergleichsmöglichkeiten während der Methodenentwicklung.

Die zu entwickelnden Methoden müssen folgenden Anforderungen genügen:

- Sie sollen eine hohe Verfügbarkeit bzw. ein hohes Maß an Anwendbarkeit aufweisen. Dieses bedeutet, dass die zu entwickelnden Methoden für laborübliche Analysengeräte zugeschnitten sein müssen. Spezielle Geräteentwicklungen sind nicht vorgesehen.
- Die Methoden müssen auf kurzen Probenahmezeiten bzw. geringen Probevolumina basieren, mehrere Probenahmen im Verlauf eines Arbeitstages müssen möglich sein. Hieraus folgt, dass max. 1 - 5 Liter Probevolumina nötig sein sollen, damit mittels üblicher Probenahmepumpen über einen Arbeitstag viele Proben genommen werden können, um so z.B. Konzentrationsverläufe von Rückstände schwerflüchtiger und thermolabiler Substanzen aufzuzeichnen.
- Eine langwierige, manuelle Probenvorbereitung soll möglichst vermieden werden. Viele Probenvorbereitungsschritte, wie Extraktion und Aufreinigung von Extrakten, kosten nicht nur Geld und Zeit, sondern stellen immer auch mögliche Fehlerquellen dar.
- Als Nachweisgrenzen sollten ca. 0,1 ng/L je Substanz in Luft erzielt werden. Nach einer Empfehlung des Bayrischen Landesamtes für Umweltschutz sollte die Nachweisgrenze für Methoden zur Bestimmung von VOC (volatile organic compounds) in Innenraumluft für jede Einzelsubstanz 1 ng/L ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) betragen [17]. Andererseits wird vom Umweltbundesamt angegeben, dass bei einem Gehalt von 0,2 – 3 ng/L ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) TVOC (total volatile organic compounds, also die Summe aller flüchtigen organischen Luftverunreinigungen) schon eine Reizung oder Beeinträchtigung des Wohlbefindens möglich ist, wenn Wechselwirkungen mit anderen Expositionsparametern gegeben sind [3]. Da die zu entwickelnden Methoden generell zur Überwachung von Innenraumluft bzgl.

schwerflüchtiger Verbindungen geeignet sein sollen, sind Nachweisgrenzen von 0,1 ng/L angemessen.

Um diesem Anforderungsprofil gerecht zu werden, sollen die zu entwickelnden Methoden auf der Gaschromatographie basieren. Insbesondere sind Thermodesorptionsmethoden für die Gaschromatographie, also die Anreicherung auf Adsorbentien zur Probenahme und anschließende thermische Desorption im Inertgasstrom zur Analyse, geeignet, da so eine manuelle Probenaufbereitung vermieden wird. Ein weiterer Vorteil der Thermodesorption ist, dass die gesamte angereicherte Probe zur Analyse genutzt wird, wodurch geringe Probenahmeverolumina zur Erreichung der Nachweisgrenzen möglich sind. Für GC-Methoden spricht des weiteren, dass nachweisstarke und gleichzeitig preisgünstige bzw. einfach zu betreibende Detektoren zur Verfügung stehen, wie z.B. der Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD). Somit könnten die zu entwickelnden Methoden später auch auf portable Gaschromatographen mit einer Thermodesorptionseinheit als Probeneinlasssystem übertragen werden. Ein Einsatz von massenselektiven Detektoren ist daher nicht vorgesehen. Da die zu entwickelnden Methoden generell Möglichkeiten zur Bestimmung schwerflüchtiger oder thermolabiler, organischer Verbindungen in Luft aufzeigen sollen, ist insbesondere die Möglichkeit, portable GCs z.B. in Begutachtungsfällen einsetzen zu können, interessant.

Da die Modellsubstanzen thermisch labil sind, wird die Probenaufgabe für die Gaschromatographie problematisch sein. Der thermische Stress und damit die Gefahr der Zersetzung ist bei der Probenaufgabe am größten. Zunächst muss also geklärt werden, welche Techniken am geeignetsten sind. Thermodesorptionstechniken sind diesbezüglich am problematischsten. Da sie aber den Anforderungen am ehesten entsprechen, sollen sie trotzdem auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden.

Denkbar ist auch die Extraktion von Adsorbentien mit Lösungsmitteln nach einer Anreicherung der Analyten. Um bei kleinen Probenahmeverolumina die niedrigen Nachweisgrenzen zu erreichen, müssen große Anteile der Extrakte mittels LVI-Techniken (Large-Volume-Injection) flüssig aufgegeben werden. Dies ist eine Alternative zur Thermodesorption und soll auch verfolgt werden. Als Probenaufgabetechniken sind hier on-column-Injektionen geeignet, da sie generell sehr schonend sind, aber auch die Eignung von PTV-Techniken (Programmable Temperature Vaporization) soll untersucht werden.

Als Anreicherungsmedium sollen nicht nur übliche Adsorbentien wie z.B. Tenax[®] in Betracht gezogen werden. Für die Luftanalytik wird in letzter Zeit Polydimethylsiloxan (PDMS), eigentlich eine klassische stationäre Phase in der GC, als Anreicherungsmedium genutzt (s. Kapitel 6.2). Mit diesem Material sind schonendere Bedingungen für die Thermodesorption möglich, weshalb es eine vielversprechende Alternative zu klassischen Adsorbentien sein kann.

Als Referenz für die neu zu entwickelnden Methoden soll auch eine übliche Luftanalytikmethode für die Modellsubstanzen etabliert werden, basierend auf einer Anreicherung eines großen Probevolumens (> 500 L) auf Tenax[®] mit anschließender Lösungsmitteldesorption und klassischer Flüssiginjektion.

3 Analytik der N-Methylcarbamatepestizide

Der Begriff Carbamat ist eine Bezeichnung für die Salze und Ester der Carbamidsäure und ihrer N-substituierten Derivate. Oftmals findet sich für die Ester auch der Begriff Urethane [18].

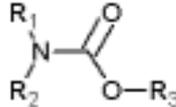


Abbildung 1: Allgemeine Struktur der Carbamate

Die N-substituierten Ester werden z.B. als Pestizide eingesetzt, wobei hauptsächlich drei chemische Klassen unterschieden werden können [19], [20]:

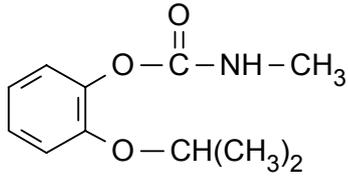
- N-Methyl-Aryl-Carbamate mit $R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{CH}_3$, $R_3 = -\text{Aryl}$,
- N-Methyl-Oxim-Carbamate mit $R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{CH}_3$, $R_3 = -\text{Oxim}$,
- N-Aryl-Carbamate mit $R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{Aryl}$, $R_3 = -\text{R}$.

In dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf N-Methyl-Aryl-Carbamat-Pestizide gelegt, da diese die verbreitetste Anwendung gefunden haben. Daneben wurde auch ein N,N-Dimethyl-Aryl-Carbamat ($R_1 = R_2 = -\text{CH}_3$) und ein gar nicht in diese Systematik einzufügendes aliphatisches N-Methylcarbamat ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{R}$, $R_3 = -\text{R}$) verwendet. Eine detaillierte Zusammenstellung findet sich in Tabelle 1.

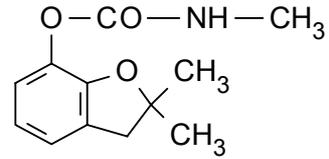
N-Methylcarbamate-Pestizide sind seit den 60-iger Jahren als schnell und breit wirksame, zum großen Teil systemische (über die Pflanze wirkende) Insektizide im Einsatz. Sie kommen neben den Organophosphorverbindungen als Alternative zu den bis dahin verbreiteten Organochlor-Pestiziden z.B. als Kontaktinsektizide zum Ernteschutz gegen Parasiten zum Einsatz. Carbamate hemmen die Acetylcholinesterase, werden schneller abgebaut als die Organophosphor-Pestizide und sind üblicherweise weniger toxisch für Säugetiere [21], [22], [23].

Neben den N-Methylcarbamaten wurden auch zwei Organophosphorpestizide, Sulfotep und Parathion-Ethyl, als Modellanalyte in dieser Arbeit verwendet. Sie werden ebenfalls als Insektizide eingesetzt und haben darüberhinaus eine arkarizide Wirkung (gegen Spinnmilben), sie wirken aber nicht systemisch. Ihre physiologische Wirkung ähnelt der der N-Methylcarbamate, da sie ebenfalls die Acetylcholinesterase hemmen. Parathion-Ethyl gilt als ein Wirkstoff mit hoher toxischer Wirkung und durfte beispielsweise in den USA nur bis zum 31.08.2003 vertrieben werden [24], [25], [26]. Im Folgenden sind die verwendeten Modellanalyte aufgelistet.

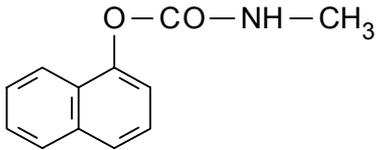
Propoxur



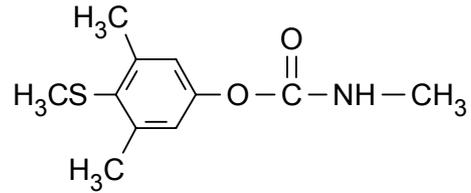
Carbofuran



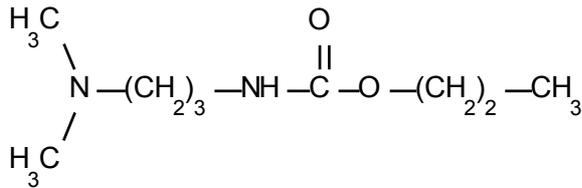
Carbaryl



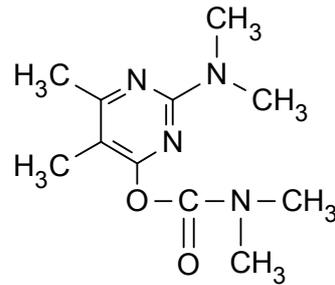
Methiocarb



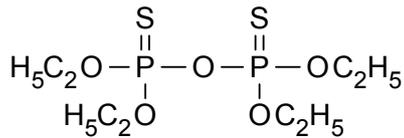
Propamocarb



Pirimicarb



Sulfotep



Parathion-Ethyl

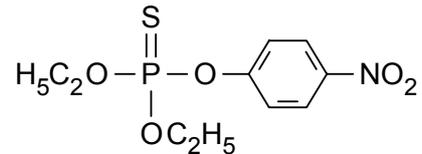


Abbildung 2: Strukturformeln der verwendeten Modellanalyte, verschiedene N-Methyl-Aryl-Carbamate, Propamocarb, Pirimicarb sowie die Organophosphorpestizide Sulfotep und Parathion-Ethyl

Tabelle 1: Zusammenfassung der Einsatzarten, Toxizitätsdaten und Dampfdrücke der ausgewählten Modellanalyte [22] [27] [28]

Wirkstoff IUPAC Bezeichnung	CAS Nr.	Einsatzart	Toxizität (bezogen auf Ratte)	Dampfdruck
Propamocarb Propyl 3-(dimethylamino)-propylcarbammat	[24579-73-5]	Fungizid	LD ₅₀ oral 2000 mg/kg LD ₅₀ dermal > 3920 mg/kg LD ₅₀ Inhal. > 3,96 mg/L	799,9 mPa (25°C)
Propoxur 2-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbammat	[114-26-1]	Insektizid	LD ₅₀ oral ca.50 mg/kg LD ₅₀ dermal > 5000 mg/kg LD ₅₀ Inhal. > 0,5 mg/L (Aerosol, max. herstellbare Konz.)	1,3 mPa (20°C)
Sulfotep O,O,O',O'-Tetraethyl-dithiopyrophosphat	[3689-24-5]	Insektizid, Akarizid	LD ₅₀ oral ca.10 mg/kg LD ₅₀ dermal 65 (7d) mg/kg LD ₅₀ Inhal. ca.0,05 mg/L	22,7 mPa (20°C)
Carbofuran 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylcarbammat	[1563-66-2]	Insektizid, Nematizid	LD ₅₀ oral ca.8 mg/kg LD ₅₀ dermal > 3000 mg/kg LD ₅₀ Inhal. ca. 0,075 mg/L (Aerosol)	6,7 mPa (33°C)
Pirimicarb 5,6-Dimethyl-2-dimethylaminopyrimidin-4-yl-N,N-dimethylcarbammat	[23103-98-2]	Insektizid	LD ₅₀ oral 147 mg/kg LD ₅₀ dermal > 500 mg/kg	0,97 mPa (25°C)
Carbaryl 1-Naphthyl-N-methylcarbammat	[63-25-2]	Insektizid	LD ₅₀ oral 300 mg/kg LD ₅₀ dermal 4000 mg/kg	< 5 mPa (25°C)
Methiocarb 4-Methylthio-3,5-xylyl-N-methylcarbammat	[2032-65-7]	Insektizid, Molluskizid, Vogelrepellent	LD ₅₀ oral 20 mg/kg LD ₅₀ dermal > 5000 mg/kg LD ₅₀ Inhal. ca. 0,3 mg/L (Aerosol)	1,5 mPa (20°C)
Parathion-Ethyl O,O-Diethyl-O-4-nitrophenylthiophosphat	[56-38-2]	Insektizid, Arkarizid	LD ₅₀ oral ca. 2 mg/kg LD ₅₀ dermal 50 mg/kg LD ₅₀ Inhal. ca. 0,5 mg/L	5 mPa (20°C)

Die Zusammenstellung der Dampfdrücke in Tabelle 1 zeigt, dass die Carbamate und Organophosphorverbindungen nicht zu den hochflüchtigen Substanzen gehören. Für die Analytik von Innenraumlufiverunreinigungen werden die flüchtigen organischen Substanzen von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) entsprechend ihrer Flüchtigkeit anhand Ihrer Siedepunkte klassifiziert [29]:

- leicht flüchtige organische Verbindungen (VVOOC, very volatile organic compound) mit Siedepunkten von < 0 bis $50 - 100^{\circ}\text{C}$,
- flüchtige organische Verbindungen (VOC, volatile organic compound) mit Siedepunkten von $50 - 100$ bis $250 - 260^{\circ}\text{C}$,
- schwerflüchtige organische Verbindungen (SVOC, semivolatile organic compound) mit Siedepunkten von $250 - 260$ bis $380 - 500^{\circ}\text{C}$.
- partikulär gebundene organische Materie (POM, particulate organic matter or organic compounds associated with particulate organic matter), Siedepunkte über 500°C

Die ISO 16000-6 folgt einem anderen Konzept. Hier wird z.B. der gesamte Gehalt flüchtiger organischer Verbindungen einer Luftprobe (TVOC, total volatile organic compound) über das Elutionsverhalten auf einer unpolaren gaschromatographischen Säule beschrieben [30], wonach die TVOC die Substanzen beinhalten, welche auf Tenax[®] TA gesammelt und zwischen einschließlich n-Hexan und n-Hexadekan (Sdp. 287°C) eluiert werden. Die Fraktion der SVOC beinhaltet alle Substanzen, die nach n-Hexadekan eluieren, ohne eine Obergrenze. Der Begriff POM findet in der Norm keine Verwendung. Nach dem Konzept der ISO 16000-6 sind die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Modellanalyte so schwerflüchtig, dass sie im TVOC nicht mehr erfasst würden. Bis auf Propamocarb und Propoxur eluieren alle Modellanalyte nach n-Hexadekan (Kapitel 9.3.3). Das gaschromatographische Elutionsverhalten wird allerdings hauptsächlich vom Dampfdruck der Substanz über der stationären Phase bestimmt, also auch von den Wechselwirkungen mit der stationären Phase und nicht nur vom Dampfdruck der reinen Substanz. So weist z.B. Parathion-Ethyl eine Siedepunkt von 375°C auf und würde damit laut WHO noch zu den schwerflüchtigen Substanzen zählen, obwohl es deutlich nach n-Hexadekan eluiert.

Eine Einordnung der Modellanalyte in die durch die WHO oder ISO 16000 –6 festgelegten Systematiken ist nicht eindeutig. Dennoch lässt sich festhalten, dass alle für diese Arbeit ausgewählten Wirkstoffe schwerflüchtig sind. Dieses schränkt die Möglichkeiten ihrer analytischen Bestimmung deutlich ein. So sind die in die Luftanalytik beliebten Thermodesorptionstechniken nicht ohne weiteres einsetzbar.

Eine weitere Eigenschaft der N-Methylcarbamate, welche die zur Bestimmung nutzbaren Analysentechniken stark einschränkt, ist die Thermolabilität der N-Methylcarbamate. Dieses zeigt sich z.B. bereits während der Verdampfung in einem gaschromatographischen Einlasssystem. Die thermische Zersetzung folgt einem in Abbildung 3 gezeigten Mechanismus [31]. N-Methylarylcarbamate zersetzen sich zu dem entsprechendem Phenol und Methylisocyanat. Die Reaktion ist damit die genaue Umkehrung der auch für die Synthese von N-Methylcarbamaten eingesetzten Additionsreaktion [32]. Die bei der Zersetzung entstehenden Phenole sind in Abbildung 3 aufgeführt. Das Zersetzungsprodukt des einzigen in dieser Arbeit verwendeten aliphatischen Carbamates Propamocarb ist nicht bekannt. Als weitere Ausnahme ist Pirimicarb im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit verwendeten Carbamaten ein N,N-Dimethyl-substituiertes Carbamat und damit als einziges thermisch stabil.

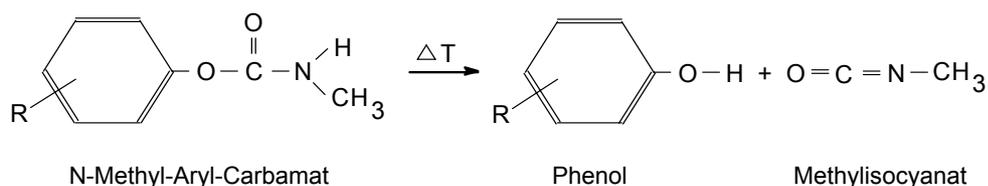


Abbildung 3: Thermische Zersetzung von N-Methyl-Aryl-Carbamaten; Korrespondierende Phenole:

Propoxur → *Isopropoxyphenol*

Carbofuran → *Carbofuranphenol*

Carbaryl → *1-Naphthol*

Methiocarb → *4-Methylthio-3,5-dimethylphenol*

3.1 LC-Bestimmungstechniken für N-Methylcarbamate

Literaturrecherchen zeigen, dass analytische Bestimmungsmethoden für N-Methylcarbamate aufgrund deren thermischer Instabilität überwiegend auf flüssigchromatographischen Techniken (HPLC) beruhen: Allerdings dienen die in der Literatur beschriebenen Methoden hauptsächlich zur Bestimmung von Pestizidrückständen in Pflanzen, Lebensmitteln und Wasser.

Die verbreitetste Detektionstechnik für N-Methylcarbamate in der HPLC ist die UV-Absorption, allerdings sind die Absorptionsmaxima der meisten N-Methylcarbamate kleiner als 202 nm. Eine Ausnahme ist z.B. Carbaryl mit 222 nm UV-Absorptionsmaxima. In diesem Bereich < 202 nm zeigen auch viele Matrixsubstanzen von z.B. Pflanzen eine starke Absorption [33]. Deshalb und auch aufgrund der zum Teil zu geringen Nachweisstärke, die mit der UV-Detektion erzielbar ist, wird die Fluoreszenzdetektion bevorzugt.

Da die meisten Carbamate selbst keine Fluorophore beinhalten, ist eine Derivatisierung notwendig, wobei die Nachsäulenderivatisierung die größte Verbreitung gefunden hat. Die Standardmethoden gehen auf *Krause* zurück [34], [35], [36]. Hierbei wird eine NaOH-Lösung mittels einer Pumpe nach der Säule dem Eluat zugegeben, wodurch die N-Methylcarbamate bei 90°C hydrolysiert werden und Methylamin freisetzen. In einem weiteren Schritt wird eine Mischung aus o-Phthalaldehyd (OPA) und 2-Mercaptoethanol zugegeben, welche mit dem Methylamin zu 1-Hydroxyethylthio-2-methylisindol, einem stark fluoreszenzaktivem Derivat, reagieren. Eine Vereinfachung der Methode wurde von *McGarvey* erzielt [37]. Hierbei erfolgen Hydrolyse und Derivatisierung in einem Schritt durch die Zugabe von nur einer Reagenzmischung (OPA und 2-Mercaptoethanol in 0,01 M KOH) mit einer einzigen nachgeschalteten Reagenzienpumpe. Die Nachweisgrenzen dieser Methode liegen für verschiedene N-Methylcarbamate bei ca. 0,1 ng. Dem generellen Trend zur Vereinfachung analytischer Methoden folgend, wurde von *Sabala et al.* [38] eine HPLC-Methode mit Fluoreszenzdetektion vorgestellt, die gänzlich auf Reagenzienpumpen verzichtet, da die Reagenzien schon der mobilen Phase zugesetzt werden. In dieser Methode wird eine

Kromasil-100-C18 Säule, welche basische Bedingungen erlaubt, zusammen mit einem Borat-Puffer verwendet. Einige N-Methylarylcarbamate zeigen natürliche Fluoreszenz und können ohne Derivatisierung mittels Fluoreszenzdetektion bestimmt werden, wie z.B. Carbaryl und Carbofuran [39].

Die Koppelung von HPLC und massenselektiven Detektoren (LC-MS) bietet ebenfalls die Möglichkeit, N-Methylcarbamate ohne Derivatisierung mit hoher Nachweisstärke zu bestimmen. Entscheidend für die Anwendbarkeit der LC-MS Technik war die Entwicklung der MS-Interfaces. Durchgesetzt hat sich auf diesem Gebiet die APCI (atmospheric pressure chemical ionisation), da diese sowohl eine exzellente Empfindlichkeit bietet, als auch die Möglichkeit, zusätzliche strukturelle Informationen zu gewinnen [19]. Aber auch die ESI (electrospray ionization) wird genutzt. Die Entwicklung der LC-MS Technik ist inzwischen soweit, dass diese von Herstellerseite als Standard-Methoden für die Routineanalytik empfohlen werden [40]. Für N-Methylcarbamate werden hierbei Nachweisgrenzen von 10 - 50 pg absolut erreicht [41]. Der hohe Anschaffungspreis spricht allerdings noch gegen einen breiten Einsatz in der Routineumweltanalytik.

Abschließend bleibt festzustellen, dass zur Rückstandsanalytik von N-Methylcarbamaten in Lebensmitteln oder auch Wasser und Pflanzen Methoden basierend auf einer LC-Bestimmung üblich sind. Die Vielzahl der verschiedenen Applikationen lässt sich aus entsprechenden Reviews entnehmen [42], [19], [43].

3.2 GC-Bestimmungstechniken für N-Methylcarbamate

Auch wenn für die Entwicklung von HPLC-Techniken der Trend hin zur Miniaturisierung und Vereinfachung bzw. Beschleunigung geht, so gilt für die Routineanalytik zumeist noch, dass GC-Methoden, sofern sie anwendbar sind, Vorteile bezüglich Trennleistung, Analysenzeit und der Verfügbarkeit einer Vielzahl hochempfindlicher und nachweisstarker Detektoren aufweisen [19]. Die direkte GC-Analytik von N-Methylcarbamaten führt allerdings aufgrund ihrer Thermolabilität zur Zersetzung der Substanzen entweder bei der Probenverdampfung im Injektor oder sogar auf der Trennsäule. Prinzipiell lässt sich dieses Problem mit zwei verschiedenen Strategien begegnen: a) Überführung der Analyte in stabile Derivate und b) Absenkung der Temperaturen und Verkürzung der Analysenzeit.

Die Entwicklung geeigneter Derivatisierungsprozeduren bezog sich sowohl auf die Derivatisierung der eigentlichen Carbamate z.B. durch Acylierung des Carbamoyl-Stickstoffs mit Perfluoracylanhydriden als auch der Hydrolyseprodukte also z.B. Umsetzung der phenolischen Fragmente zu 2,4-Dinitrophenylethern, Monochloracetaten, Trichloracetaten und Dimethylthiophosphaten [44], [45], [46]. Neben der Bildung stabiler und flüchtiger Derivate haben einige dieser Derivatisierungsprozeduren auch das Ziel, elektroneneinfangende Komponenten einzuführen, um den sehr nachweisstarken ECD als Detektor nutzen zu können. *Stan et al.* [47] entwickelten eine Technik zur Derivatisierung der N-Methylcarbamate mit Essigsäureanhydrid, um sie in Multirückstandsmethoden mittels GC-MSD bestimmen zu können. Die Probe oder der Extrakt wird hierbei in Toluol gelöst, mit

einem Überschuss Essigsäureanhydrid versetzt und 2 h bei 150°C umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse erfolgt dann ohne weitere Aufreinigung. Die Umsetzung erfolgt auf zwei Reaktionswegen: Bei einigen Verbindungen wird das intakte Carbamat derivatisiert, indem das Proton der NH-Gruppe mit eine Acetatgruppe substituiert wird (z.B. bei Propoxur), bei anderen Verbindungen wird mit dem phenolischen Hydrolyseprodukt ein Acetat gebildet (z.B. bei Carbaryl, Carbofuran und Methiocarb). *Okumura et al.* [48] derivatisierten Carbamate in Umweltproben (Wasser und Sedimente), indem sie die zur Trockne eingedampften Extrakte mit Ethylacetat aufnahmen, mit Trifluoressigsäureanhydrid versetzten und für 2 h auf 50°C hielten. Nach erfolgter Umsetzung wurde die Reaktionsmischung mit einem Hexan-Ether-Gemisch aufgenommen und mit einem internen Standard versetzt. Die Bestimmung erfolgte auch hier mittels GC-MSD. Bei der Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid bilden sich immer die Derivate der intakten Carbamate.

In der Literatur finden sich nur wenige Hinweise auf Arbeiten, in denen N-Methylcarbamate direkt ohne Derivatisierung mittels gaschromatographischer Methoden bestimmt wurden. *Wigfield et al.* [49] konnten zeigen, dass bei Einhaltung bestimmter Bedingungen die thermische Zersetzung von Carbamaten beherrschbar ist. Zu den Beispielanalyten gehörten auch Carbofuran, Propoxur, Methiocarb und Carbaryl. Einen Einfluss hat z.B. die Wahl des Ofentemperaturprogramms, aber auch die Wahl der Säule selbst. Kurze wide-bore Säulen (10 m x 0,52 mm ID) verkürzen die Aufenthaltszeit dramatisch und helfen so, die thermische Zersetzung gering zu halten. Der Nachteil ist die geringe Trennstufenzahl und damit eventuell eine schlechte chromatographische Auflösung.

Den Einfluss verschiedener Probenaufgabesysteme auf die thermische Zersetzung der N-Methylcarbamate wurde von *Müller et al.* demonstriert [50]. On-Column Injektion von Lösungen der Carbamate Aminocarb, Bendiocarb, Carbaryl und Dioxacarb in Toluol zeigten keinerlei Zersetzungsprodukte der Analyte. Bei der klassischen Splitless-Injektion bei 230°C Injektortemperatur war die Zersetzung hingegen nahezu vollständig. Bei der PTV-Splitless-Injektion (100°C, 8°/sec auf 220°C) hing das Ausmaß der Zersetzung davon ab, ob der Injektor mit (desaktivierter!) Glaswolle gefüllt war oder nicht (vergl. Kapitel 6.1). Mit Glaswollefüllung war das Ausmaß der Zersetzung so groß wie bei der klassischen Splitlosinjektion. Ohne Glaswolle hingegen war das Ergebnis nicht viel schlechter als bei der On-column Injektion. Als Erklärung wird angeführt, dass bei der PTV-Injektion ohne Linerfüllung ein Großteil der Analyten mit Aerosoltröpfchen des Lösungsmittels direkt in die Säule transportiert wird, da die Injektionstemperatur mit 100°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels (111°C) lag. Die Autoren weisen allerdings daraufhin, dass das Problem der thermischen Zersetzung damit nicht gelöst ist, da eine Linerfüllung mit Glaswolle zwingend benötigt wird, um z.B. Matrixbestandteile im Liner zurückzuhalten, die sonst mit z.B. dem Aerosol auf die Säule gelangen würden. Interessant ist noch, dass in dieser Arbeit mit einer 25m x 0,32mm ID Säule mit 0,25µm Filmdicke und einem relativ langsamen Ofenprogramm [100°C (1 min), 10°C/min, 200°C (2 min)] gearbeitet wurde und trotzdem keine Zersetzung auf der Säule beobachtet wurde. Die Autoren führen aus, dass solange sich die Peakform nicht ändert und sich auch keine Retentionszeitverschiebung zeigt, eine thermische Zersetzung abgeschlossen ist, bevor die Komponenten auf die Säule gelangen.

Auch in weiteren Arbeiten finden sich Hinweise, dass zwar mittels der PTV-Probeneinlasstechnik die thermische Zersetzung der Carbamate verbessert, aber nie ganz

unterdrückt wird. *Vincze et al.* [51] haben für derartige Untersuchungen einen PTV und eine kurze Fused-silica Kapillare in Verbindung mit einem MSD verwendet. Die erhaltenen Spektren wurden mit 70 eV Direkteinlass-Massenspektren verglichen und so ermittelt, ob eine Zersetzung erfolgte oder nicht. *Rood et al.* [52] sind noch einen Schritt weitergegangen und haben neben der PTV-Technik auch eine heiße Split-Injektion mit Druckprogrammierung angewendet. Mittels eines erhöhten Druckes während der Injektion wird die Verweilzeit der Analyten im Liner herabgesetzt. Beide Techniken vermindern die thermische Zersetzung von N-Methylcarbamaten im Vergleich zu einer klassischen Splitless-Injektion, aber das Ausmaß der Zersetzung bleibt dennoch hoch.

Dagan et al. [53] entwickelten eine GC-Technik, bei der vom Probeneinlasssystem bis hin zur massenselektiven Detektion das ganze System für die Bestimmung verschiedenster thermolabiler und schwerflüchtiger Verbindungen optimiert war. Zu den Beispielanalyten gehörten auch Propoxur, Carbofuran und Carbaryl. Optimiert wurden z.B. die Injektionsspritze. Hier wurde eine Spritze mit Quarz-Kapillare statt Metall-Nadel verwendet, da Quarz-Kapillaren inerte sind. Um eine Zersetzung im Injektor zu vermeiden, wurde ein On-Column-Injektor eingesetzt. Als Säulen wurden kurze wide-bore-Säulen verwendet. Um den Einfluss der Verweilzeit der Substanzen im chromatographischen System auf das Ausmaß der Zersetzung zu überprüfen, wurde ein „speed-enhancement-factor“ (SEF) als das Produkt aus Säulenverkürzung und Lineargeschwindigkeitserhöhung eingeführt. Als Detektor wurde ein selbstentwickelter „supersonic molecular beam MSD“ (SMB-MSD) verwendet. Die Instrumentierung unterschied sich je nachdem, ob eine schnelle Chromatographie (1 - 2 Minuten), eine sehr schnell Chromatographie (kleiner 1 Minute) oder eine ultraschnelle Chromatographie (wenige Sekunden) erzielt werden sollte. Eine ultraschnelle Chromatographie mit Trägergasflüssen von 200 mL/min erreichte allerdings nur eine sehr schlechte chromatographische Auflösung. Mit der sehr schnellen Chromatographie wurden alle Analyten basisliniengetrennt, wobei einige Analyten, wie z.B. Aldicarb, nur noch partielle Zersetzung zeigten. Letztlich sind die erzielten Ergebnisse überzeugend, allerdings der instrumentelle Aufwand auch enorm.

Eine Methode, publiziert von der *DFG Pestizid Kommission* zur Bestimmung von N-Methylcarbamat-Insektiziden in verschiedensten Früchten und Gemüse (S 25), beruht ebenfalls auf der gaschromatographischen Bestimmung der underivatisierten Wirkstoffe [54], [55]. Zu den aufgeführten Carbamaten gehören auch Propoxur, Carbofuran, Carbaryl und Aldicarb. In der Methode wird darauf hingewiesen, dass bei Anwendung schonender Messbedingungen keine Zersetzung der Wirkstoffe auftritt. Es wird z.B. eine Splitlosinjektion bei 200°C und als Säule eine 30 m Fused-silica Kapillarsäule bei einem relativ langsamen Ofenprogramm bis 230°C Endtemperatur empfohlen. Die Aussagen stehen im Widerspruch zu den anderen zitierten Literaturstellen. Denkbar ist, dass eine Bestimmung bei schonenden Bedingungen möglich ist, solange sich die Zersetzungsrate nicht ändert, da sich die Carbamate in den seltensten Fällen vollständig zersetzen. Als Detektor wird in dieser Methode ein NPD empfohlen, die phenolischen Zersetzungsprodukte werden hiermit nicht erfasst und erscheinen nicht als Störpeaks im Chromatogramm.

In weiteren Arbeiten finden sich Methoden, in denen vereinzelt N-Methylcarbamate underivatisiert mittels GC-Methoden bestimmt wurden, z.B. Propoxur mit GC- Ion Trap MS [56] oder Ethiofencarb in Äpfeln mit GC-NPD [57].

Es zeigt sich, dass in Einzelfällen durchaus N-Methylcarbamate underivatisiert mittels GC-Methoden bestimmbar sind, aber generell für die Analytik der polaren, schwerflüchtigen und großteils thermolabilen Carbamate doch LC-Methoden bevorzugt werden.

3.3 Weitere Bestimmungstechniken für N-Methylcarbamate

Auch biochemische wie z.B. immunochemische sowie enzymatische Tests eignen sich für die Quantifizierung von organischen Analyten. Die Grundlage für den immunochemischen Test stellt die Ausbildung eines Antikörper-Antigen-Komplexes (Immunkomplex) dar. In dem Test kommen spezielle, für den jeweiligen Analyten entwickelte, Antikörper zur Anwendung. Diese selektiven bis zu hochspezifischen Antikörper erkennen die jeweiligen Analyten und bilden einen Immunkomplex aus, dessen Bildung mit der Analytkonzentration korreliert [58].

Eine immunochemische Bestimmungstechnik stellt z.B. der ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) dar. Hierbei handelt es sich um einen Festphasen Immunoassay, bei dem eine der Immunkomponenten an einer Festphase z.B. einer Mikrotiterplatte oder magnetischen Partikeln immobilisiert wird. Als Marker finden hierbei Enzyme wie z.B. Meerrettich Peroxidase Anwendung. Das Enzym katalysiert hierbei eine Farbreaktion. Die Färbung korreliert mit der Analytkonzentration.

Es existieren verschiedene Assayprinzipien wie z.B. kompetitives, Titrations-, Verdrängungsprinzip. Bei einem kompetitiven Test konkurrieren während der Immunkomplexbildung markierte Analyten mit den in der Probe enthaltenen Analyten um die Bindungsstellen am Antikörper. Im Gegensatz dazu binden bei einem Titrationsassays zunächst die in der Probe enthaltenen zu bestimmenden Analyten an die Bindungsstellen der Antikörper an. Anschließend werden die übrigen Bindungsstellen der Antikörper durch markierte Analytderivate abgesättigt. Bei einem Verdrängungsassay werden die Bindungsstellen der Antikörper zunächst durch markierte Analytderivate abgesättigt. Im zweiten Schritt werden die Analyten zugesetzt, die einen Teil der markierten Analytderivate verdrängen.

Auch für Carbamate wurden entsprechende Tests entwickelt. So haben *Bushway et al.* [59] einen kompetitiven ELISA für die Quantifizierung von Methyl-2-Benzimidazol-Carbamate in Früchten entwickelt. *Lopez-Avila et al.* [60] verwendeten eine off-line SFE (Supercritical Fluid Extraction) in Kombination mit einem ELISA zur Bestimmung von Pestiziden einschließlich Carbamaten in Lebensmitteln.

Neben den immunochemischen Tests stehen auch enzymatische Tests zur Verfügung. Der Analyt kann hierbei auf zweierlei Weise mit dem Enzym wechselwirken. Als Substrat, welches von dem jeweiligen Enzym umgesetzt wird oder als Effektor. Hierbei beeinflusst der Analyt die enzymatische Reaktion.

Sowohl die N-Methylcarbamate als auch die Organophosphorpestizide hemmen die Acetylcholinesterase, diese Eigenschaft wird zur Detektion der Analyten herangezogen [42]. Auch für elektrochemische Biosensoren wird die Hemmung der Acetylcholinesterase genutzt. Am weitesten verbreitet sind Bienzym-Systeme mit Cholinesterase und Cholinoxidase mit entweder einer Sauerstoffelektrode oder einem Peroxiddetektor als internem Transducer. Einen Überblick über die verschiedenen Techniken geben *Everett et al.* [61] und *Riedel* [62].

Ein Vorteil all dieser biochemischen Assays ist, dass sie nicht auf eine Trennung der Substanzen basieren und somit schnelle Antworten mit einem relativ geringen instrumentellen Aufwand bieten. Für die Luftanalytik von Nachteil ist, dass die Analyten zur eigentlichen Bestimmung in einem wässrigen Medium vorliegen müssen. Dieses ist mit den zur Zeit verwendeten Techniken der Luftprobenahme nicht vereinbar, da die gesuchten Wirkstoffe oftmals auf Adsorbentien angereichert und anschließend mit unpolaren organischen Lösungsmitteln extrahiert werden (s. folgendes Kapitel).

3.4 Bestimmung der N-Methylcarbamaten in Luft

Die Bestimmung schwerflüchtiger Pestizide, in diesem Fall der N-Methylcarbamate, in Luft beruht hauptsächlich auf einer Anreicherung auf Adsorbentien bzw. Filtern und einer anschließenden Lösungsmitteldesorption. Hieran schließt sich eine chromatographische Trennung vorzugsweise mittels HPLC oder zum Teil auch mittels GC-MS an. Die Verdünnung der Probe durch die Lösungsmitteldesorption bzw. die Splittung der Probe, da zur Injektion immer nur ein kleines Aliquot genommen werden kann, bedingt große Sammelvolumina bzw. lange Sammelzeiten von bis zu 24 h. Diese prinzipielle Arbeitsweise wird sowohl bei Arbeitsplatzmessungen als auch bei Hintergrundmessungen angewendet. Aufgrund der zu erwartenden höheren Konzentration bei Arbeitsplatzmessungen kann der Volumenstrom zur Anreicherung reduziert werden. Dennoch müssen für solche Untersuchungen immer 100 L und mehr angereichert werden.

Vasta et al. benutzten Glasadsorptionskartuschen gefüllt mit 10% Carbowax 400 auf 80/100 mesh Supelcoport [63]. So konnte z.B. Propoxur angereichert werden, wobei mit einem Probenahmefluss von 5 L/min für mehrere Stunden gearbeitet wurde. Das Adsorbens wurde anschließend mit Methanol eluiert und die Wirkstoffe mittels HPLC bestimmt. Die erzielten Wiederfindungsraten lagen bei über 85%.

Sansui et al. [64] entwickelten eine Multirückstandsmethode für Dinitroaniline, Organochlor- und Organophosphorverbindungen, Chlorphenoxysäuren, Triazine, substituierte Harnstoffverbindungen und Carbamate (Carbaryl, Carbofuran) in Luft. Die Anreicherung der atmosphärischen Gas- und Aerosol-Phasen erfolgte auf Glasfaserfiltern (30 cm Durchmesser) gefolgt von einer 20 g Schicht XAD-2 Harz. Der Probenahmevolumenstrom betrug 10 - 15 m³/h für 24 h. Danach wurden das Harz und die Filter für 12 h im Soxhlet Extraktor mit einer Mischung aus n-Hexan/Dichlormethan (85/15) extrahiert. Der Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer auf 1 mL

eingengt. Danach wurde die Probe mittels einer halbpräparativen Normalphasenflüssigchromatographie mit n-Hexan/MTBE als flüssige Phase fraktioniert (UV und GC-MS Kontrolle). Eine erste Fraktion enthielt Dinitroaniline und Organochlorverbindungen und konnte mittels GC-ECD bestimmt werden. Die zweite Fraktion enthielt die Organophosphorverbindungen und die Chlorphenoxysäuren, die dritte Fraktion enthielt die Triazine, die Harnstoffderivate und die Carbamate. Die 2. und 3. Fraktion wurden jeweils mittels HPLC-UV untersucht. Für die Carbamate konnten so Nachweisgrenzen von 50 ng/mL erreicht werden. Umgerechnet auf die Luftkonzentration (Probenahme 24 h bei 12,5 m³/h) bedeutet dies, dass noch 140 pg/m³ der Carbamate nachweisbar waren. Angewandt wurde die Methode zur Untersuchung der Luftbelastung von ländlichen, städtischen und sehr abgelegenen Gebieten, wobei z.B. für Carbofuran in städtischen Gebieten bis zu 29 ng/m³ (im Mittel 12,6 ng/m³) gefunden wurden.

Kennedy et al. präsentierten eine Methode zur Luftanalytik am Arbeitsplatz, um die Belastung mit 14 verschiedenen Organostickstoffpestiziden bestimmen zu können, unter anderem Carbaryl, Carbofuran, Methiocarb und Propoxur [65]. Hierfür wurden universelle, kommerziell erhältliche OSHA Versatile Sampler (OVS-2) Adsorptionskartuschen, gefüllt mit einem Glasfaserfilter und 2 Schichten XAD-2 Harz (einmal 270 mg und einmal 140 mg, getrennt durch eine Polyurethanschicht) verwendet. Nach erfolgter Anreicherung wurden die Adsorbenschichten mit 2 mL Acetonitril / 0,2 % (v/v) Triethylamin-Phosphat Puffer extrahiert und die Analyten mittels HPLC-UV bestimmt. Bei Sammlung über 12 h bei einem Luftvolumenstrom von 1 L/min konnte kein Durchbruch festgestellt werden. Die Methode eignet sich zur Untersuchung fast aller Komponenten im Bereich von 12 bis 120 µg/Probe (teilweise bis 240 µg/Probe) mit einer Genauigkeit von ±25 % (95 % Vertrauensbereich). Umgerechnet auf die Luftkonzentration bei einer 8 h Probenahme ergibt sich ein Arbeitsbereich von 0,7 bis 7 µg/L bzw. 14 µg/L. Eine vergleichbare Methode eignet sich auch zur Anreicherung und Bestimmung von Organophosphorverbindungen [66].

Des Weiteren ist auch die Anreicherung auf Polyurethanschäumen zur Bestimmung von Pestiziden in Luft eine häufiger angewendete Technik z.B. für phosphororganische Verbindungen [67]. Die PU-Schäume werden dann zumeist im Soxhlet-Extraktor über mehrere Stunden extrahiert, die Extrakte eingengt und mittels LC oder GC analysiert, wie es z.B. auch in den Verfahren TO-4A und TO-10A der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) für eine Vielzahl von Pestiziden und PCB's beschrieben ist [68] [69]. Die anschließende Bestimmung der N-Methylcarbamate erfolgt nach TO-4A und TO-10A allerdings mittels HPLC. Es wurde auch ein Beispiel gefunden, bei dem neben einer Vielzahl von anderen Pestiziden auch Carbaryl auf diese Art angereichert und anschließend per GC-MS bestimmt wurde [70]. Leider wurde keine Angabe gemacht, wie mit dem Problem der Thermolabilität umgegangen wurde. Bei einem Probevolumen von 91,2 Litern wurde eine Nachweisgrenze von 8-42 ng/m³ erreicht.

Auch über eine Anreicherung auf Tenax[®] wird berichtet. So ist z.B. die im Rahmen dieser Arbeit überprüfte Methode zur Anreicherung von Parathion-Ethyl auf handelsüblichen Tenax[®]-Röhrchen mit einem Probenahmefluss von 2 L/min und anschließender Elution mit 3 mL n-Butylacetat und GC-NPD Bestimmung (s. Kapitel 8.1) inzwischen Bestandteil der DFG-Methodensammlung Luftanalysen [71]. Für eine sechsstündige Probenahme wird die Bestimmungsgrenze mit 0,02 µg/m³ angegeben.

3.5 Fazit

LC-Methoden, insbesondere die Verwendung von LC-MS Techniken, werden für die Bestimmung der polaren, schwerflüchtigen und thermolabilen N-Methylcarbamate in diversen Matrices bevorzugt eingesetzt. Dieses gilt auch für die Luftanalytik. GC-Methoden leiden insbesondere unter der Thermolabilität der Carbamate, welcher zum Teil mit einer optimierten Einstellung der chromatographischen Parameter (Verweilzeiten, Temperaturen) oder durch Derivatisierung begegnet werden kann.

Zur Bestimmung der N-Methylcarbamate in Luft müssen die auf Adsorbentien oder Filter angereicherten Proben generell manuell extraktiv aufbereitet werden, da in allen Fällen die angewandten Bestimmungsmethoden mit Flüssiginjektion in das chromatographische System arbeiten, wobei auch hier die LC bevorzugt ist. Schnelle Methoden, z.B. basierend auf Thermodesorption-GC-Techniken, bei denen eine manuelle Probenaufbereitung entfällt, sind bislang nicht entwickelt worden. Ein weiterer Nachteil der beschriebenen Luftanalytikmethoden sind die langen Probenahmezeiten, die aufgrund der geforderten Nachweisgrenzen benötigt werden, um die notwendige Menge an Analyten anzureichern. Kurzfristige Konzentrationsänderungen können so nicht verfolgt werden. Dieses gilt sowohl für die in der Literatur bekannten GC- als auch für die LC-basierten Methoden.

4 Überblick Probenaufgabetechniken in der Gaschromatographie

Die Thermolabilität der N-Methylcarbamate und gleichzeitig deren geringe Flüchtigkeit erschweren, wie schon im Kapitel 3 gezeigt, ihre gaschromatographische Bestimmung. Hierbei ist besonders die Probenaufgabe zu beachten, da beim Schritt der Verdampfung der thermische Stress für die Substanzen am höchsten ist. Im Folgenden soll deswegen ein kurzer Überblick über die am weitesten verbreiteten Probenüberführungstechniken gegeben werden, wobei im Vordergrund die Eignung der verschiedenen Techniken für schwerflüchtige und thermolabile Substanzen steht. Ein weiterer wichtiger Aspekt sind die Möglichkeiten zur Steigerung der Nachweisstärke gaschromatographischer Techniken durch die Aufgabe bzw. die Überführung größerer Probenmengen.

4.1 Flüssigaufgabetechniken für die GC

Die gebräuchlichste Probenaufgabetechnik in der Gaschromatographie ist die Flüssiginjektion von zumeist nicht mehr als 0,5 – 2 μL einer Lösung der zu untersuchenden Substanzen in einem Lösungsmittel. Zu den für die Flüssiginjektion wichtigsten Probeneinlasssystemen gehören der split- bzw. splitless Injektor oder auch on-column Injektoren. Einen Überblick geben Übersichtsartikel bzw. Lehrbücher der analytischen Chemie sowie Firmenschriften der entsprechenden Hersteller [72] [73] [74] [75].

Bei einem split/splitless Injektor wird die Lösung in eine heiße Verdampferkammer injiziert, wobei die Temperaturen so gewählt werden, dass das Lösungsmittel und die Substanzen möglichst schnell und vollständig verdampfen (200 - 350°C). In der Verdampferkammer mischt sich das Probengas mit dem Trägergas und wird dann mit dem Trägergas auf die gaschromatographische Trennsäule überführt. Gerade für die Analyse leichtflüchtiger Substanzen, die am Säulenansatz nur schlecht fokussiert werden, muss der Probengasstrom geteilt werden (split-Betrieb), um mit dem dann höheren Gesamtfluss eine schnelle Spülung der Verdampferkammer und damit einen schnellen bzw. schmalbandigen Transfer zu gewährleisten. Die Vorteile der Technik liegen in der sehr robusten Bauweise der Injektoren und der einfachen Handhabbarkeit bzw. Automatisierbarkeit der Injektion. Die Nachteile sind die Diskriminierung von schwerflüchtigen Substanzen durch verzögerte Verdampfung schon in der Spritzenadel, aber auch in der Kammer (z.B. bei Proben mit unverdampfbare Matrix), und des Weiteren die geringe Nachweisstärke im split-Betrieb. Gravierender für die Bestimmung thermolabiler Pestizide ist, dass im Vergleich der Aufgabetechniken für flüssige Proben die split- und mehr noch die splitless-Injektion den größten thermischen Stress für die Analyten darstellt.

Im Gegensatz zu der split- bzw. splitless-Injektion stellt die on-column-Injektion ein viel schonenderes Verfahren dar. Hierbei wird die Lösung direkt mittels einer dünnen Spritzenadel in die GC-Säule injiziert. Die Probenbestandteile müssen also nicht erst verdampft werden, um auf die Säule überführt werden zu können. Hieraus resultiert auch, dass eine Diskriminierung schwer flüchtiger Substanzen kaum auftritt. Der Nachteil der Technik ist, dass sie viel fragiler und damit schwerer zu automatisieren ist. Des Weiteren

gelangen so nicht verdampfbare Probenbestandteile direkt auf die Säule, was eine häufige Wartung der Systeme nötig macht. Die on-column Injektion ist die Technik der Wahl, wenn thermolabile und/oder schwerflüchtige Substanzen gaschromatographisch untersucht werden sollen.

Eine Alternative zu den genannten Techniken stellt die PTV-Injektion (Programmed Temperature Vaporization) dar [76] [77]. Der Aufbau eines solchen Injektors unterscheidet sich von einem split/splitless Injektor durch das kleinere Volumen des Liners und durch eine programmierbare Heizung. Des weiteren besteht zumeist die Möglichkeit einer aktiven Kühlung. Die in einem Lösungsmittel aufgenommene Probe wird in die kalte Injektorkammer injiziert, wobei die Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels gehalten wird. Erst nach erfolgter Überführung der Probe wird die Injektorkammer mit Raten von 8 - 16°C/sec aufgeheizt.

Die Vorteile der PTV-Injektion gegenüber den split- und splitless-Techniken mit Heißinjektoren liegen zum einen in einer deutlich geringeren Diskriminierung der Hochsieder, was insbesondere für Proben mit stark unterschiedlich flüchtigen Komponenten wichtig ist. Zum anderen sind Matrixeffekte, die eine Überführung der Hochsieder auf die Trennsäule verschlechtern, vermindert. Dies ist ein Vorteil der PTV-Technik gegenüber der on-column Injektion, da letztere sehr empfindlich bezüglich nicht verdampfbarer Probenmatrixkomponenten ist. Auch für thermolabile Substanzen bietet die PTV-Injektion Vorteile, da Probenkomponenten aufgrund des Temperaturprogramms in Verbindung mit dem schnelleren Probentransfer (kleineres Injektorvolumen) nicht höheren Temperaturen als nötig ausgesetzt werden. Des weiteren bietet die PTV-Injektion die Möglichkeit, größere Probenvolumina zu injizieren (s.u.). Es muss allerdings bei der PTV-Injektion beachtet werden, dass die Probe zumeist von der Oberfläche der Verdampferkammer aus verdampft. Eine Passivierung dieser Oberfläche ist daher unbedingt notwendig. Falls mit einer Packung in der Verdampferkammer gearbeitet werden muss, ist die Optimierung dieser Packung für unterschiedliche Proben unerlässlich, ebenso wie die Optimierung des Temperaturprogramms und der Einspritzgeschwindigkeit z.B. bei großen Probenmengen.

4.2 Techniken der Large Volume Injection (LVI)

Die Begrenzung üblicher Probenaufgabetechniken in der Gaschromatographie auf ca. 1 - 2 µL Probenlösung hat zur Folge, dass bei der Probenahme bzw. Probenaufbereitung oftmals hohe Anreicherungsfaktoren erzielt werden müssen, um die erforderlichen Nachweisgrenzen zu erreichen. Dieses kann z.B. erfolgen, in dem Extrakte eingeeengt werden oder z.B. in der Luftanalytik auf sehr große Probenvolumina zurückgegriffen wird, wie die Methodenübersicht in Kapitel 3.4 zeigt. Beide Konzepte sind aufwendig, da sie nur schlecht automatisierbar und auch sehr zeitaufwendig sind.

Auf den ersten Blick eleganter ist die Injektion größerer Probenmengen, da so entweder die gesamte Probe oder zumindest ein größeres Aliquot eines Extraktes genutzt wird, z.B. der Flüssigextrakt eines Adsorbens nach Anreicherung einer Luftprobe auf diesem Adsorbens. Large Volume Injection (LVI) in der Gaschromatographie basiert auf der Verdampfung des

Lösungsmittels bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels und Abführung der Lösungsmitteldämpfe mit dem Trägergas, wobei die Analyten in einer schmalen Bande aufkonzentriert oder fokussiert werden [78]. Voraussetzung hierfür ist ein genügend großer Unterschied in der Flüchtigkeit der Analyten und des Lösungsmittels und bzw. oder die Zurückhaltung der Analyten auf zum Beispiel einem Adsorbens in der Verdampferkammer des Injektors oder der stationären Phase am Anfang einer Trennsäule.

Eine Möglichkeit der Realisierung dieses Prinzips ist z.B. die Injektion großer Probenmengen on-column, also direkt in die Trennsäule. Das Lösungsmittel verdampft vom Anfang der gefluteten Zone der Säule, da hier das Trägergas noch nicht mit Lösungsmitteldampf gesättigt ist. Die Lösungsmitteldämpfe werden hierbei über die Säule abgeführt. Bei der LVI-on-column muss mit einer unbelegten Vorsäule (Retentiongap) gearbeitet werden. Die leichtflüchtigen Komponenten sind auch bei niedrigeren Temperaturen mobil und werden mit dem Trägergas mitgeführt. Die Zone mit noch nicht verdampftem Lösungsmittel wirkt allerdings wie eine GC-Phase. Die Komponenten werden darin gelöst und so in der durch ständige Verdampfung immer kürzer werdenden Lösungsmittelzone aufkonzentriert. Die schwerflüchtigen Komponenten verbleiben in der Retentiongap und werden erst mit Erhöhung der Säulenofentemperatur mobil. Wird die Säulenofentemperatur nicht zu schnell erhöht, konzentrieren sich die schwerflüchtigen Komponenten am Anfang der eigentlichen Trennsäule in der stationären Phase zu einer schmalen Bande auf. Die Mechanismen gleichen denen des Lösungsmittelleffektes (solvent effect) und des „cold trapping“ [79].

Diese Technik der LVI on-column muss sorgfältig bezüglich des Ofentemperaturprogramms, der Injektionsgeschwindigkeit und der Länge der Retentiongap optimiert werden. Hier ist insbesondere die Flüchtigkeit des Lösungsmittels und der Analyten zu beachten aber natürlich auch das zu injizierende Flüssigkeitsvolumen.

Des Weiteren können die Lösungsmitteldämpfe, welche über die Säule abgeführt werden, zu Problemen beim Betrieb einiger Detektoren führen. Bei Verwendung eines MSD kann z.B. die Kontrolle des Vorvakuums durch das mit Lösungsmitteldampf gesättigte Trägergas derart gestört werden, dass es zu einer Sicherheitsabschaltung kommt. Auch der relativ robuste FID kann oftmals nicht verwendet werden, da die Flamme gelöscht wird. Diesem Problem wird durch die Verwendung eines „solvent vapour exit“ begegnet [80] [81] [82] [83]. Vor der eigentlichen Trennsäule wird hierzu ein T-Stück eingesetzt mit einer nach außen abführenden Kapillarsäule, an deren Ende sich ein automatisches Ventil befindet. Solange Lösungsmittel über die Säule abgeführt werden muss, ist dieses Ventil geöffnet und aufgrund der geringeren Restriktion fließt der Großteil der Dämpfe hierüber ab. Um einen Verlust an Analyten während des Lösungsmittelabtransportes zu verhindern, muss zwischen T-Stück und Retentiongap noch eine kurze Trennsäule (Pre-Column) zur chromatographischen Trennung von Analyten und Lösungsmittel eingesetzt werden. Mit dieser Technik können dann auch mittelflüchtige Analyten, deren Flüchtigkeit sich nicht deutlich vom Lösungsmittel unterscheidet, bestimmt werden. Prinzipiell kann auf den zusätzlichen Ausgang und die Pre-Column verzichtet werden, wenn ein geeigneter Detektor zur Verfügung steht und nur schwerflüchtige Substanzen bestimmt werden [84].

Die LVI on-column Technik ist insbesondere dann interessant, wenn thermolabile und schwerflüchtige Substanzen mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen bestimmt werden müssen,

da sie die nahezu diskriminierungsfreie und schonende on-column Technik mit dem nachweisstarken Prinzip der LVI vereint. Neben der sorgfältig zu optimierenden Einstellung der Injektionsparameter besteht die größte Schwierigkeit bei der LVI on-column Technik allerdings darin, dass alle Extrakte sehr gut aufgereinigt sein müssen. Unverdampfbare Probenbestandteile verschmutzen die Vorsäule aufgrund der hohen Lösungsmittelvolumina sehr schnell, was zu einem Peaktailing oder einem Verlust bzw. einer Verschleppung von Analyten führen kann.

Letztere Schwierigkeit der LVI on-column-Technik wird durch Verwendung eines PTV umgangen. Durch die programmierbare Heizung des PTV-Injektors ist es möglich, große Mengen (mehrere 100 μL) einer Probe zu injizieren, so dass das Lösungsmittel als Dampf mit dem Trägergas durch den Splitausgang des Injektors abgeführt wird. Die schwerer flüchtigen Analyten verbleiben dabei im Injektor. Während dieser Lösungsmittelausblendung wird die Temperatur des Injektors unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels gehalten. Danach wird der Splitausgang geschlossen, der Injektor aufgeheizt und die Analyten auf die Trennsäule überführt. Zur Unterstützung des Prozesses sollte der Liner zumindest mit Glaswolle bzw. Quarzwolle gefüllt sein, einerseits um dem Lösungsmittel eine große Oberfläche zum Verdampfen zu bieten, andererseits um die Analyten besser zurückzuhalten. Hierzu sind auch Packungen aus Adsorbentien möglich. Die vielfältigen Möglichkeiten der LVI mittels eines PTV-Injektors sind von *Engewald et al.* in einem Reviewartikel zusammengefasst [85]. Hervorzuheben sind die mittels LVI PTV Technik erreichbaren Bestimmungsgrenzen. So konnte für ausgewählte Pestizide, darunter auch Propoxur, gezeigt werden, dass mittels Quadrupol-MS Detektion und 100 μL Injektionsvolumen Nachweisgrenzen selbst im SCAN-Modus von 100 ng/L (bezogen auf die injizierte Lösung) problemlos erreichbar sind [86].

Kritisch an der LVI mittels eines PTV-Injektors ist die Einstellung der Zuführung flüssiger Proben, also die Injektionsgeschwindigkeit, und die Einstellung des Abtransportes des Lösungsmitteldampfes. Letzterer wird durch die Injektortemperatur, durch den Gasfluss und durch die Art der Packung beeinflusst. Zufuhr und Abfuhr an Lösungsmittel müssen ausgeglichen sein, um einerseits ein Überfüllen des Injektors zu vermeiden und um andererseits die Packung ständig mit Lösungsmittel benetzt zu halten. Das Lösungsmittel wirkt hier wie eine stationäre Phase, in der die Analyten zurückgehalten werden. Eine nicht benetzte Packung hätte zur Folge, dass flüchtigere Analyten auch mit dem Trägergas über den Splitausgang abgeführt würden. Eine detailliertere Beschreibung des Prozesses sowie Möglichkeiten seiner Kontrolle befinden sich in Kapitel 10.4.1.

Beim Vergleich beider LVI-Techniken, on-column und PTV, ist festzustellen, dass die LVI in Verbindung mit einem PTV-Injektor für stark matrixbelastete Proben bzw. Extrakte besser geeignet ist. Allerdings ist für thermolabile Analyten zu beachten, dass die Substanzen von der Oberfläche des Injektorröhrchens bzw. von dessen Packungsmaterial verdampft werden müssen, um in die Säule überführt zu werden. Die thermische Belastung für die Analyten ist also deutlich höher. Außerdem können schwerflüchtige bzw. gut adsorbierbare Substanzen

auf Packungsmaterialien zurückgehalten werden, was zu Verlusten oder Verschleppungen führen kann, wie Studien zu verschiedenen Packungsmaterialien zeigen [87]. Für thermolabile Verbindungen ist demzufolge die LVI on-column Technik vorzuziehen. *Bosboom et al.* haben vergleichende Untersuchungen der verschiedenen PTV-Techniken für verschiedenste Substanzen mit einer großen Variation bezüglich Flüchtigkeit und thermischer Stabilität bzw. Inertheit durchgeführt [88]. Es zeigte sich, dass mit LVI-on column Techniken wie erwartet höhere Wiederfindungsraten für gut adsorbierbare Substanzen, wie z.B. Octanol, p-Dinitrobenzen und Vamidothion erreichbar sind. Selbst die LVI on-column Technik mit „solvent vapour exit“, Pre-column und Retentiongap war im Vergleich zur LVI-PTV Technik besser, obwohl erwartet worden war, dass die vielen Säulenverbindungsstücke zu Verlusten führen würden. Problematische Substanzen wie p-Dinitrobenzen, Dimethoat, Vamidotheon und Azinphos-Methyl konnten mittels der LVI (100 µL) on-column-Technik mit Wiederfindungsraten von über 90 % bestimmt werden. Mittels der LVI-PTV Technik waren selbst mit einer Dexsil-Packung, welche als besonders inert beschrieben wird, nur geringere Wiederfindungsraten möglich.

Eine etwas andere Technik zur Aufgabe größerer Probenvolumina wird von der Firma ATAS International B.V. (Niederlande) unter dem Namen „At-Column Concentrating Large Volume Technique“ angeboten [89]. Diese Technik soll insbesondere für thermolabile Verbindungen geeignet sein. Auch in diesem Fall wird ein PTV-Injektor verwendet, aber mit einem speziellen Liner. Der Liner ist zum Säulenansatz hin nicht offen, sondern dicht mit der Säule verbunden. Am oberen Ende des Liners, zur Injektionsseite hin, befindet sich ein Loch, durch das der Splitfluss abfließen kann. Der Injektionspunkt befindet sich unterhalb dieses Splitausgangs. Zur Injektion wird der PTV knapp unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels gehalten. Der hierbei entstehende Lösungsmitteldampf an der Unterseite des Flüssigkeitspfropfens muss über die Säule abfließen, wodurch sich ein Druck aufbaut. Gleichzeitig wird von oben Trägergas mit einem gewissen Vordruck nachgeliefert. So wird der Flüssigkeitspfropfen im Liner in der Schwebe gehalten. Zur Unterstützung befindet sich im Liner am Säulenansatz eine 1 mm große Glaskugel, welche eine zusätzliche Restriktion für die abfließenden Lösungsmitteldämpfe darstellt. Der Vorteil ist, dass bis zu 50 µL auf einmal injiziert werden können und dass keine Packung im Liner benötigt wird. Somit können die mit einer Linerpackung verbundenen Probleme, wie Zersetzung und Verluste bzw. Verschleppung von Analyten, vermieden werden. Ein Großteil der Lösungsmitteldämpfe wird über den Splitausgang abgeführt. Die Analyten werden dabei im Liner aufkonzentriert und nach Lösungsmittelausblendung durch Temperaturerhöhung auf die Säule überführt. Auch bei dieser Technik ist zur Fokussierung der Analyten eine kurze Retentiongap nötig. Die Technik wurde im Vergleich zu LVI-PTV Techniken für thermolabile Pestizide getestet. Als thermolabile Modellsubstanzen wurden eingesetzt: DEP, Bendiocarb, Carbaryl, Methiocarb, Endrin, p,p'-DDT, Iprodion und EPN. Es wurde in keinem Fall thermische Zersetzung beobachtet, welche bei der üblichen LVI PTV Technik selbst mit einer Packung der PTV-Liner mit dem sehr inerten Dexsil 300 für alle Analyten auftrat.

Ein großer Nachteil der Technik ist, dass die Parametereinstellung äußerst kritisch ist. Wie gut die Technik für stark matrixbelastete Proben geeignet ist, ist nicht beschrieben.

4.3 Thermodesorptionstechniken

Für die Luftanalytik im unteren mg/m^3 -Bereich muss oftmals eine Anreicherung der Analyten erfolgen, wobei die Anreicherung auf Adsorbentien am gebräuchlichsten ist. Zur Probenaufgabe für eine GC-Bestimmung bietet sich dann die Thermodesorption an. Die zu beprobende Luft wird mittels einer Pumpe durch ein geeignetes Adsorbens geleitet, wobei die zu bestimmenden Komponenten auf dem Adsorbens angereichert werden. Das Adsorbensröhrchen wird dann im Labor in einem Ofen aufgeheizt und die angereicherten Komponenten mit einem Inertgas ausgetrieben. Vor dem Transfer auf die gaschromatographische Trennsäule müssen die Analyten zumeist in einer Kühlfalle fokussiert werden, um eine schmale Aufgabebande zu erzielen [90].

Die Vorteile dieser Technik liegen hauptsächlich in der einfachen Handhabbarkeit der Adsorbensröhrchen und der Automatisierbarkeit des Bestimmungsschrittes ohne manuelle Probenaufbereitung.

Ein wichtiger Aspekt ist, dass bei der Thermodesorption die gesamte angereicherte Luftprobe auf einmal analysiert wird. Auf der Thermodesorption basierende Methoden bieten dementsprechend eine hohe Nachweisstärke. Diesbezüglich ist die Thermodesorption also eine Alternative zur Lösungsmitteldesorption der Analyten vom Adsorbensröhrchen und nachfolgender gaschromatographischer Bestimmung mittels LVI-Techniken [91].

Wichtig für die Anwendbarkeit der Thermodesorption in der Luftanalytik ist die Auswahl der Adsorbensmaterialien. Die Analyten müssen zum einen vollständig angereichert werden, zum anderen müssen sie aber auch unzersetzt und vollständig vom Adsorbens mittels Temperaturerhöhung und Inertgasspülung desorbiert werden können. Sehr starke Adsorbentien wie Aktivkohle sind deshalb oft nicht einsetzbar. Vielfach eingesetzt wird deshalb Tenax[®], ein Adsorbens auf Polymerbasis, welches aber für die Anreicherung polarer Verbindungen ungeeignet ist. Zur Auswahl für die jeweilige Anwendung geeigneter Adsorbentienfüllungen bieten die Hersteller umfangreiche Datentabellen zu Adsorptions- und Desorptionsverhalten ihrer Materialien an, z.B. [92]. Wichtige Aspekte zur Methodenvalidierung werden in Kapitel 5 dargestellt.

Thermodesorptionstechniken sind zumeist ungeeignet für schwerflüchtige und thermolabile Verbindungen. Der Grund hierfür ist, dass die Analyten zweimal in die Gasphase gebracht werden müssen, bevor sie auf die Trennsäule gelangen, einmal für die eigentliche Thermodesorption vom Adsorbens und einmal für den Transfer aus der Kühlfalle heraus. Bei jedem Schritt kann es zu Zersetzung und unvollständiger Verdampfung kommen. Auf den Schritt der Zwischenfokussierung kann allerdings verzichtet werden, wenn die Analyten aus der gasförmigen Probe direkt im PTV-Liner angereichert werden. Da der PTV-Liner bei den meisten Geräten gekühlt werden kann, z.B. auf -150°C bei einer flüssig-Stickstoffkühlung, wird kein großes Adsorbensbett benötigt, um eine vollständige Anreicherung ohne Durchbruch zu erzielen. Nach erfolgter Anreicherung wird der PTV aufgeheizt und die Analyten auf die Trennsäule überführt. Dies stellt dann eine spezielle Art der Thermodesorption ohne Zwischenfokussierung dar.

Die Luftprobe muss für die Anwendung der direkten Anreicherung im PTV z.B. mit vorher evakuierten Edelstahlbehältern in das Labor gebracht werden. Eine weitere Möglichkeit ist das Arbeiten mit mobilen GCs, welche mit einem PTV ausgestattet sind. Beides sind übliche

und auch kommerziell erhältliche Techniken. *Lewis et al.* z.B. untersuchten mit einer solchen mobilen Station flüchtige organische Stoffe in Luft [93]. Zur Untersuchung von z.B. biogenen Emissionen reicherten sie 600 mL der zu untersuchenden Luft auf einem mit Aktivkohle gefüllten PTV an. Für die einzelnen C₂-C₆ Kohlenwasserstoffe konnten so Nachweisgrenzen im Bereich von 50 - 70 ppt realisiert werden.

5 Aspekte der Methodenkalibration bzw. Validierung in der Luftanalytik

Die Kalibration einer Analysenmethode sollte, wenn möglich, alle Schritte von der Aufbereitung der Probe bis zur Bestimmung umfassen [94]. Dieses kann z.B. dadurch geschehen, dass zertifizierte Referenzmaterialien herangezogen werden. Da Referenzmaterialien oft sehr teuer oder zum Teil auch nicht verfügbar sind, müssen zumindest für die Entwicklung der Methode Wiederfindungsexperimente im angestrebten Arbeitsbereich durchgeführt werden. Für eine Methode der Luftanalytik, die auf einer Anreicherung der Analyten auf einem Adsorbensröhrchen beruht, bedeutet dieses, dass Röhrchen mit einer bekannten Menge an Analyten beaufschlagt werden müssten. Danach würden die Adsorbensröhrchen aufgearbeitet, z.B. mit Lösungsmitteln extrahiert oder die Analyten mittels Thermodesorptions-GC bestimmt. Für die Thermodesorption ist es wichtig, dass keine Lösungsmittel durch die Beaufschlagung bzw. Dotierung der Röhrchen auf dem Adsorbens verblieben sind, da die Anwesenheit von Lösungsmitteln bekanntermaßen einen großen Einfluss auf die chromatographischen Eigenschaften eines GC-Systems haben. Für die Parametereinstellung der Thermodesorption, wie Temperatur, Dauer und Fluss, wäre es gut, wenn bei den dotierten Röhrchen eine ähnliche Verteilung der Analyten im Adsorbensbett vorliegen würde wie bei realen Proben. Damit ließe sich eine unvollständige Desorption durch falsche Parameterwahl überprüfen, bzw. wenn sie unvermeidlich ist, z.B. bei schwerflüchtigen Substanzen, berücksichtigen. Hieraus ergibt sich, dass die Beaufschlagung von Adsorbensröhrchen zur Kalibration bzw. Wiederfindungsexperimenten am zweckmäßigsten mittels Gasstandards erfolgt, da so die Bedingungen für reale Proben am besten simuliert werden können. Sollte dies nicht möglich sein, müssen die verschiedenen Aspekte im Einzelfall überprüft werden. So können z.B. Tenax[®]-Röhrchen mit methanolischen Standards flüssig beaufschlagt und anschließend das Methanol mittels Durchleiten von Gas entfernt werden, da Methanol kaum von Tenax[®] zurückgehalten wird. Des Weiteren sollten Plausibilitätsprüfungen durch einen Methodenvergleich erfolgen, indem z.B. die Ergebnisse einer Thermodesorptionsmethode mit denen einer Flüssig-Desorption verglichen werden.

In der Luftanalytik, basierend auf adsorptiver Anreicherung, ist nicht nur die Probenaufbereitung, also die Frage der vollständigen Desorption vom Adsorbens entscheidend, sondern auch schon die Probenahme. Neben der Frage, wie eine repräsentative und aussagekräftige Probe genommen werden kann, muss auch berücksichtigt werden, wie eine vollständige Anreicherung ohne Durchbruch sicherzustellen ist. Ebenso ist entscheidend, wie bzw. wie lange die Adsorbensröhrchen nach der Probenahme gelagert werden können, ohne dass Alterungseffekte auftreten. Solche Aspekte müssen während der Methodenentwicklung bzw. Validierung untersucht werden.

Da die Herstellung von gasförmigen Standards für Substanzen mit Siedepunkten über 200°C schwierig ist, sollen im Folgenden die verfügbaren Techniken kurz bezüglich ihrer Tauglichkeit vorgestellt werden. Des Weiteren wird kurz auf die verschiedenen Möglichkeiten der Durchbruchbestimmung eingegangen.

5.1 Bereitstellung von Standards in der Luftanalytik

Da eine Kalibration von Messsystemen mit gasförmigen Standards (Prüfgasen) aufgrund deren limitierter Verfügbarkeit und z.T. schwierigen Handhabbarkeit eine herausfordernde Aufgabe ist, sind Verfahren für eine Bereitstellung von Prüfgasen z.B. in den VDI-Richtlinien 3490 detailliert beschrieben [95]. Weitere Normen beziehen sich auf diese Richtlinien und beschreiben für bestimmte Aufgaben die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden, z.B. die VDI-Richtlinie 2100 für die „gaschromatographische Bestimmung flüchtiger Verbindungen“ [96]. Prinzipiell werden statische und dynamische Verfahren unterschieden. Bei statischen Verfahren werden gasförmige Beimengungen und Grundgase z.B. volumetrisch oder auch gravimetrisch gemischt. Bei dynamischen Verfahren erfolgt eine ständige oder periodische Dosierung der Beimengung in einen Grundgasstrom, wie z.B. bei Verfahren mittels kontinuierlicher Injektion oder mittels Permeation. Tabelle 2 fasst die verschiedenen Verfahren zusammen, wie sie in der VDI 3490 beschrieben sind. Die Angabe der Massenkonzentration bezieht sich auf die erste Herstellungsstufe, eine nachfolgende Verdünnung ist zumeist möglich.

Tabelle 2: Übersicht über verfügbare Herstellungsverfahren von Prüfgasen nach VDI-Richtlinie 3490, für die Bereitstellung gasförmiger Kalibrierstands flüchtiger organischer Verbindungen (die Konzentrationsangabe gilt zumeist für die erste Herstellungsstufe)

	VDI 3490 Blatt	Kompo- nenten	Massen- konzentration	Bemerkung
Gravimetrische Verfahren	4	Keine Angabe	Keine Angabe	
Gasmischpumpe	6	C ₁ bis C ₄	< 1%	auch f. Vorgemische
Periodische Injektion	7	C ₁ bis C ₄	0,1 – 10 ⁵ mg/m ³	auch f. Vorgemische
Kontinuierliche Injektion	8	C ₁ bis C ₁₀	> 1 mg/m ³	
Permeation	9	C ₃ bis C ₁₀	10 ⁻³ – 10 ² mg/m ³	
Kapillardosierer	10	C ₁ bis C ₈	10 ⁻³ – 10 ⁴ mg/m ³	auch f. Vorgemische
Volumetrisch-statische Injektion	11, 14	C ₁ bis C ₁₀	> 0,1 mg/m ³	
Manometrisch	12	C ₁ bis C ₈	> 1 mg/m ³	
Sättigungsmethode	13	ab C ₅	> 1 %	
Gasdichtewaage	15	KW mit rel. Dichte >>1	> 1 %	
Diffusionsverfahren	[L1]	BTX	Keine Angabe	
Blendenmischstrecke	16	C ₁ bis C ₁₀	Keine Angabe	Vorgemisch nötig
Thermische Massenstromregler	17	C ₁ bis C ₁₀	Keine Angabe	Vorgemisch nötig

Für die Bereitstellung von Prüfgasen organischer Spurenkomponenten in Luft wird die Spurenkomponente als reine Substanz, entweder als Gas oder Flüssigkeit, eingesetzt und

z.B. volumetrisch (Injektionsmethoden) oder gravimetrisch (Permeation) einem Grundgas beigemischt. Das Prüfgas wird dann entweder direkt verwendet, also zumeist mittels laboreigenen Geräten direkt für die Kalibration oder das Wiederfindungsexperiment zubereitet, oder es wird in Druckgasflaschen gelagert. Prüfgase in Druckgasflaschen lassen sich kommerziell beziehen. Dies erscheint auf den ersten Blick für einen Endanwender am einfachsten zu sein, allerdings sind Prüfgasmischungen in Druckgasflaschen meistens auf flüchtige und unpolare Komponenten begrenzt. Mischungen polarer oder mittelflüchtiger Substanzen lassen sich bei höheren Drücken aufgrund von Kondensationserscheinungen nicht stabilisieren.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind alle diese Verfahren auf relativ flüchtige organische Komponenten begrenzt. Schwerflüchtige Verbindungen lassen sich einerseits nur schwer unzersetzt verdampfen und andererseits kondensieren sie leicht an unbeheizten Oberflächen, was eine definierte Einstellung der Prüfgaskonzentration schwierig oder gar unmöglich macht. Dieses gilt umso mehr, wenn das Prüfgas weiter verdünnt werden muss, da dann noch längere Gaswege in Kauf genommen werden müssen.

Zur Validierung von Probenahmemethoden für die Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Luft sind Techniken von *Riegner et al.* und *Lippke* beschrieben, die auf der Erzeugung von Testatmosphären mittels Sprühkammern beruhen [97] [98]. Hier wird eine wässrige Lösung der Pestizide mit 5 % 2-Propanol als Lösungsvermittler in Form eines Aerosols (mittlerer Tröpfchendurchmesser 60 µm) in eine klimatisierte Testkammer eingebracht. Auf der Flugstrecke der Töpfchen durch die Kammer verdampft die Flüssigkeit größtenteils. In Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck gehen die Pestizide dabei in die Dampfphase über oder bilden fein verteilte, kleinste Partikel. Als Modellsubstanzen wurden Diuron, Methabenzthiazuron, Carbofuran, Fenthion und Parathion-Ethyl eingesetzt. Eine so erzeugte Testatmosphäre entspricht den Verhältnissen beim Ausbringen von Pestiziden und eignet sich dementsprechend, um Probenahmestrategien zur Überwachung verschiedenster Arbeitsplätze im Pflanzenschutz zu entwickeln. Hier wurde mit handelsüblichen Tenax[®]-Röhrchen und einer sechsständigen Probenahme (2 L/min) gearbeitet, wodurch sowohl der partikuläre als auch der dampfförmige Anteil der Pestizide erfasst werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass die sich einstellende Luftkonzentration der Pestizide proportional zur Konzentration der eingesetzten Pestizidlösung ist, wobei der Proportionalitätsfaktor wiederum proportional zum Dampfdruck der Wirkstoffe ist. Somit lässt sich die eingestellte Luftkonzentration zwar abschätzen, genaue Werte können aber nur durch eine Luft-Analyse erhalten werden. Die Technik ist also nicht geeignet, primäre Gasstandards im eigentlichen Sinn für eine Kalibration oder für Wiederfindungsexperimente bereitzustellen. Des Weiteren ist der apparative Aufwand enorm.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass Gasstandards für schwerflüchtige Pestizide mit gängigen Verfahren nicht herstellbar sind. Für eine Methodenentwicklung bzw. Validierung muss also mit Flüssigdotierungen gearbeitet werden, wobei die Einflüsse des Lösungsmittels auf die nachfolgende Chromatographie weitmöglichst auszuschließen sind. Auch die Einflüsse einer ungenügenden Verteilung der Analyten im Adsorbensbett durch die Flüssigdotierung muss

mit Wiederfindungsexperimenten bzw. Versuchsreihen zur Ermittlung der Vollständigkeit der Desorption begegnet werden.

5.2 Durchbruchbestimmung für eine Anreicherung auf Adsorbensröhrchen

Der Adsorptionsprozess unterliegt immer einer Gleichgewichtseinstellung zwischen den adsorbierten Substanzen und den Substanzen in der Gasphase. Da bei der Anreicherung die Gasphase durch das Adsorbensbett geleitet wird, wandern auch die angereicherten Substanzen durch die permanente Gleichgewichtseinstellung durch das Bett, vergleichbar einem chromatographischen Prozess. Nach einer gewissen Zeit bzw. nach einem gewissen Gasvolumen, welches durch das Adsorbensbett geleitet wurde, erreichen die Substanzen das Ende des Bettes. Dieses wird als Substanzdurchbruch bezeichnet. Hervorzuheben ist, dass alle Substanzen permanent dieser Gleichgewichtseinstellung unterliegen. Eine Migration tritt also immer auf. Dies bedeutet, dass ein Substanzdurchbruch unabhängig vom Erreichen der Aufnahmekapazität des Adsorbensbettes erfolgt.

Die Durchbruchbestimmung für Adsorbensröhrchen in der Luftanalytik hat zum einen den Sinn, während der Methodenentwicklung aufzuzeigen, dass die Komponenten aus den angestrebten Sammelvolumina sicher angereichert werden können. Zum anderen sollen durch entsprechend tabellierte Daten im Vorfeld einer Methodenentwicklung geeignete Adsorbentien ausgewählt werden. Hierzu wird das spezifische Durchbruchvolumen herangezogen. Dieses ist definiert als das Gas- bzw. Luftvolumen, dass bei einer bestimmten Temperatur die Migration einer Substanz durch 1 g eines Adsorbensbettes gerade ermöglicht [99].

Das spezifische Durchbruchvolumen kann z.B. auf der Basis der Langmuir-Adsorptionsisothermen berechnet werden [100] [101]. Die für diese Berechnung notwendigen stoffspezifischen Konstanten, in denen z.B. die für jedes Adsorbens stoffspezifischen Adsorptionenthalpien berücksichtigt sind, lassen sich für gut untersuchte Adsorbentien wie Tenax[®] für eine Vielzahl von Substanzen der Literatur entnehmen [100] [101] [102] [103]. Somit ließe sich ohne experimentellen Aufwand vor der Etablierung einer Luftanalytikmethode die notwendigen Durchbruchvolumina berechnen. Bedauerlicherweise sind in diesen Berechnungsmethoden kinetische Effekte nicht berücksichtigt. So ist die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption in einem starken Maß von der Oberflächengeschwindigkeit, der Adsorbenspartikel (Größe und Form) sowie der Geometrie des Adsorbensbettes abhängig [104] [105] [106]. Literaturdaten können also nur dann verwendet werden, wenn die eigene Sammelvorrichtung ähnlich dimensioniert ist und mit dem gleichen Probenahmefluss gearbeitet wird. Da dieses oftmals nicht möglich ist, werden Durchbruchvolumina experimentell ermittelt, entweder mittels Elutionschromatographie oder mittels Frontalchromatographie [107].

Der obige Hinweis auf die Möglichkeit der Berechnung von Durchbruchvolumina auf der Basis von Langmuir-Adsorptionsisothermen gilt so nur für Adsorbentien, also für reine Physisorptionsprozesse. Für eine Anreicherung von luftgetragenen organischen Substanzen

auf z.B. Polydimethylsiloxan, welches auch in der Gaschromatographie als stationäre Phase gebräuchlich ist, gilt dies nicht. Die Anreicherung erfolgt hier nicht durch Physisorption, sondern hauptsächlich durch Absorption. Die organischen Substanzen lösen sich in dem Polymer. In diesem Fall lassen sich Durchbruchvolumina auf der Basis von GC-Retentionsdaten berechnen. Dieses wird in Kapitel 9.3.2 detaillierter erläutert.

Es sollte allerdings beachtet werden, dass auch für Adsorbentien auf Polymerbasis, wie z.B. Tenax[®], die Beschreibung des Adsorptionsprozesses durch Langmuir-Isothermen nur dann gültig ist, wenn die angereicherte Substanzmasse im Vergleich zur Adsorbensmasse gering bleibt. Bei höheren Beladungen tritt auch für solche Materialien Absorption auf, die Aufnahmeisothermen folgen dann dem Henry-Gesetz [108] [109] [110].

Durchbruchbestimmung mittels Frontalchromatographie

Für die Methode der Frontalchromatographie werden die Adsorbensröhrchen in einem GC-Ofen mit dem Injektor und Detektor verbunden. Ein Prüfgas, welches die Modellanalyten enthält, wird über die Adsorbenssäule geleitet und das Detektorsignal aufgezeichnet. Als Ergebnis wird ein Frontalchromatogramm erhalten, wie es beispielhaft in Abbildung 4 dargestellt ist.

Ein Durchbruch zeigt sich im Ansteigen der Basislinie. Er tritt aufgrund der Migration der Analyten durch das Adsorbensbett und bei höheren Analytkonzentrationen auch aufgrund einer Kapazitätsüberschreitung (Abdeckung aller Adsorbtionsstellen der Adsorbensoberfläche) auf. Ist die Konzentration am Ausgang des Adsorbensbettes gleich dem am Eingang, so ist die Adsorbenskapazität ausgeschöpft. Das Durchbruchvolumen lässt sich aus dem Fluss des Trägergases und der Zeit bis zum Auftreten des Durchbruchs berechnen.

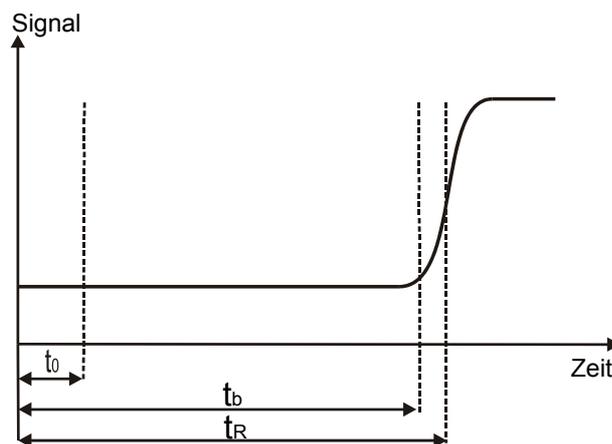


Abbildung 4: Beispielchromatogramm nach der Methode der Frontalchromatographie zur Bestimmung von Durchbruchvolumina für Adsorbensröhrchen.

t_0 Durchflusszeit, t_b Durchbruchzeit, t_R Retentionszeit

Die größte Schwierigkeit bei einer Durchbruchbestimmung mittels Frontalchromatographie ist experimenteller Natur. Es ist zwingend nötig, dass die zu untersuchenden Komponenten als Gasstandards, am besten als Druckgas-Mischung, zur Verfügung stehen. Dies ist, wie gezeigt, nicht in allen Fällen gegeben.

Durchbruchbestimmung mittels Elutionschromatographie

Auch zur Bestimmung des Durchbruchvolumens nach der Methode der Elutionschromatographie wird ein Adsorbensröhrchen anstelle einer chromatographischen Säule in einen GC eingebaut. Die Probe wird als schmale Bande aufgegeben und durchläuft mit dem Trägergasfluss das Adsorbensbett, welches sich wie eine gepackte Chromatographie-Säule verhält. Das Detektorsignal wird aufgezeichnet und man erhält ein Elutionschromatogramm, wie in Abbildung 5 beispielhaft gezeigt. Diese Methode basiert auf der Annahme, dass die Analyten in einer sehr kleinen Konzentration im Probegas vorkommen und ein Durchbruch deshalb nur aufgrund der chromatographischen Migration (permanente Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts) auftritt. Der Durchbruchzeitpunkt ist dann gleichzusetzen mit dem Startpunkt des Substanzpeaks. Das Durchbruchvolumen kann wieder aus dem Trägergasfluss und dem Zeitpunkt des Substanzdurchbruchs berechnet werden.

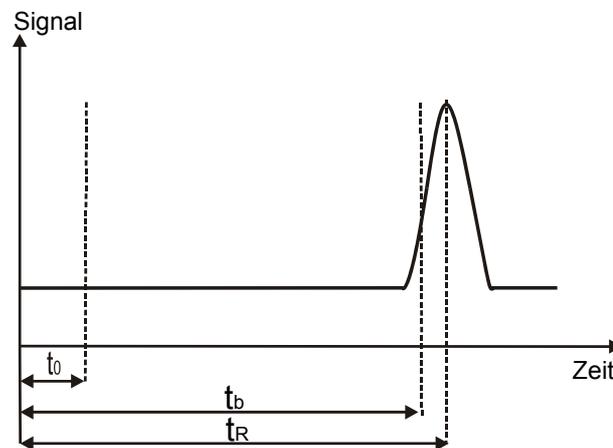


Abbildung 5: Beispielchromatogramm nach der Methode der Elutionschromatographie zur Bestimmung von Durchbruchvolumina für Adsorbensröhrchen.

t_0 Durchflusszeit, t_b Durchbruchzeit, t_R Retentionszeit

Zur Bestimmung des „realen“ Durchbruchvolumens V_b muss die Durchflusszeit t_0 experimentell bestimmt und von den Durchbruchzeiten t_b abgezogen werden. Es ergeben sich dann die reduzierten Durchbruchzeiten t'_b . Für die Bestimmung des Durchbruchzeitpunktes wird oftmals das 5 % Kriterium herangezogen [111]. Im Fall der Frontalchromatographie ist das der Zeitpunkt, wenn der Signalanstieg 5 % beträgt, bezogen auf das Verhältnis des Detektorsignals nach Erreichen der Adsorbenssättigung zur Basislinie. Für die Elutionschromatographie wird der Durchbruchzeitpunkt definiert, wenn die Peakhöhe 5 % der maximalen Peakhöhe beträgt. Anstelle des Durchbruchvolumens bzw. des spezifischen Durchbruchvolumens wird auch oft das spezifische Retentionsvolumen V_R angegeben, welches sich aus der reduzierten Retentionszeit t'_R ergibt (Peakmaximum für Elutionschromatographie; Wendepunkt für Frontalchromatographie). Die Berechnungen sind in den folgenden Gleichungen angegeben. Des weiteren ist die Berechnung des auf die Adsorbensbettbedingungen korrigierten Gasflusses aufgeführt.

$$V_b = \frac{t'_b}{m_A} \times F_{\text{kor}} \quad \text{und} \quad V_R = \frac{t'_R}{m_A} \times F_{\text{kor}} \quad \text{mit} \quad F_{\text{kor}} = F_a \frac{T_c}{T_a} \times \frac{3(p_i / p_0)^2 - 1}{2(p_i / p_0)^3 - 1} \quad \text{Gleichung 1}$$

- V_b = spezifisches Durchbruchvolumen
- t'_b = reduzierte Durchbruchzeit (Durchbruchzeit t_b minus Totzeit t_0)
- F_{kor} = korrigierter Säulengasfluss
- m_a = Adsorbentienmasse
- V_R = spezifisches Retentionsvolumen
- t'_R = reduzierte Retentionszeit (Retentionszeit t_R minus Totzeit t_0)
- T_c = Säulentemperatur
- T_a = Temperatur am Säulenauslass (Messpunkt für Säulenfluss)
- p_i = Säulenvordruck
- p_0 = Druck am Säulenauslass (Messpunkt für Säulenfluss)

Für gut adsorbierbare bzw. gut retardierende Substanzen sind die Retentionszeiten oft sehr groß. Aufgrund der dann auftretenden Peakverbreiterung ist die Auswertung erschwert. Dies wird umgangen, indem die Bestimmung der spezifischen Retentionsvolumina bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird. Eine Auftragung des Logarithmus der spezifischen Retentionsvolumina gegen die reziproke Temperatur folgt einer linearen Funktion, wodurch eine Extrapolation auf das spezifische Retentionsvolumen z.B. bei Raumtemperatur oder bei der entsprechenden Probenahmetemperatur möglich ist.

Sowohl die Frontal- als auch die Elutionschromatographie weisen zur Bestimmung der Durchbruchvolumina von Adsorbensröhrchen gewisse Nachteile auf. Die Frontalmethode simuliert die Probenahmebedingungen am realistischsten. Insbesondere bietet sie prinzipiell die Möglichkeit, den Einfluss aller Luftinhaltsstoffe (z.B. auch der Luftfeuchte) auf das Durchbruchverhalten zu untersuchen. Die Bereitstellung der entsprechenden Gasstandards ist allerdings schwierig.

Untersuchungen von *Bertoni et al.* [112] als auch *Mastrogiacomo et al.* [113] zeigen, dass für leichtflüchtige Substanzen beide Techniken zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Für schwerer flüchtige Substanzen sind die nach der Elutionschromatographie ermittelten Durchbruchvolumina allerdings größer.

Das Durchbruchverhalten von Substanzen durch ein Adsorbensbett unterliegt vielfältigen Einflüssen:

- Geräteparametern (Geometrie / Dimension des Bettes, Probenahmefluss)
- Umgebungsparametern wie der Temperatur und der Luftfeuchte
- Konzentration der Zielsubstanzen
- Anwesenheit und Konzentration anderer adsorbierbarer Luftinhaltsstoffe

Schon die Konzentration der eigentlichen Zielanalyte beeinflusst das Durchbruchvolumen. Bei höheren Konzentrationen wird das Durchbruchvolumen kleiner, da die verfügbaren Adsorptionsstellen schneller abgedeckt werden, wie Untersuchungen mit der Frontalchromatographie im ppm(v) Konzentrationsbereich zeigten [111] [112]. Für die Anreicherung von beispielsweise Dichlormethan auf Tenax GR[®] zeigte sich allerdings, dass bei niedrigen Konzentrationen (3 - 20 µg/L) das Durchbruchvolumen unbeeinflusst bleibt, hier erfolgt der Durchbruch rein aufgrund der chromatographischen Migration [114]. Die

Anwesenheit weiterer adsorbierbarer Luftinhaltsstoffe kann das Durchbruchvolumen herabsetzen, da sie Adsorptionsstellen besetzen und damit die Kapazität des Adsorbens schneller erschöpft ist, oder sogar Verdrängung durch besser adsorbierbare Substanzen auftritt [112] [114]. Gleiches gilt für die Luftfeuchte, da auf einigen Adsorbentien auch Wasser zurückgehalten wird [115].

Wichtige Einflussgrößen für das Durchbruchvolumen sind natürlich auch die Probenahmetemperatur und der Probenahmefluss. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Adsorptionsgleichgewicht zur Gasphase und das Durchbruchvolumen wird kleiner. Da die Migration von Substanzen durch ein Adsorbensbett entsprechend einem chromatographischen Prozess erfolgt, beeinflusst der Probenahmefluss das Durchbruchvolumen, entsprechend der Beeinflussung des Retentionsvolumens durch die Trägergasgeschwindigkeit in der Gaschromatographie. Beschrieben wird diese Beeinflussung durch die van-Deemter-Gleichung, wonach es für die Gasgeschwindigkeit ein Optimum bezüglich einer möglichst hohen Anzahl an theoretischen Trennstufen gibt. Bei höheren oder auch kleineren Gasgeschwindigkeiten sinkt die Anzahl an Trennstufen und damit das Durchbruchvolumen.

Es erscheint aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Einflüsse unmöglich, das Durchbruchverhalten im Vorfeld der Etablierung einer Luftanalytikmethode experimentell zu simulieren. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur Empfehlungen für die Festlegung maximaler Probevolumina. Tabellierte und auch experimentell ermittelte Werte sollten demnach um mindestens ein Drittel verringert werden, damit eine vollständige Anreicherung auch unter „worst case“-Bedingungen sicher gestellt ist [111].

Abschließend kann bemerkt werden, dass Daten zu spezifischen Durchbruchvolumina wichtig sind, da sie Hinweise darauf geben, ob eine gegebene Methode „Sicherheitsreserven“ bietet, um im Zweifel auch mit höheren Probenahmeprovolumina zu arbeiten. Ist allerdings ein oberes Sammelvolumen für einen speziellen Zweck vorgegeben, dann sollte es im Rahmen einer Methodenentwicklung ausreichend sein, mittels Wiederfindungsbestimmungen, also mit simulierten Probennahmen, zu untersuchen, ob bei einem gegebenen Sammelvolumen im angestrebten Temperaturbereich Substanzverluste zu verzeichnen sind. Die genaue Kenntnis der Durchbruchvolumina unter den gegebenen Probenahmebedingungen (Umgebungsbedingungen sowie Geräteparameter und Dimensionen des Adsorbensröhrchens) ist dann nicht nötig.

6 Ansätze zur Methodenentwicklung

Wie in der Vorstellung der verschiedenartigsten Methoden zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten beschrieben wurde, ist die Verwendung gaschromatographischer Techniken die Ausnahme (s. Kapitel 3). Sie beruhen zudem oft auf einer Derivatisierung der N-Methylcarbamate z.B. mit Trifluoressigsäureanhydrid, da die nur Derivate thermisch stabil sind. Die meisten in der Literatur beschriebenen Methoden verwenden flüssigchromatographische Techniken. Dies ist sicherlich darin begründet, dass die N-Methylcarbamate thermolabil und damit nur schwer in der Gaschromatographie beherrschbar sind. Ein weiterer wichtiger Grund sind, bei Betrachtung der gesamten Verfahren, die Matrices und damit die nötigen Probenvorbereitungsschritte wie Extraktion und Anreicherung der Analyten. Bei Bestimmungsverfahren aus z.B. Lebensmitteln oder anderen festen Matrices, aus denen die Carbamate extrahiert werden, aber auch aus wässrigen Proben, bei denen eine Anreicherung z.B. auf Festphasen erfolgt, bieten sich als nachfolgende Bestimmungsmethoden oftmals flüssigchromatographische Techniken an, wie z.B. eine HPLC-Bestimmung.

In der Luftanalytik hingegen werden zur Bestimmung flüchtiger oder auch semi-flüchtiger Substanzen bevorzugt gaschromatographische Techniken eingesetzt, unter anderem weil dann Thermodesorptionsmethoden möglich sind, die sowohl für die Probenahme als auch für die Probenaufbereitung den Arbeitsaufwand minimal halten. Ein weiterer Grund ist auch, dass in der Gaschromatographie vergleichsweise nachweisstärkere Detektionstechniken zur Verfügung stehen, mit denen geforderte Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - bis in den ng/m^3 - Bereich einfach und mit kleinen Probenvolumina erreichbar sind.

Aus diesen Gründen, und wie in Kapitel 2 dargelegt, sollen trotz der beschriebenen Thermolabilität die in dieser Arbeit zu entwickelnden Methoden zur Bestimmung der underivatisierten N-Methylcarbamate auf gaschromatographischen Techniken beruhen.

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Methodenentwicklung ist eine Untersuchung von *J. Siebers et al.* [11], in der die Konzentrationen von Endosulfan und Dichlofluanid in Gewächshausluft an 3 Tagen nach Anwendung der Mittel bestimmt wurde. Je nach Lüftungssituation betrug die Konzentration der Pflanzenschutzmittel bis zu 50 % der Ausgangskonzentration in der Gewächshausluft. Zur Überwachung der Luftqualität für Kulturarbeiten nach einem Pestizideinsatz, bzw. allgemein zur Bestimmung schwerflüchtiger organischer Verbindungen, sind Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Methoden von 0,1 ng/L erforderlich (s. Kapitel 2). Folgendes Rechenbeispiel verdeutlicht die sich hieraus ergebenden Ansprüche bzgl. Probenahme und nachfolgender Bestimmung bei Anwendung einer konventionellen Luftanalysenmethode:

- erwarteter Arbeitsbereich bzw. Luftkonzentrationen: 0,1 – 10 ng/L
- Übliche Bestimmungsmethode:
 - Anreicherung auf Adsorbentien
 - Desorption mit 5 mL Lösungsmittel
 - konventionelle GC-Analyse, 1 µL Injektion
 - Bestimmungsgrenzen der GC (z.B. NPD): ca. 20 pg (absolut)
- Resultierende notwendige Anreicherung: > 100 ng (absolut)
- Berechnetes Probenahmevolumen ⇒ min. 1000 L Luft

Das Rechenbeispiel zeigt, dass bei einem zu erwartenden Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 ng/L der einzelnen Pestizide in Gewächshausluft auf jeden Fall eine Anreicherung erfolgen muss. Selbst bei Verwendung sehr nachweisstarker Detektoren, wie dem Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD), ist bei einem üblichen Bestimmungsverfahren, basierend auf einer Anreicherung auf Adsorbentien und nachfolgender Lösungsmitteldesorption, ein sehr großes Probenvolumen nötig. In diesem Beispiel wurde davon ausgegangen, dass ein handelsübliches Adsorbensröhrchen (ca. 200 mg Adsorbensfüllung) nach erfolgter Probenahme mit 5 mL Lösungsmittel extrahiert wird, wobei von diesem Extrakt allerdings nur ein Aliquot von 1 µL zur gaschromatographischen Analyse genutzt werden kann. Also nur 1/5000 der angereicherten Probe ist wirklich nutzbar. Daraus ergibt sich das in diesem Beispiel nötige Probenvolumen von 1000 L.

Zur Aufnahme von Konzentrationsprofilen der eingesetzten Pestizide in der Gewächshausluft über z.B. einen Zeitraum von 24 h sind konventionelle Methoden, die derartig große Probenvolumina benötigen, nicht einsetzbar bzw. äußerst unpraktikabel (s. auch Kapitel 3.4). Übliche Probenahmepumpen erreichen Volumenströme bis ca. 2 L/min. Damit dauert eine Probenahme von 1000 L Luft ca. 500 min, also ca. 8 h. Ein aussagefähiges Konzentrationsprofil, das evtl. herangezogen werden soll, um ein Gesundheitsrisiko für das Betreten eines Gewächshauses abzuschätzen, ist so nur sehr schwer aufstellbar. Höhere Volumenströme sollten zur Probenahme mit handelsüblichen Adsorbensröhrchen (mit ca. 200 mg Adsorbens) nicht eingestellt werden, da dann die Gefahr des Substanzdurchbruchs besteht.

Ansätze zur Optimierung sind offensichtlich eine Verringerung des Lösungsmittelvolumens zur Extraktion des Adsorbens bzw. eine Erhöhung des in den Gaschromatographen injizierten Aliquots. Selbst bei Verwendung von nur 1 mL Extraktionsmittel und einem Injektionsvolumen von 5 µL in obigem Rechenbeispiel ergibt sich immer noch ein notwendiges Probenvolumen von 40 L. Die Herabsetzung des Lösungsmittelvolumens ist allerdings schwierig, da einerseits das Adsorbens evtl. nur noch unvollständig benetzt wird, was eine Verschlechterung der Extraktionsausbeuten zur Folge hat, und andererseits das Entnehmen eines Aliquot, ohne Schwebstoffe aus dem Adsorbens mit aufzunehmen, nahezu unmöglich ist.

Bei der Auswahl einer geeigneten Analysentechnik muss neben den beschriebenen Schwierigkeiten, die sich aus dem Arbeitsbereich und dem daraus abgeleiteten Probenahmevolumen ergeben, auch die Thermolabilität der N-Methylcarbamate berücksichtigt werden.

Für die Anwendung der Gaschromatographie können Lösungsansätze darin bestehen, andere Probenüberführungstechniken anzuwenden, z.B. sehr viel größere Mengen der Extrakte zu injizieren, bis zu 100 oder 200 µL, also Large-Volume-Injektionstechniken (LVI) anzuwenden oder auf die Thermodesorption zurückzugreifen. Letztere hätten den Vorteil, die Probenahme und die Bestimmung stark zu vereinfachen. Die folgende Übersicht zeigt, welche Möglichkeiten prinzipiell zur Verfügung stehen und mit welchen Problemen bei der Anwendung dieser Techniken zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten in Luft zu rechnen ist.

Tabelle 3: Übersicht der möglichen Probenüberführungstechniken für die Gaschromatographie, Beschreibungen der Techniken s. Kapitel 4

Probleme	Mögliche Probenüberführungstechniken			
	On-Column	LVI* On-Column	Thermo- desorption	LVI* mit Lösungsmittelaus- blendung
Anreich- erung	großes Probenvolumen nötig	geringes Probenvolumen	geringes Probenvolumen	geringes Probenvolumen
Thermo- labilität	keine Zersetzung	keine Zersetzung schwer zu beherrschen	Zersetzung	Zersetzung

* Large Volumen Injection

Bei Betrachtung der zur Verfügung stehenden gaschromatographischen Techniken lässt sich zunächst feststellen, dass keine dieser Techniken ohne Schwierigkeiten zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten in Luft angewandt werden kann. Zumindest nicht, wenn aussagefähige Konzentrationsprofile mit z.B. Probenahmeabständen von 1 h und einem Arbeitsbereich von 0,1 – 10 ng/L erstellt werden sollen.

Im Folgenden muss deshalb zunächst festgestellt werden, inwieweit die zu erwartenden Schwierigkeiten tatsächlich die Verwendung der Techniken unmöglich machen, bzw. wie diese Schwierigkeiten überwunden werden können.

6.1 Vorversuche zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten in Luft

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wird die thermische Zersetzung der N-Methylcarbamate zum entsprechenden Phenol und Isocyanat z.B. in den heißen Injektoren limitierend für die Verwendbarkeit einzelner Probenüberführungstechniken sein. Dieses sollte in eigenen

Versuchen nachvollzogen werden, um die Bedingungen für die thermische Zersetzung näher zu untersuchen und um Ansätze für deren Unterdrückung aufzudecken. Hierzu wurde zunächst überprüft, in welchem Ausmaß die thermische Zersetzung der N-Methylcarbamate auftritt.

Die Abbildung 6 zeigt zur Verdeutlichung der Problematik ein splitless-Chromatogramm der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Modellanalyte. Die N-Methylcarbamate wurden als Reinsubstanzen in Toluol gelöst und 1 μL einer je Substanz ca. 100 ng/ μL enthaltenden Lösung in einen split/splitless-Injektor injiziert. Um auch die Zersetzungsprodukte aufzeichnen zu können, wurde zur Detektion ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Trennsäule war eine relativ unpolare HP Ultra 2 (25 m, 0,32 mm ID, 0,52 μm Filmdicke). Zur Probenüberführung wurde splitless gearbeitet, wobei der Injektor auf 200°C gehalten wurde. Die Identifizierung der Carbamate und ihrer thermischen Zersetzungsprodukte erfolgte durch Retentionszeitenvergleich mit Einzelsubstanz-Injektionen. Sie wurde außerdem durch Untersuchungen inkl. Spektrenbibliotheksvergleich mit einem massenselektiven Detektor (MSD) verifiziert.

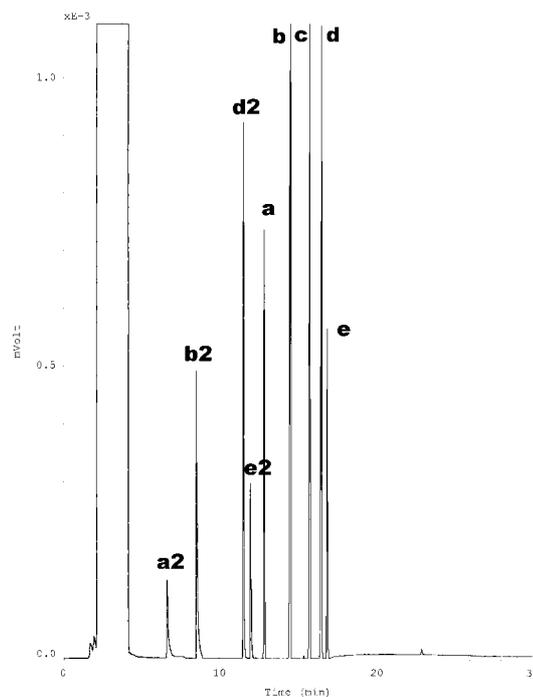


Abbildung 6: splitless-FID-Chromatogramm (1 μL) der N-Methylcarbamate (100 ng/ μL in Toluol), Injektortemperatur 200°C, HP Ultra 2 (25 m, 0,32 mm ID, 0,52 μm Filmdicke; a Propoxur mit a2 phenol. Zersetzungsprodukt; b Carbofuran mit b2 phenol. Zersetzungsprodukt, c Pirimicarb, d Carabaryl mit d2 phenol. Zersetzungsprodukt, e Methiocarb mit e2 phenol. Zersetzungsprodukt

Die hier gewählten Bedingungen sind nicht ungewöhnlich „aggressiv“, die Injektortemperatur ist mit nur 200°C sogar relativ mild. Trotzdem sind die Peaks der Zersetzungsprodukte, mit Ausnahme von Pirimicarb, sehr deutlich ausgeprägt. Dieses Beispiel zeigt, dass die Beherrschung der thermischen Zersetzung der Carbamate eine der Grundvoraussetzungen für eine erfolgreiche Methodenentwicklung ist.

Die folgende Abbildung 7 zeigt einen Vergleich der Anteile der Peakflächen der Zersetzungsprodukte für verschiedene Probenüberführungstechniken. Hier wurde sowohl im split, als auch im splitless-Modus gearbeitet. Zum Vergleich sind außerdem die Peakflächenanteile aufgeführt, wie sie sich bei Verwendung eines PTV-Injektors mit einem handelsüblichen, mit Glaswolle gefüllten, Liner ergeben. Dieser Vergleich ist hier wichtig, da ein PTV-Injektor mit Glaswolleliner üblicherweise für Large-Volume-Injektionen mit Lösungsmittelausblendung verwendet wird. Es ist also eine Technik, die für die zu bearbeitende Aufgabenstellung, wie oben beschrieben, in Betracht gezogen werden sollte.

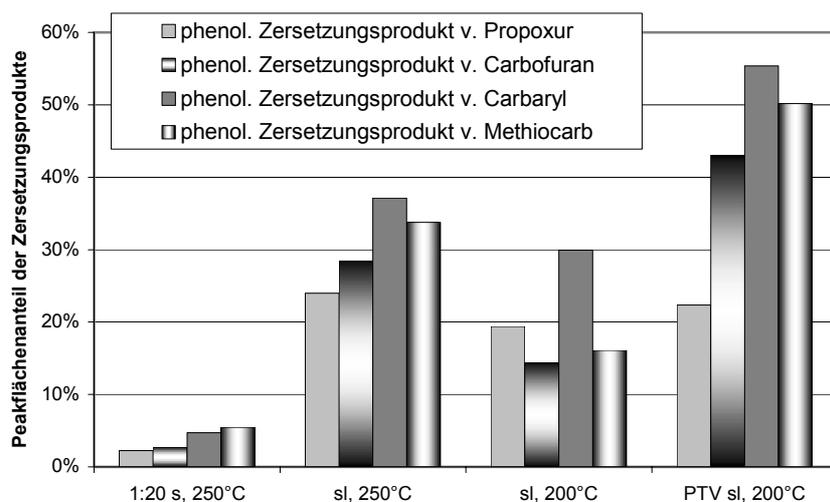


Abbildung 7: Vergleich der Peakflächenanteile der thermischen Zersetzungsprodukte für verschiedene Probenüberführungstechniken mit einem split/splitless Injektor (1:20 split bei 250°C; splitless bei 250°C und splitless bei 200°C) sowie mit einem PTV-Injektor, gefüllt mit Glaswolle (splitless bei 200°C); Aufgetragen ist der prozentualen Anteile der Peakflächen eines Zersetzungsprodukts im Verhältnis zur Summe der Peakflächen aus Zersetzungsprodukt und unzersetztem Analyten

Wichtige Chromatographische Bedingungen zu Abbildung 7:

Split-Injektion	Säule: HP Ultra 2 (25 m, 0,32 mm ID, 0,52 µm Film), Fluss: 0,6 mL/min Injektion: HP split/splitless-Injektor, ungefüllter split-Liner, Temp. 250°C, split 1:20, Injektionsvolumen 1 µL
Splitless-Injektion	Säule: HP Ultra 2 (25 m, 0,32 mm ID, 0,52 µm Film), Fluss: 0,6 mL/min Injektion: HP split/splitless-Injektor, ungefüllter split-Liner, Temp. 250°C u. 200°C, splitless, Injektionsvolumen 1 µL
PTV-Injektion	Säule: HP Ultra 2 (25 m, 0,32 mm ID, 0,52 µm Film), Fluss: 0,6 mL/min Injektion: Kaltaufgabesystem KAS 3 (Gerstel GmbH & Co.KG), Liner gefüllt mit Glaswolle, Temp. Start 60°C dann mit 12°C/sec auf 200°C, splitless, Injektionsvolumen 1 µL

Die split- bzw. splitless-Injektionen wurden mit dem System durchgeführt, dass auch zur Erzeugung des Chromatogramms aus Abbildung 6 diente. Dabei wurde der Injektor einmal

auf 200°C und einmal auf 250°C gehalten wurde. Die thermische Zersetzung ist, wie erwartet, bei den 250°C-Injektion deutlich größer als bei den 200°C-Injektionen, für Carbofuran und Methiocarb ist der Peakflächenanteil der Zersetzungsprodukte bei 250°C Injektortemperatur beinahe doppelt so groß. Da als Detektor ein FID gewählt wurde, zeigen die Peakflächenverhältnisse auch ungefähr, in welchem Ausmaß eine Zersetzung stattgefunden hat. Es wurden jeweils die Peakflächenanteile der Zersetzungsprodukte an der Gesamtpeakfläche (Summe der Peakflächen der Zersetzungsprodukte und der unzersetzten Substanz) aufgetragen. Dementsprechend lässt sich sagen, dass z.B. bei der 250°C splitless-Injektion von Propoxur ca. 25 % der aufgebrachten Substanz und ca. 35 % der aufgebrachten Substanzmenge von Carbaryl bei der Injektion thermisch zersetzt werden.

Bei einer 1:20 split-Injektion, die bei einer Injektortemperatur von 250°C durchgeführt wurde, ist die thermische Zersetzung mit ca. 5 % deutlich geringer als bei den splitless-Injektionen. Dieses Ergebnis war zunächst überraschend. Offensichtlich ist hier nicht nur die absolute Injektortemperatur entscheidend, sondern auch die Verweilzeit der Substanzen im Injektorliner. Bei einer 1:20 split-Injektion erhöht sich im Vergleich zur splitless-Injektion der Trägergasfluss durch den Liner ca. um den Faktor 20. Die Substanzen werden entsprechend schneller aus dem Injektor gespült und haben weniger Zeit zum Reagieren. Daraus resultiert ein deutlich geringerer Anteil an thermischer Zersetzung.

Für die PTV-Injektion war erwartet worden, dass hier das geringste Ausmaß an thermischer Zersetzung zu verzeichnen ist, da PTV-Injektionen gemeinhin als sehr schonend gelten. Das Gegenteil ist der Fall. Obwohl die Endtemperatur nur bei 200°C lag, zersetzen sich, wie im Fall von Carbaryl, über 50 % der injizierten Substanzmenge. Es ist anzunehmen, dass dies durch die nicht inerte Oberfläche der Glaswolle verursacht wird.

Nach diesen ersten Versuchen scheint entgegen allen Erwartungen eine ganz klassische split-Injektion eine durchaus geeignete Technik der Probenüberführung zu sein. Leider gelangt durch den hohen Splitfluss nur ein sehr geringer Anteil zum Detektor. Wie in dem eingangs aufgeführten Rechenbeispiel gezeigt, würde dadurch die benötigte Probenmenge, also die anzureichernde Probenluft, sehr groß werden. In dem aufgeführten Rechenbeispiel müssten 20 m³ Luft angereichert werden. Dies ist ein absolut unpraktikables Volumen zur Aufzeichnung von Konzentrationsprofilen.

Ein erster Verbesserungsansatz besteht in einer Vermeidung von aktiven Oberflächen im PTV-Liner. Neben den preiswerten Glaswollefüllungen sind auch mit Quarzwolle gefüllte Liner, die nachträglich silanisiert werden, kommerziell erhältlich. Die Abbildung 8 zeigt den Vergleich zweier Chromatogramme, eines mittels On-Column-Aufgabe und eines mittels PTV-Injektion erhalten. Für die PTV-Injektion wurden die erwähnten Quarzwolle-Liner verwendet.

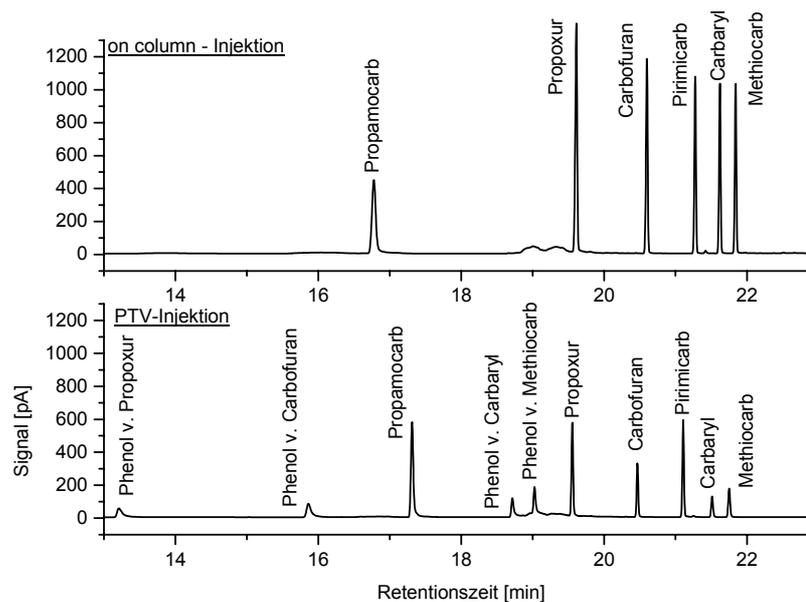


Abbildung 8: Vergleich zweier Chromatogramme, oben 2 µL On-Column Injektion; unten 2 µL PTV Injektion mit inertem Quarzwolle-Liner (Lösungsmittel in beiden Fällen Aceton)

Wichtige Chromatographische Bedingungen zu Abbildung 8:

Säule	HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 µm Film), Vorsäule 1 m deaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 7,1 mL/min constant flow (50 cm/sec) Temp.: 55°C (3 min), 10°C/min auf 140°C (3 min), 20°C/min auf 250°C (8 min)
Injektion On-Column	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel) mit On-Column Einsatz, Temp.: 55°C (0 min), 0,5°C/sec auf 140°C (3 min), 12°C/sec auf 250°C (5 min), Injektionsvolumen 2 µL
PTV-Injektion	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel); Liner gefüllt mit Quarzwolle, deaktiviert Temp.: 60°C (0 min), 12°C/sec auf 200°C (5 min) splitless, Injektionsvolumen 2 µL

Die Technik der On-Column Injektion bedeutet für die Analyten die geringste Belastung. Erstens müssen sie nicht verdampft werden, um in die Trennsäule überführt zu werden. Da sie sich zudem während des gesamten chromatographischen Prozesses in der Säule befinden, sind sie zweitens die ganze Zeit in einem sehr inerten System. Dieses wird durch das Chromatogramm belegt: Zersetzungsprodukte lassen sich nicht ausmachen. Bei der verbesserten PTV-Injektion mit der silanisierter Quarzwolle-Füllung ist zwar eine leichte Verbesserung im Bezug auf die thermische Zersetzung zu erkennen, aber im Fall von Carbaryl und Methiocarb zersetzen sich immer noch bis zu 50 % der injizierten Substanzmenge.

Bislang bleibt festzustellen, dass keine der klassischen Techniken überzeugt. Nur bei der On-Column Injektion treten keine Zersetzungserscheinungen auf. Allerdings besteht hier immer noch, wie im Rechenbeispiel erläutert, das Problem des zu großen Probevolumens. Abhilfe kann eine Large-Volume On-Column Injektion bringen. So kann ein sehr viel größerer Anteil der Probe aufgegeben und das Probevolumen entsprechend gering gehalten werden.

Bei einer Injektion von z.B. 200 μL eines 5 mL Extraktes ergibt sich das benötigte Probevolumen rein rechnerisch zu 5 L Luft. Abbildung 9 zeigt das Chromatogramm einer 200 μL Injektion On-Column. Hier wurde als Lösungsmittel n-Butylacetat und zur Detektion ein Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD) verwendet. N-Butylacetat ist ein Lösungsmittel, das sich zur Extraktion von mittelpolaren Pestiziden von Tenax[®] nach Anreicherung aus Luft bewährt hat (s. Kapitel 8).

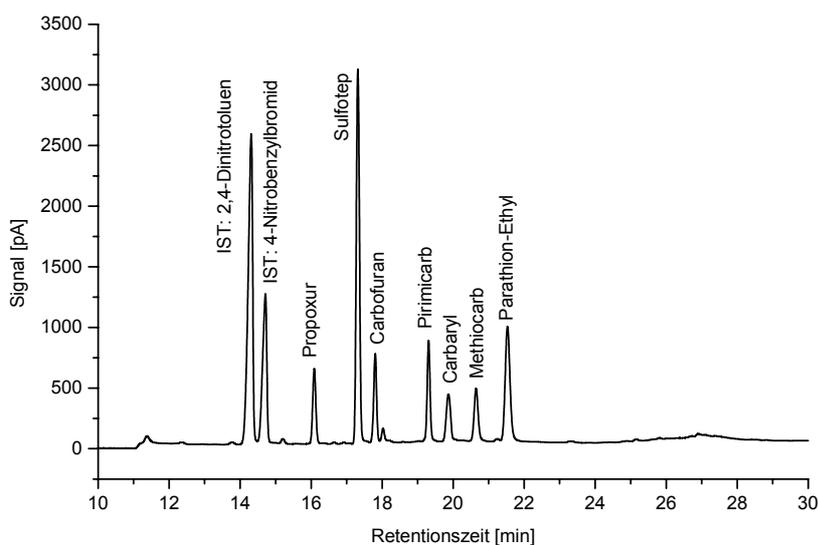


Abbildung 9: 200 μL LVI On-Column Chromatogramm, Detektion NPD, Lsm n-BuAc, 50 m Retention-gap

Wichtige Chromatographische Bedingungen zu Abbildung 9:

Säule	HP 1 (5 m, 0,53 mm ID, 2,65 μm Film), Vorsäule 50 m desaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 4 mL/min constant flow (33 cm/sec) Temp.: 130°C (13 min), 10°C/min auf 190°C (3 min), 40°C/min auf 250°C (11 min)
Injektion On-Column	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel) mit On-Column Einsatz, Temp.: 130°C (0 min), 0,5°/sec auf 190°C (3 min), 12/sec auf 250°C (5 min), Injektionsvolumen 200 μL
Konzentrationen	Carbamate 0,1 ng/ μL , Organophosphorpestizide 0,02 ng/ μL Interne Standards (2,4-Dinitrotoluen, 4-Nitrobenzylbromid) 1 ng/ μL

In diesem Versuch wurden alle Modellanalyten eingesetzt, also auch Propamocarb, ein relativ leichtflüchtiges und das einzige nicht phenolische N-Methylcarbamat, aber auch die Organophosphorpestizide Sulfotep und Parathion-Ethyl als thermostabile, aber sehr schwerflüchtige Analyten. Des weiteren wurden 2,4-Dinitrotoluen und 4-Nitrobenzylbromid eingesetzt, die im weiteren als interne Standards eingesetzt wurden (s. Kapitel 7.2). Um überhaupt eine Fokussierung der Analyten auf der chromatographischen Trennsäule zu erzielen, muss eine sehr lange Retentiongap verwendet werden (s. Kapitel 4.2). Hier wurde eine 50 m 0,53 mm I.D. Fused Silica Kapillarsäule eingesetzt. Das Lösungsmittel verdampft in dieser Retentiongap und wird mit dem Trägergas durch die Trennsäule abgeführt. Zur Schonung des Detektors wird in dieser Zeit die Wasserstoffversorgung des NPD

abgeschaltet, ein Detektorsignal steht in dieser Zeit nicht zu Verfügung (s. Chromatogramm Abbildung 9, Retentionszeit 0 - 11 min). Die Analyten werden aus der Retentiongap mit steigender Ofentemperatur gespült und in der Phase der Trennsäule wieder zu einer scharfen Anfangsbande fokussiert. Hierzu muss natürlich der Unterschied der Dampfdrücke zwischen Lösungsmittel und Analyten groß genug sein. Propamocarb ist zu flüchtig, es wird hier schon mit dem Lösungsmittel abgeführt und lässt sich so nicht detektieren, obwohl hier eine gut refokussierende Säule mit einer relativ dicken stationären Phase von 2,65 μm eingesetzt wurde. Alle anderen Analyten zeigen gut auszuwertende Peakformen. Diese Aussage gilt allerdings nur bei Verwendung des sehr selektiven NPD. Durch die große aufgebrauchte Lösungsmittelmenge gelangen auch große Mengen an schwerflüchtigen Verunreinigungen des Lösungsmittels oder bei realen Proben der Adsorbensextrakte auf die Trennsäule. Die Abbildung 10 zeigt ein Chromatogramm einer 200 μL On-Column Injektion von reinem n-Butylacetat, wie es im Handel für die Pestizidanalytik erhältlich ist. Die Detektion erfolgte hier mit einem FID. Im Chromatogramm ist der Retentionsbereich der Modellanalyte gekennzeichnet. Man erkennt deutlich, dass erstens eine deutlich erhöhte Basislinie und zweitens viele und auch sehr große, störende Peaks die Bestimmung der Pestizide erschweren bzw. unmöglich machen würden.

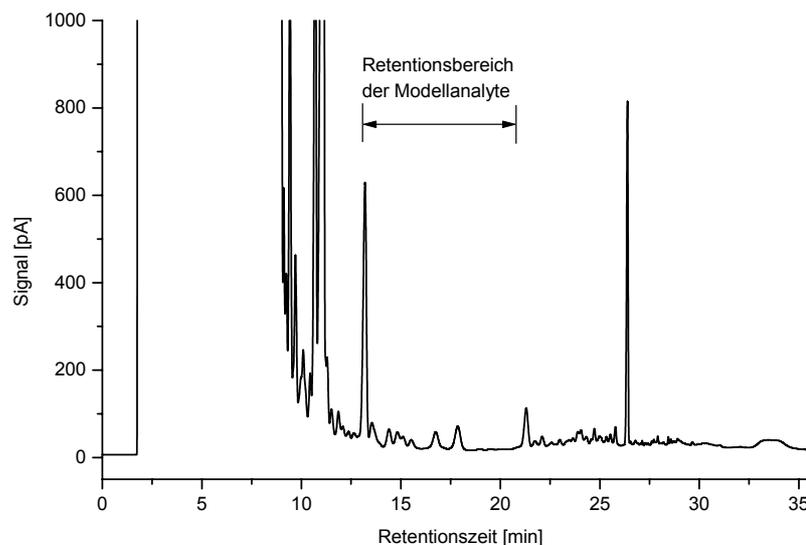


Abbildung 10: Blindwertchromatogramm von 200 μL n-Butylacetat On-Column, Detektion am FID (chromatographische Bedingungen s. Abbildung 9)

Prinzipiell lässt sich bis jetzt feststellen, dass bis auf die Einschränkung für Propamocarb die On-Column Large-Volume Injektion eine geeignete Probenüberführungstechnik ist. Aus der Literatur ist eine Anreicherung von Pestiziden aus Luft auf Tenax[®] und anschließender Lösungsmitteldesorption mit n-Butylacetat bekannt (s. Kapitel 3.4). Für die weitere Methodenentwicklung könnte auf die aus der Literatur bekannten Erfahrungen bezüglich Probenahme und Probenvorbereitung zurückgegriffen werden. Kritisch scheint eine ausreichende Wiederfindungsrate für den Schritt der Lösungsmitteldesorption zu sein. In weiteren Versuchen wurde deshalb zunächst Tenax[®] mit den Analyten gespiked und mit n-Butylacetat durch einfaches Schütteln extrahiert. Nach erfolgter Desorption wurde die

organische Phase abgenommen. Da zunächst nur der Schritt der Lösungsmitteldesorption getestet werden sollte, wurden hier nur jeweils 2 μL der Extrakte On-Column injiziert. Die ersten Ergebnisse sahen bzgl. der Wiederfindung sehr vielversprechend aus. Allerdings zeigte sich schnell, dass die großen Lösungsmittelmengen und damit verbunden die große Mengen an Schwerflüchtern oder auch Schwebstoffen aus dem Tenax[®], die mit auf die Säule gelangen, problematisch sind. Die Abbildung 11 zeigt zur Verdeutlichung zwei Chromatogramme aus dieser Versuchsreihe.

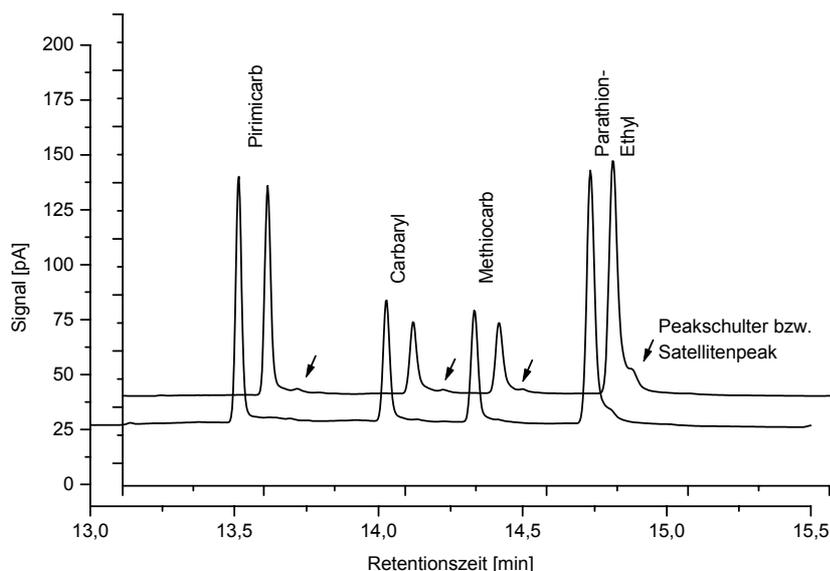


Abbildung 11: 2 μL On-Column Injektionen von gespikten Tenax[®]-Extrakten; dargestellter Retentionsbereich von Pirimicarb bis Parathion-Ethyl; Detektion mittels NPD; zwischen beiden Chromatogrammen lagen 15 Injektionen, das hintere Chromatogramm ist das spätere, es bilden sich Satellitenpeaks bzw. Peakschultern aufgrund der mitinjizierten Tenax[®]-Partikel

Wichtige Chromatographische Bedingungen zu Abbildung 11:

Säule	HP Ultra 2 (50 m, 0,32 mm ID, 0,52 μm Film), Vorsäule 1 m deaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 3,9 mL/min constant flow (50 cm/sec) Temp.: 120°C (3 min), 10°C/min auf 190°C (0 min), 40°C/min auf 250°C (7 min)
Injektion On-Column	Kaltaufgabesystem 4 (GERSTEL GmbH & Co. KG) mit On-Column Einsatz, Temp.: 120°C (0 min), 0,5°C/sec auf 190°C (0 min), 12°C/sec auf 250°C (5 min), Injektionsvolumen 2 μL
Konzentrationen	0,6 ng/ μL Carbamate; 0,2 ng/ μL Parathion-Ethyl

Zwischen beiden Chromatogrammen lagen 15 Injektionen. Dargestellt ist hier der Retentionsbereich von Pirimicarb bis Parathion-Ethyl. Man erkennt deutlich, dass die Peaks der zweiten Injektion kleiner sind und sich ein kleiner, nachfolgender Satellitenpeak bzw. eine Peakschulter ausbildet. Ein kleiner Anteil der aufgebrachten Substanz wird höchstwahrscheinlich von mitinjizierten Schwebstoffen oder Schwerflüchtern in der

Retentiongap adsorbiert und wird erst leicht verzögert, mit steigender Ofentemperatur, freigesetzt. Dieses Phänomen wird bei längeren Versuchsreihen immer deutlicher und zeigt sich dann auch bei den leichter flüchtigen Analyten. Letztendlich führt dies dazu, dass die Chromatogramme nicht mehr auswertbar sind. Die Retentiongap muss dann ausgewechselt werden. Bei einem Injektionsvolumen von nur 2 μL lässt sich die schleichende Kontamination der Retentiongap noch relativ gut beherrschen. Ein Auswechseln ist noch verhältnismäßig preiswert, da für kleine Injektionsvolumina nur 1 m lange Kapillarsäulen verwendet werden. Für Large-Volume Injektionen hingegen müssen sehr lange Kapillarsäulen, bis zu 50 m, eingesetzt werden, die je nach Anbieter einige 100 € kosten. Da zudem davon auszugehen ist, dass aufgrund der im Vergleich ca. 100-fach größeren aufgegebenen Lösungsmittelmenge ein Auswechseln der Retentiongap sehr viel häufiger erfolgen muss, erscheint diese Technik zunächst unpraktikabel und es sollte nach weiteren Alternativen gesucht werden.

6.2 Erste Ansätze zur Problemlösung

Die ersten Versuche zur Anwendbarkeit üblicher Probenaufgabetechniken bestätigten die Schwierigkeiten einer klassischen, GC basierten Analytik für N-Methylcarbamate aus Luft, wie sie auch in Tabelle 3 dargestellt sind. Es ließen sich allerdings auch Ansatzpunkte für eine Lösung der Probleme aufdecken.

Bei den klassischen Injektionstechniken ist das große Problem, dass nur ein geringer Teil der Probe wirklich zur Bestimmung verwendet wird. Dies ist durch den zu erwartenden Konzentrationsbereich einerseits, die nötige Menge an Lösungsmittel zur Extraktion der Adorbentien und den Nachweisgrenzen der zur Verfügung stehenden Detektoren andererseits bedingt. Hier sind weitere Optimierungen zwar möglich, aber wahrscheinlich werden die Techniken nie den Anforderungen gerecht werden.

Für die Thermodesorption und die Large-Volume Injektion mit Lösungsmittelausblendung ist die Inertheit der Systeme und damit verbunden die thermische Zersetzung der Carbamate das Hauptproblem. Hier müsste es möglich sein, durch Abwandlung der Systeme die Thermolabilität der Analyten besser beherrschen zu können.

Bislang konnten folgende Parameter aufgedeckt werden, die die thermische Zersetzung der Carbamate in den Injektoren maßgeblich beeinflussen:

- **Injektortemperatur** – je höher die Injektortemperatur, desto größer ist das Ausmaß der Zersetzung, s. Abbildung 7 Vergleich der splitless Injektionen
- **Verweilzeit** – je länger die Verweilzeit im Injektor ist, desto größer ist das Ausmaß der Zersetzung, s. Abbildung 7 Vergleich der split und splitless Injektionen
- **Inertheit** – nicht desaktivierte Glasoberflächen begünstigen die Zersetzung, s. Abbildung 7 und Abbildung 8, Vergleich PTV-Injektionen mit On-Column Injektionen

Dass bei On-Column Injektionen eine thermischen Zersetzung der N-Methylcarbamate nicht beobachtet wird, begründet sich dadurch, dass erstens die Carbamate nur in der Trennsäule

verdampft werden und in der Gasphase nur mit der inerten, stationären Phase der Trennsäule in Kontakt kommen und zweitens die Temperatur zur Verdampfung durch das langsame Ofenprogramm nur langsam steigt und es folglich nicht zu einer Überhitzung der Gasphase kommt. Diese Bedingungen sollten sich weitestgehend auf die Liner von PTV-Injektoren übertragen lassen.

Balthusen et. al. [16] hat z.B. Sorbensröhrchen beschrieben, die gekörntes Polydimethylsiloxan (PDMS) enthalten. Er hat diese Röhrchen eingesetzt, um aus wässrigen Matrices und aus Gasen organische Verbindungen anzureichern. Zur gaschromatographischen Analyse wurden die Röhrchen einfach thermodesorbiert. PDMS ist letztendlich nichts anderes als eine unpolare stationäre Phase, wie sie in GC-Säulen unter der Handelsbezeichnungen Ultra 1 oder DB 1 verwendet wird. Dieses PDMS-Material könnte anstelle der Glas- oder Quarzwolle zur Füllung der PTV-Liner verwendet werden. Mit dieser Füllung in glattwandigen, gut silanisierten Glaslinern sollten sehr inerte Bedingungen vorliegen. Eine Füllung der Liner für LVI-Injektionen ist zwingend erforderlich. Die Füllung schafft eine große Oberfläche, von der das Lösungsmittel besser verdampfen kann und auf der die Analyten zunächst verbleiben. PDMS anstelle von Glaswolle hat hier den zusätzlichen Vorteil, dass es wie eine stationäre Phase eine Retentionskraft ausübt und während der Lösungsmittelausblendung die Analyten besser im Liner hält, als eine Glaswollefüllung.

Des weiteren können für PTV-Injektoren variable Temperaturprogramme gewählt werden, so dass eine Überhitzung der Probenbestandteile bei der Überführung auf die Säule weitestgehend vermieden werden kann.

Schließlich kann auch noch die Verweilzeit im Liner durch einen sogenannten „Injection Pressure Pulse“ herabgesetzt werden. Moderne Gaschromatographen bieten dank ihrer elektronischen Pneumatiksteuerung die Möglichkeit, den Säulenvordruck während eines Laufs gezielt zu steuern. Somit können auch für den Zeitpunkt der Injektion hohe Drücke angelegt und damit hohe Trägergasflüsse durch den Injektor und die Säule eingestellt werden. Nach der Injektion wird der Druck und damit der Trägergasfluss wieder auf das für die optimale chromatographische Trennung nötige Maß abgesenkt. Mit einem solchen „Injection Pulse“ werden die Analyten sehr schnell aus dem Liner gespült. Die kürzere Verweilzeit im Liner und natürlich auch schon der erhöhte Druck während der Injektion vermindern die thermische Zersetzung der Analyten.

In Summe sollte es mit diesen Maßnahmen möglich sein, die Bedingungen für die Probenüberführung sehr schonend einzustellen, im Idealfall sogar ähnlich schonend wie bei der On-Column Injektionstechnik. Somit wäre es möglich, die Vorteile der PTV-Injektion, nämlich die Möglichkeit der Large-Volume-Injektion mit Lösungsmittelausblendung, mit denen der On-Column Injektion, also der sehr schonenden Probenüberführung, in einer Technik zusammenzuführen. Damit ließen sich sowohl die Probleme überwinden, die sich aus der Thermolabilität der Carbamate ergeben als auch diejenigen aus dem zu erwartenden Konzentrationsbereich.

Für die Herstellung der Liner musste zunächst das PDMS selbst als möglichst gleichmäßig gekörntes Material beschafft werden. Da dieses Material so nicht im Handel erhältlich war, wurde es selbst aus PDMS-Schläuchen, wie sie in der Medizintechnik Verwendung finden, hergestellt. Das Material des verwendeten Schlauches (Silastic[®], Dow Corning Cooperation) ist aus reinem Polydimethylsiloxan, ohne weitere Additive oder Weichmacher, und somit hervorragend zur Füllung der PTV-Liner geeignet. Da es bei -73°C versprödet [116], ist es einfacher das Schlauchmaterial unter Kühlung mit flüssigen Stickstoff zu mörsern, als es z.B. mit einer Schere zu zerkleinern. Das Ausgangsmaterial war ein Schlauch in den Dimensionen 0,30 mm ID x 0,63 mm AD. Durch Mörsern ließen sich Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 0,6 mm erhalten. Es ließ sich allerdings keine gleichmäßige Körnung erzielen. Auch ein nachträgliches Sieben war nicht möglich, da das Material nicht rieselt, sondern schnell verklumpt. Wie sehr sich diese inhomogene Größenverteilung auf z.B. die Reproduzierbarkeit auswirkt, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht (s. Kapitel 9.3.3).

Die Abbildung 12 zeigt links ein Photo des ursprünglichen Schlauchs und des nach dem Mörsern erhaltenen gekörnten PDMS-Materials. Auf der rechten Seite ist zudem ein fertig gefüllter Liner mit montierter Dichtung zu sehen.



Abbildung 12: Links: Photo des Medizin-Schlauchs und des gekörnten PDMS-Materials nach Mörsern des Schlauchs; Rechts: fertig gefüllter Liner

Zum Befüllen des Liners wurden zunächst aus dem ungemörserten Schlauch kleine Schlaufen gefertigt, die das PDMS-Bett im Liner halten sollen. Schlaufen aus PDMS-Schlauch sind hier besser geeignet als die sonst für z.B. Adsorbensfüllungen genutzte Glaswolle, da mit der Glaswolle wieder aktive Oberflächen ins System eingebracht werden. Die Liner des in dieser Arbeit verwendeten PTV-Injektors (KAS 4, GERSTEL GmbH & Co.KG, Mülheim a.d.R.) haben einen Innendurchmesser von 1,95 mm. Es ist also nicht einfach, das PDMS-Material in einer gleichmäßigen Packung in den Liner einzufüllen. Als geeignete Technik erwies sich, es mit Aceton einzuschlämmen. Andere Lösungsmittel sind weniger geeignet. In unpolaren Lösungsmitteln quillt PDMS stark und von polaren Lösungsmitteln wird es nicht benetzt. Letztendlich wurde Aceton auch zur ersten Reinigung der PDMS-Liner eingesetzt. Vor einer ersten Verwendung mussten die Liner dann noch bei ca. 250°C im Inertgasstrom ausgeheizt werden. Die so hergestellten Liner hatten eine PDMS-Füllung von 20 mg (inkl. PDMS-Schlaufen), wobei die Bettlänge ca. 15 mm betrug.

Vor Befüllen der Liner musste die Glasoberfläche noch deaktiviert werden. Hierzu wurden die Liner zuerst mit 34,5 %iger HNO_3 ($\frac{1}{2}$ konz.) für 1 h bei 100°C behandelt. Dieser Schritt

dient dazu, Metalle bzw. Metalloxide von der Oberfläche zu lösen und die freien Si-OH Gruppen zu protonieren. Nach Spülen mit destilliertem Wasser wurde in einem zweiten Schritt je 100 μL Hexamethyldisilazan zusammen mit einem Liner in ein fest verschließbares Gefäß gegeben und 2 h bei 100°C gehalten. Dieser Schritt führt zur Silanisierung der freien Si-OH Gruppen. Anschließend wurden die Liner mit Toluol und Methanol gespült.

Die Verweilzeit der Analyten im Liner hatte sich neben der Temperatur und der Inertheit als dritter wichtiger Parameter ergeben, der die thermische Zersetzung der N-Methylcarbamate maßgeblich beeinflusst. In der folgenden Abbildung 13 wird der Effekt verdeutlicht. Bei den beiden gezeigten Chromatogrammen handelt es sich jeweils um 2 μL Flüssiginjektionen in die neuen PDMS-Liner. Die Detektion erfolgte mittels FID, die Konzentration der einzelnen Substanzen betrug 100 ng/ μL in Aceton. Während der Injektion wurde der Injektor auf 60°C gehalten und danach zur Überführung der Analyten auf die Säule mit 5°C/sec auf 230°C aufgeheizt. Gleichzeitig wurde der Druck im Injektor während der Probenüberführung im ersten Fall auf 100 kPa und im zweiten Fall auf 200 kPa gesetzt. Des Weiteren herrschte beim 200 kPa Injection Pulse ein Splitverhältnis von 1:1. Die genauen chromatographischen Bedingungen sind in der Abbildungsbeschreibung aufgeführt.

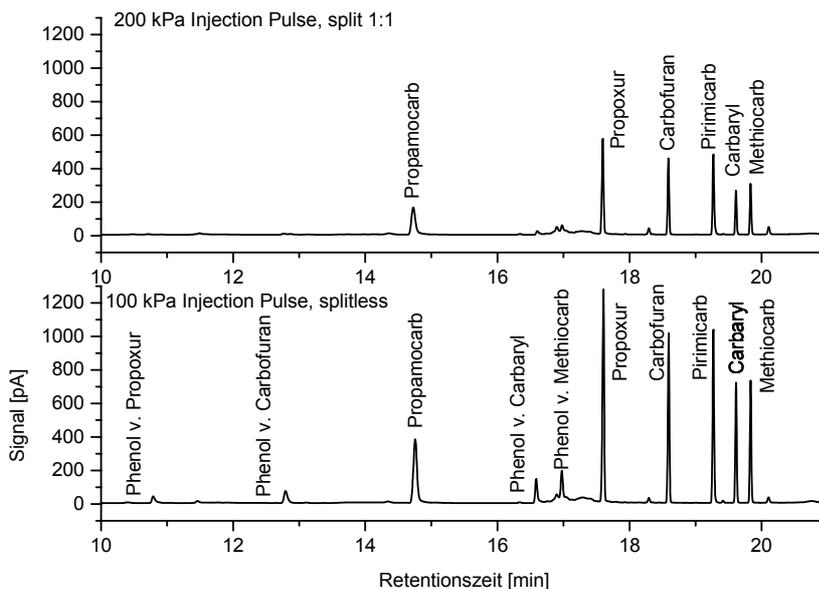


Abbildung 13: Auswirkung des Injection Pulse bzw. der Verweilzeit auf die thermische Zersetzung der Carbamate, Detektion hier mittels FID

Wichtige Chromatographische Bedingungen zu Abbildung 13:

Säule	HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 µm Film), Vorsäule 1 m desaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 7,1 mL/min constant flow (50 cm/sec) Temp.: 55°C (3 min), 10°C/min auf 140°C (3 min), 20°C/min auf 250°C (8 min)
Injection Pulse Splitless	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), desaktivierter Liner mit 20 mg PDMS Temp.: 60°C (0 min), 12°C/sec auf 100°C (0 min), 5°C/sec auf 230°C (5 min) Injection Pulse 100 (splitless) bzw. 200 kPa (mit 1:1 split) für 1,5 min, dann 1:10 split; Injektionsvolumen 2 µL
Konzentrationen	Carbamate 100 ng/µL

Die Chromatogramme zeigen, dass erstens das Ausmaß der thermischen Zersetzung der Carbamate durch die Verwendung der inerten PDMS-Liner schon deutlich reduziert werden konnte, dass dieser Effekt aber durch einen höheren Injektionsdruck und damit verbunden einen höheren Fluss durch den Liner noch einmal erheblich gesteigert wird. Bei einer Flüssiginjektion in einen mit Glaswolle gefüllten PTV-Liner zersetzten sich z.B. von Carbaryl und Methiocarb noch ca. 50 % der aufgebrauchten Analytmenge. Im Gegensatz hierzu sind bei Verwendung der PDMS-Liner in Verbindung mit dem 200 kPa Injection Pulse nur noch sehr kleine Peaks der Zersetzungsprodukte zu erkennen. Der Trägergasfluss ist hier im Gegensatz zu sonst üblichen Flüssen sehr stark erhöht. In Tabelle 4 sind einige Beispielwerte für Vorsäulendrucke und korrespondierende Säulenflüsse für die hier verwendete 30 m x 0,53 mm ID Trennsäule zusammengestellt.

Tabelle 4: Vorsäulendrucke und korrespondierende Trägergasflüsse sowie mittlere Lineargeschwindigkeit und Injektordurchfluss (für Helium, 55°C Ofentemperatur, Säulendimensionen 30 m x 0,53 mm ID, Umgebungsdruck 101,325 kPa)

Säulenvordruck	Korrespondierender Trägergasfluss	Mittlere Lineargeschwindigkeit des Trägergases	Durchfluss Injektor (60°C Injektortemp. im splitless Modus)
15 kPa	2,7 mL/min	20,9 cm/sec	2,9 mL/min
30 kPa	5,8 mL/min	41,6 cm/sec	5,4 mL/min
100 kPa	25,1 mL/min	134,4 cm/sec	15,4 mL/min
200 kPa	66,7 mL/min	257,4 cm/sec	27,4 mL/min

Der Säulenvordruck baut sich natürlich über die Länge der Säule ab, der angegebene Trägergasfluss über die Trennsäule wird aber immer am Säulenausgang gemessen. Dementsprechend kann für die Lineargeschwindigkeit nur ein mittlerer Wert angegeben werden. Für den Transfer der Analyten aus dem Injektor auf die Säule ist nur die Gasgeschwindigkeit im Injektor entscheidend. Diese muss gegenüber dem Trägergasfluss der Trennsäule um den Vorsäulendruck und die Injektortemperatur korrigiert werden.

Üblicherweise ist für eine solche Säule ein Trägergasfluss von 2,5 – 5,5 mL/min für die chromatographische Trennung optimal. Dieses folgt direkt aus der van-Deemter Gleichung, in der die Höhe eines theoretischen Bodens in Abhängigkeit von der Lineargeschwindigkeit des Trägergases bestimmt wird. Hier sei auf übliche Lehrbücher der Analytischen Chemie

verwiesen (z.B. [58]). Für den täglichen Laboralltag lassen sich die Werte mit Hilfe von kommerzieller Software ermitteln, z.B. FlowCalc (Agilent Technologies, Waldbronn), die auch für die Berechnung der Werte in Tabelle 4 genutzt wurde. Die gegenüber dem Optimum stark erhöhten Trägergasflüsse während des Injection Pulse bringen natürlich auch Probleme mit sich. So ist es zum Beispiel nicht möglich, bei diesen hohen Flüssen einen MSD als Detektor zu betreiben, da die Förderraten der Vorpumpen nicht ausreichen, um das Vakuum aufrechtzuerhalten. Selbst der an sich sehr robuste FID bereitet Probleme, da ein so hoher Säulenfluss von über 20 mL/min die Flamme ausbläst. Dies liegt daran, dass bei modernen GCs die Düsen der FIDs auf Kapillarsäulen und deren geringen Säulenflüsse optimiert sind. Der NPD bereitet, obwohl er als empfindlicher bzw. anfälliger Detektor gilt, erstaunlicherweise keine Probleme. Zwar fällt die Basislinie infolge der Kühlung der NPD-Perle durch den hohen Fluss (s. Kapitel 7) stark ab, aber sobald der Säulenfluss wieder auf die üblichen Werte herabgesetzt wird, erholt sich das Detektorsignal des NPD wieder. Allerdings bereiten die hohen Flüsse während des Injection Pulse auch chromatographische Probleme. Um eine genügend hohe chromatographische Auflösung zu erzielen, sind scharfe Peaks, also scharfe Anfangsbanden, zwingend erforderlich. Die Analyten, die aus dem Injektor mit dem Trägergas auf die Säule gelangen, müssen also am Anfang der Säule durch die Retentionskraft der stationären Phase und eine genügend herabgesetzte Ofentemperatur wieder fokussiert werden. Dieser Effekt ist um so geringer, je höher der Fluss ist. Bei der weiteren Methodenoptimierung wird es somit zwangsläufig auf einen Kompromiss zwischen einer noch hinreichend guten Fokussierung und einer, zur Unterdrückung der thermischen Zersetzung, möglichst kurzen Verweilzeit der Analyten im Liner, also einem ausreichend hohen Injection Pulse, hinauslaufen.

Vorläufig kann festgestellt werden, dass die Verwendung der neuen PDMS-Liner gaschromatographische Probenüberführungstechniken basierend auf der Large-Volume Injection mit Lösungsmittelausblendung es erstmals erlaubt, N-Methylcarbamate in Luft mit den beschriebenen Ansprüchen z.B. bezgl. des Probenvolumens zu bestimmen. Darüber hinaus sollte es aber auch möglich sein, die PDMS-Liner selber als Anreicherungsmedium für die Luftproben zu benutzen. Während einer Large-Volume Injektion wird das Lösungsmittel langsam verdampft und mit dem Trägergas abgeführt. Die Analyten verbleiben auf der Packung und werden durch eine Injektortemperaturerhöhung auf die Trennsäule überführt. Die Retentionskraft des PDMS sollte es erlauben, die Analyten aus der Luft direkt auf dem PDMS-Material eines ausgebauten Liners anzureichern und den Liner dann in den PTV einzusetzen. An diesem Punkt sind die Verhältnisse ähnlich wie bei der LVI nach der Lösungsmittelausblendung. Die Analyten müssen nur noch durch eine Injektortemperaturerhöhung auf die Trennsäule überführt werden. Man könnte also die PDMS-Liner als Sammelröhrchen und den PTV als Thermodesorptionsinjektor benutzen. Aufgrund der kleinen PDMS-Füllung im Vergleich zu herkömmlichen Thermodesorptions-sammelröhrchen kann sogar auf eine nachfolgende Kryofokussierung verzichtet werden. Die schwerflüchtigen Analyten werden durch „cold trapping“ (s. Kapitel 4) einfach am Säulenanfang fokussiert. PDMS ist durchaus geeignet, schwerflüchtige Analyten aus Luft anzureichern, wie Arbeiten von *Baltussen et al.* zeigen [117] [118] [119] [120]. Sie benutzten Thermodesorptionsröhrchen für einen handelsüblichen Autosampler, die mit 325 mg PDMS gefüllt sind. Der

entscheidende Vorteil von PDMS ist, dass es sich um ein Sorbens handelt, in dem sich die Analyten lösen und es deswegen nicht wie bei Adsorbentien zu einer Konkurrenz um die Adsorptionsplätze kommt. Ein sicheres Sammelvolumen sollte also weitestgehend unabhängig von der Konzentration der zu analysierenden Substanz selbst, aber auch unabhängig von weiteren Substanzen in der Luftprobe sein. Weiterhin vorteilhaft ist, dass die nötigen Temperaturen zur Thermodesorption viel geringer sind, als bei herkömmlichen Adsorbentien, so dass auch schwerflüchtige Analyte zugänglich werden. Der Grund liegt darin, dass zur Thermodesorption von einem Sorbens neben der Verdampfungsenthalpie nur die Solvatationsenthalpie überwunden werden muss, wobei letztere deutlich geringer ist, als die Adsorptionsenthalpie für die meisten Adsorbentien. Bei einem Sammelvolumen von 150 L Luft und mittels eines MSD zur Detektion erreichen sie Nachweisgrenzen von $0,1 \text{ ng/m}^3$. So gelingt es ihnen, Substanzen im Bereich von Octan bis Benz[a]pyrene quantitativ anzureichern und bei milden Bedingungen zu thermodesorbieren.

Auch *Ortner et al.* [121] zeigten, dass PDMS geeignet ist, Analyten im Bereich von Toluol bis Pyren quantitativ aus Luft anzureichern und für die gaschromatographische Analysen zu thermodesorbieren. Sie benutzen hierfür eine Falle aus 8 je 125 mm langen PDMS-Schläuchen (je $0,63 \text{ mm AD} \times 0,3 \text{ mm ID}$), die parallel in ein Glasröhrchen eingelegt sind.

Eine weitere Technik zur Anreicherung organischer Substanzen auf PDMS ist in der Literatur als OTT, Open Tubular Trapping, beschrieben. Hier werden Fused Silica Kapillarsäulen mit PDMS-Filmen bis zu $200 \mu\text{m}$ als Anreicherungsfallen genutzt. Zur Bestimmung erfolgt wiederum eine thermische Desorption der Analyten. Die OTT-Technik ist zur Anreicherung für eine Vielzahl von Substanzen aus gasförmigen Proben eingesetzt worden, darunter Headspace-Analytik von Weinen [122], Emissionen von Pflanzen [123] [124] [125], Pheromone [126] und sonstige Umweltluftproben [127] [128].

Ein erstes Fazit darf lauten, nach diesen ersten einführenden Versuchen stehen drei Probenüberführungstechniken für die Gaschromatographie zur Bestimmung der N-Methylcarbamate zur Verfügung. Abbildung 14 zeigt alle Techniken im Vergleich:

- eine klassische $2 \mu\text{L}$ On-Column Flüssiginjektion,
- eine $200 \mu\text{L}$ Large-Volume Injektion auf einen PDMS-Liner und
- eine Thermodesorptionsaufgabe von den PDMS-Linern.

Für die Thermodesorptionsaufgabe wurde der ausgebaute Liner zuerst außerhalb des Injektors mit einer Analytlösung in Aceton beaufschlagt und das Lösungsmittel mittels Durchsaugen von Luft entfernt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde hier jeweils für jede Probenüberführungstechnik die aufgegebene Menge an Analyt so gewählt, dass rein rechnerisch jeweils 100 ng Analyt auf die Trennsäule und somit bis zum Detektor gelangen sollten. Um auch eventuelle Zersetzungsprodukte detektieren zu können, wurde auch hier mit einem FID gearbeitet.

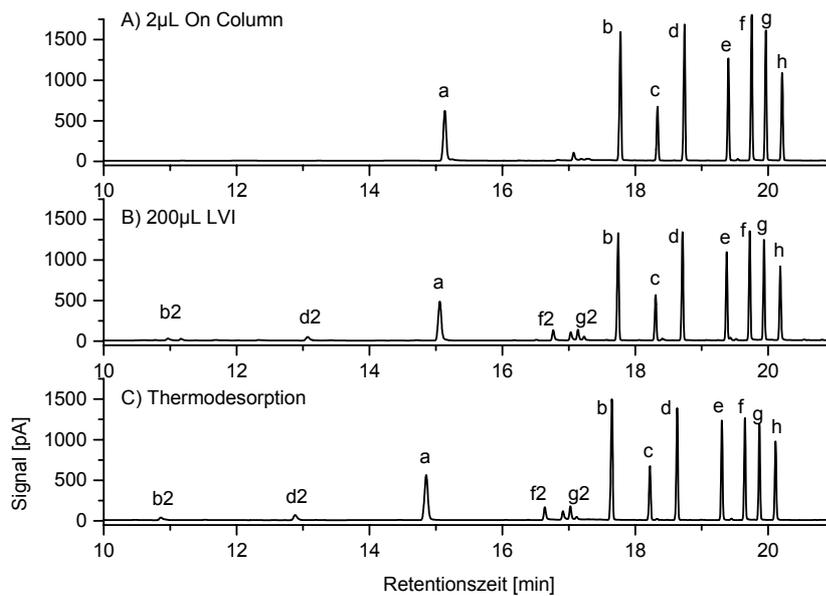


Abbildung 14: Vergleich einer A) 2 µL On-Column Injektion; B) 200 µL Large-Volume Injektion auf einen PDMS-Liner (100 kPa Druckstoßinjektion, 50 µL Injektionsgeschwindigkeit); C) Thermodesorptionsaufgabe von einem PDMS-Liner (100 kPa Druckstoßaufgabe); die aufgegebenen Menge an Analyt betrug jeweils 100 ng absolut; a Propamocarb, b Propoxur mit b2 phenol. Zersetzungsprodukt, c Sulfotep, d Carbofuran mit d2 phenol. Zersetzungsprodukt, e Pirimicarb, f Carbaryl mit f2 phenol. Zersetzungsprodukt, g Methiocarb mit g2 phenol. Zersetzungsprodukt, h Parathion-Ethyl

Wichtige Chromatographische Bedingungen zu Abbildung 14:

Säule	HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 µm Film), Vorsäule 1 m desaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 7,1 mL/min constant flow (50 cm/sec) Temp.: 55°C (3 min), 10°C/min auf 140°C (3 min), 20°C/min auf 250°C (8 min)
On-Column	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), On-Column Einsatz, 2 µL Injektionsvolumen Temp.: 55°C (0 min), 0,5°C/sec auf 140°C (3 min), 12°C/sec auf 250°C (5 min)
LVI Injektion (Pulsed splitless)	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), desaktivierter Liner mit 20 mg PDMS Temp.: 60°C (1,25 min), 12°C/sec auf 100°C (0 min), 5°C/sec auf 230°C (5 min) Injektionsvolumen 200 µL mit 50 µL/min, Solvent vent 100 mL/min Injection Pulse 100 kPa (nach 1 min)
Thermodesorption (Pulsed Splitless)	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), desaktivierter Liner mit 20 mg PDMS Temp.: 60°C (0 min), 12°C/sec auf 100°C (0 min), 5°C/sec auf 230°C (5 min) Injection Pulse 100 kPa für 1,5 min, dann 1:10 split; Injektionsvolumen 2 µL

Der Vergleich zeigt, dass es gelungen ist, Ansätze für drei verschiedene Probenüberführungstechniken zu entwickeln, die erstens untereinander vergleichbare Chromatogramme liefern und zweitens auch weitestgehend den beschriebenen Ansprüchen genügen. Die aus allen drei Probenüberführungstechniken resultierenden Peakflächen sind vergleichbar und auch die Peakformen sind exzellent. Bei der Thermodesorptionsaufgabe und bei der Large-Volume Injektion lässt sich die thermische Zersetzung zwar nicht vollständig unterdrücken, aber doch auf ein nicht weiter störendes Maß beschränken. Dazu

muss auch erwähnt werden, dass die eingestellten Parameter, also z.B. die Injektionsgeschwindigkeit bei der LVI und der Vorsäulendruck bei der Druckstoßinjektion, mehr oder weniger willkürlich gewählt waren. Die weitere Methodenentwicklung muss neben üblichen Methodenparametern, wie Wiederfindungsraten und Bestimmung des Arbeitsbereiches, eine Optimierung der Probenüberführung bzgl. einer weitestgehenden Unterdrückung der Zersetzung der N-Methylcarbamate beinhalten.

6.3 Strategie der weiteren Methodenentwicklung

Aufbauend auf den jetzt zur Verfügung stehenden Probenüberführungstechniken kann jetzt die Entwicklung von Methoden für die Bestimmung von N-Methylcarbamaten und den beiden Organophosphorpestiziden in Gewächshausluft, also aller Schritte von der Probenahme über die evtl. nötige Probenaufbereitung bis zur gaschromatographischen Analyse, erfolgen. Die Abbildung 15 gibt einen Überblick über den geplanten Aufbau der im Weiteren zu entwickelnden Methoden.

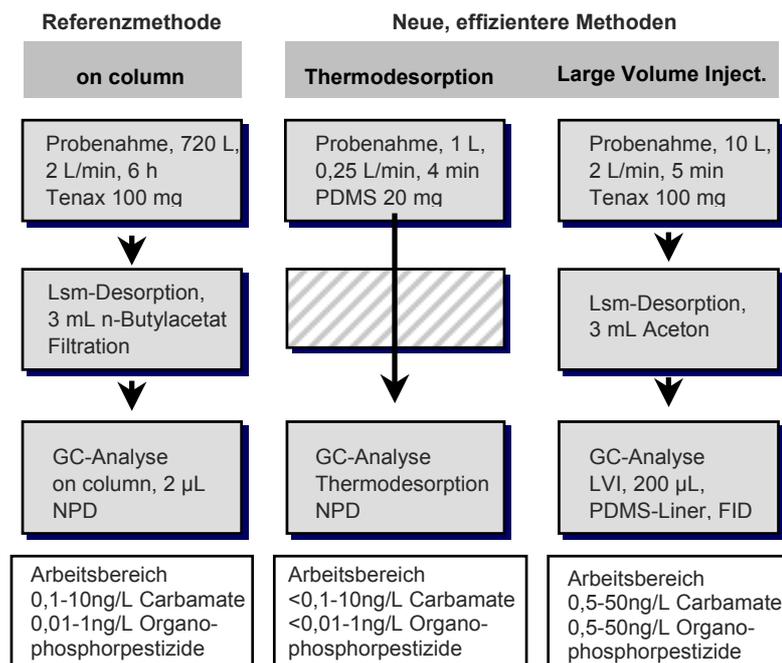


Abbildung 15: Überblick der zu entwickelnden Methoden zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten und zweier Organophosphorpestizide in Gewächshausluft zur Abschätzung der Gesundheitsgefährdung bei nach Pestizideinsatz erfolgenden Kulturarbeiten

Zunächst muss eine Referenzmethode basierend auf Verfahren, wie sie auch bei den Herstellerfirmen zur Bestimmung schwerflüchtiger Pestizide in Luft zur Anwendung kommen (s. Kapitel 8), etabliert werden. Basis ist hier die Anreicherung auf Tenax[®] mit nachfolgender Lösungsmittelanalyse und GC-Bestimmung. Aufgrund der Thermolabilität der

N-Methylcarbamate wird die 2 µL On-Column Injektion als Probenüberführungstechnik für die GC herangezogen. Hier ist zwar ein für die geplante Anwendung unpraktikabel großes Probenahmevolumen von 720 L nötig, trotzdem ist es wichtig, eine Vergleichsmethode zur Verfügung zu haben, an dem sich die neu zu entwickelnden Methoden messen lassen müssen. Die Detektion wird mit einem NPD erfolgen. Der Arbeitsbereich, also der bestimmbare Luftkonzentrationsbereich, ergibt sich so rein rechnerisch zu 0,1 – 10 ng/L für die N-Methylcarbamate und aufgrund der höheren Nachweisstärke des NPD für phosphorhaltige Substanzen zu 0,01 – 1 ng/L für die Organophosphorpestizide.

Die vielversprechendste, neuartige Methode wird die Thermodesorption der Pestizide nach Anreicherung auf 20 mg PDMS-Linern sein. Mit einem Probenahmevolumen von nur 1 L und der Detektion mittels eines NPD sollte auch hier ein Arbeitsbereich von < 0,1 – 10 ng/L für die N-Methylcarbamate und < 0,01 – 1 ng/L für die Organophosphorpestizide erreichbar sein. Kritisch bei diesen Verfahren ist, ob eine Anreicherung der Pestizide auf einem nur 20 mg großen Sorbensbett ohne Durchbrüche erfolgreich durchzuführen ist. *Baltussen et al.* [117] haben für ihre Anwendungen von PDMS als Anreicherungsmedium die 10-fache Menge an PDMS eingesetzt, wobei sie allerdings nicht mit thermisch labilen Analyten arbeiteten. Vielversprechend ist diese Technik, da die Verwendung einer üblichen, stationären GC-Phase als Anreicherungsmedium es erlauben sollte, das Durchbruchverhalten aus der chromatographischen Theorie abzuleiten und somit im Vorfeld Probenahmekampagnen genau planen zu können. Des Weiteren kann bei Screening-Untersuchungen nach erfolgter Identifizierung aller gefundenen Substanzen abgeschätzt werden, ob Durchbrüche einzelner Komponenten wahrscheinlich waren, was sogar im Nachhinein semi-quantitative Aussagen erlauben würde. Die Untersuchung der Grenzen und Möglichkeiten der Probenahme auf PDMS-Packungen und hier insbesondere des Durchbruchverhaltens bei verschiedenen Umgebungstemperaturen bzw. dessen Vorhersagbarkeit ist natürlich eine der Hauptaufgaben der weiteren Methodenentwicklung. An dieser Stelle ist erwähnenswert, dass diese Thermodesorptionsmethode aus technischer Sicht einfach auf portable Online-Gaschromatographen übertragen werden können, wie schon in Kapitel 4.3 ausgeführt. Dies stellt den besonderen Reiz für die weitere Methodenentwicklung dar.

Da die Entwicklung einer Methode, basierend auf der Thermodesorption von 20 mg PDMS-Linern, durchaus die Gefahr des Scheiterns birgt, soll auch eine weitere Methode auf Grundlage der Anreicherung auf Tenax[®], nachfolgender Lösungsmitteldesorption und gaschromatographischer Analyse mittels Large-Volume Injektion auf PDMS-Liner weiterverfolgt werden. Das Elegante hieran ist, dass die sichere Probenahme vom Referenzverfahren übernommen werden kann. Aufgrund der Large-Volume-Injektion ist es allerdings möglich, das notwendige Probevolumen auf 10 L zu begrenzen. Hier soll die Detektion mittels eines ganz normalen FID erfolgen, hauptsächlich, um auch ein Verfahren mit einem unselektiven Detektor zur Verfügung zu stellen. Somit ergibt sich hier aufgrund der Nachweisgrenzen vom FID (ca. 0,5 ng organischer Substanz absolut) rein rechnerisch ein Arbeitsbereich von ca. 0,5 – 50 ng/L sowohl für die N-Methylcarbamate, als auch für die Organophosphorpestizide.

Für die Entwicklung der Methoden müssen viele einzelne Schritte überprüft werden, auch im Hinblick auf eine Abschätzung der Robustheit der Methoden bezüglich kritischer Parameter. Die Tabelle 5 soll hier einen ersten Überblick vermitteln, welche Parameter und Schritte der drei Methoden im weiteren Verlauf der Arbeit überprüft bzw. optimiert wurden. Eine detailliertere Diskussion erfolgt in den entsprechenden Kapiteln.

Tabelle 5: Kritische und zu optimierende Parameter der zu entwickelnden Methoden zur Bestimmung von N-Methylcarbamaten und zweier Organophosphorpestizide in Gewächshausluft

A) Referenzmethode

Anreicherung auf Tenax[®], Lsm.-desorption, On-Column GC-Analyse

Parameter / Kenndaten	Auswirkung
Grundkalibration	- Nachweis- u. Bestimmungsgrenze; Arbeitsbereich für Kalibration über internen u. externen Standard
Wiederfindung	- grundsätzliche Verfahrenskennndaten
Lagerstabilität beaufschlagter Sammelröhrchen	- Wichtiger Parameter für alltägliche Anwendung; kritischer Parameter für Verfahrensrobustheit

B) Thermodesorptionsmethode

Anreicherung auf 20 mg PDMS, Thermodesorption

Parameter / Kenndaten	Auswirkung
Durchbruchvolumen f. verschied. Umgebungstemp.	- Sicheres Sammelvolumen; kritischer Parameter für Verfahrensrobustheit
Vorhersagbarkeit des Durchbruchvolumen	- Erhöhte Flexibilität der Verfahrens, Sichere Beherrschung des Verfahrens
Desorptionsdruck, -temp. und Ofenstarttemp.	- Sichere Beherrschung bzw. Robustheit der GC-Methode
Kalibrierbarkeit über Flüssiginjektionen	- Wichtige Voraussetzung für einfache alltägliche Anwendung
Grundkalibration	- Nachweis- u. Bestimmungsgrenze; Arbeitsbereich für Kalibration über internen u. externen Standard
Wiederfindung	- grundsätzliche Verfahrenskennndaten
Lagerstabilität beaufschlagter Sammelröhrchen	- Wichtiger Parameter für alltägliche Anwendung; kritischer Parameter für Verfahrensrobustheit

C) LVI mit Lösungsmittelausblendung

Anreicherung auf Tenax[®], Lsm.-Desorption, LVI auf PDMS-Liner

Parameter / Kenndaten	Auswirkung
Reinheit des Tenax [®]	- Störungsarme Chromatographie, kritischer Parameter für Verfahrensrobustheit
Ofenstarttemperatur	- Fokussierung der Analyten mit Lösungsmittelleffekt
Injektionsparameter – a) Injektionsgeschwindigkeit	- Effiziente Lsm.-Ausblendung ohne Analytverlust, kritischer Parameter für Verfahrensrobustheit
Theoretische Vorhersage der Injektionsgeschwindigkeit	- Erhöhte Flexibilität des Verfahrens, Sichere Beherrschung der Technik
Injektionsparameter – b) Injektionsvolumen	Unabhängigkeit d. Effizienz der Lsm.-Ausblendung vom absoluten Volumen – Beherrschung der Technik
Grundkalibration	- Nachweis- u. Bestimmungsgrenze; Arbeitsbereich für Kalibration über internen u. externen Standard
Wiederfindung	- grundsätzliche Verfahrenskenndaten

7 Exkurs: Arbeiten mit dem NPD

Der Betrieb eines Stickstoff-Phosphor-Detektors (engl. Nitrogen-Phosphorus-Detector, NPD) ist aufgrund des Detektionsprinzips gewöhnungsbedürftig. Die beachtenswerten Punkte sollen deswegen in diesem eigenständigen Kapitel betrachtet werden, insbesondere da sich hieraus auch Konsequenzen für die Methodenentwicklung ergeben.

7.1 Funktionsprinzip und beachtenswerte Punkte

Der NPD, oder auch oft TID (Thermionischer Detektor) genannt, ist sehr selektiv und nachweisstark bezüglich organischer Verbindungen, welche die Heteroatome Stickstoff und Phosphor enthalten. In Aufbau und Funktion ähnelt der NPD einem Flammenionisationsdetektor (FID). Das Säuleneluat wird mit Wasserstoff und Sauerstoff (bzw. synthetischer Luft) vermischt und über eine elektrisch beheizte, rubidiumhaltige Keramikperle geleitet. Die Oberfläche der Keramikperle soll 600 - 800°C aufweisen, so dass gerade ein Plasma entsteht. Der Wasserstofffluss muss dabei so klein gehalten werden, dass keine eigenständige Flamme wie beim FID unterhalten werden kann. Aufgrund der fehlenden Flamme werden im Gegensatz zum FID Kohlenwasserstoff-Verbindungen nicht ionisiert. An der Perlenoberfläche, die gegenüber einer Sammelelektrode auf ca. 180 V gehalten wird, werden allerdings Stickstoff- und Phosphorverbindungen ionisiert, welche dann an der Sammelelektrode entladen werden. Der so entstehende Ionenstrom ist proportional zum Gehalt des Gasstroms an stickstoff- und phosphorhaltigen Ionen und ist somit zur Bestimmung entsprechender Substanzen geeignet.

Die Empfindlichkeit eines NPD bezüglich organischer Substanzen, die ein Stickstoffatom enthalten, ist gegenüber reinen Kohlenwasserstoffverbindungen bezogen auf je ein Atom $10^3 - 10^4$ mal höher. Im Vergleich zu einem FID ist der NPD ca. 50 mal empfindlicher für organische Substanzen, die ein Stickstoffatom enthalten. Beim Vergleich von organischen Verbindungen, die ein Phosphoratom enthalten, zu Substanzen mit einem Stickstoffatom, zeigt der NPD noch einmal eine 10-fach höhere Nachweisstärke [129]. Die Selektivität und Nachweisstärke macht den NPD gerade für die Bestimmung von phosphor- und stickstoffhaltigen Pestiziden zu einem geeigneten Detektor, insbesondere da er im Vergleich zu einem massenselektiven Detektor mit ähnlicher Nachweisstärke um eine Größenordnung preiswerter ist.

Ein Nachteil des NPD ist, dass Peaks phosphorhaltiger Verbindungen ein starkes Tailing aufweisen. Dieses Tailing beruht nicht auf chromatographischen Parametern wie z.B. unsachgemäße Injektionstechniken oder zu geringe Make-up-Gasflüsse durch die Detektorkammer, sondern durch die Bildung der entsprechenden Ionen auf der Keramikoberfläche. Der genaue Mechanismus hierzu ist noch nicht aufgeklärt [130]. Ein solches Peak-Tailing ist für die chromatographische Trennung hinderlich, da die Basis solcher Peaks gerade bei höheren Substanzmengen sehr breit werden kann und damit die Auflösung der Chromatographie dramatisch abnimmt. Im schlimmsten Fall eluieren die nachfolgenden Peaks in der tailenden Flanke des vorherigen Peaks, wodurch eine

Integration der Peaks und damit eine quantitative Auswertung sehr erschwert wird. Für die Methodenentwicklung im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb Substanzmischungen angesetzt, bei denen die Konzentrationen der phosphorhaltigen Pestizide gegenüber den stickstoffhaltigen Pestiziden ca. um den Faktor 5 geringer war. Inzwischen sind auch NPD-Keramiken erhältlich, die ein geringeres Tailing für phosphorhaltige Substanzen aufweisen [131].

Ein weiterer, gravierender Nachteil des NPD ist, dass der Umgang einige Erfahrung voraussetzt und trotzdem nur ein bedingt stabiler Betrieb möglich ist. In dem Benutzerhandbuch des Vorgängermodells (GC 5890, Hewlett-Packard, Waldbronn) des in dieser Arbeit verwendeten GC 6890 (Agilent Technologies, Waldbronn) wurde der Umgang mit dem NPD durch „more mysticism than science“ charakterisiert. Eine ähnlich Beschreibung fehlt leider in den aktuellen Handbüchern wie auch in den Verkaufsbroschüren. Es gibt allerdings viele nützliche Hinweise von Seiten der Hersteller [132] [133], wie die Lebensdauer der NPD-Keramik (800 – 1000 Betriebsstunden) verlängert und auch die Stabilität des Detektorresponses erhöht werden kann. Die Notwendigkeit für solche Hinweise zeigt aber auch, dass genau dies kritisch für den Betrieb eines NPD ist. Teilweise sind die Hinweise auch widersprüchlich. So wird zum Beispiel in der ersten Quelle empfohlen die Wasserstoffzufuhr während der Elution des Lösungsmittels abzustellen, um die Lebensdauer der Keramik zu erhöhen. In der zweiten Quelle wird ein solches Vorgehen als nutzlos dargestellt und stattdessen empfohlen, die Keramikheizung auszustellen. Gewöhnungsbedürftig beim Betrieb des NPD ist insbesondere die Abhängigkeit des Grundsignals und auch des Signal/Rausch-Verhältnisses von der Keramikheizung. Grundsätzlich gilt, je höher die Keramiktemperatur, desto höher ist das Grundsignal und auch das Signal eines Substanzpeaks. Allerdings wird auch das Rauschen erhöht, so dass das Signal/Rausch-Verhältnis nicht verbessert werden kann. Am Ende der Lebensdauer einer NPD-Keramik kann allerdings eine deutliche Erhöhung des Keramikheizstroms zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses führen. Während der ersten 200 - 300 Betriebsstunden fällt das Grundsignal bei gleicher Heizungsspannung kontinuierlich ab. Aus diesem Grund muss die Heizungsspannung täglich neu und vor allen Dingen manuell eingeregelt werden, so dass ein konstantes Grundsignal erhalten wird. Dieses Vorgehen erfordert einige Übung. Insbesondere bei längeren Messreihen während eines Tages fällt das Grundsignal deutlich ab und es ist nicht immer offensichtlich, ob auch das Signal/Rauschverhältnis betroffen ist. Für quantitative Experimente muss also zwingend täglich kalibriert werden und es ist des weiteren sinnvoll, bei jeder Injektion einen internen Standard mitlaufen zu lassen, nicht um Injektionsfehler auszugleichen, sondern um den Detektorresponse zu überwachen. Die Notwendigkeit zur täglichen Kalibration aufgrund des instabilen Detektorresponses eines NPD findet sich daher auch in Normen und offiziellen Arbeitsvorschriften wieder [134].

In der Abbildung 16 ist ein Beispiel aufgeführt, wie sich der Detektorresponse schon während einer Sequenz verändern kann. Aufgeführt sind die Peakflächenverläufe von zwei Substanzen, 2,4-Dinitrotoluen und 4-Nitrobenzylbromid, während einer Kalibrationssequenz. Die beiden Substanzen waren als interne Standards (s. u.) in jeweils gleicher Konzentration den Kalibrationsproben zugemischt worden. Trotzdem sieht man sehr deutlich, dass die Peakflächen abnehmen, also der Detektorresponse des NPD während der Sequenz langsam

fällt. Mit jeder Kalibrationsprobe wurden 3 Injektionen durchgeführt. Hieraus ergibt sich, dass der Detektorresponse innerhalb von 24 Injektionen bzw. ca. 12 h um ca. 10 % abgenommen hat. Eine solche Drift würde auch eine tägliche Neukalibration nicht erfassen. Hierzu muss ein interner Standard bei jeder Injektion mit ausgewertet werden. Die in dieser Kalibrationsreihe verwendete NPD-Perle war allerdings noch sehr neu. Es lassen sich ebenso Beispiele für Keramiken finden, bei denen nach einigen hundert Betriebsstunden der Detektorresponse zumindest während eines Tages konstant blieb. Durch das täglich neue, manuelle Einjustieren des Perlenheizstroms ist es allerdings fast nie möglich, direkt die Peakflächen zweier Versuchsreihen von verschiedenen Tagen miteinander zu vergleichen.

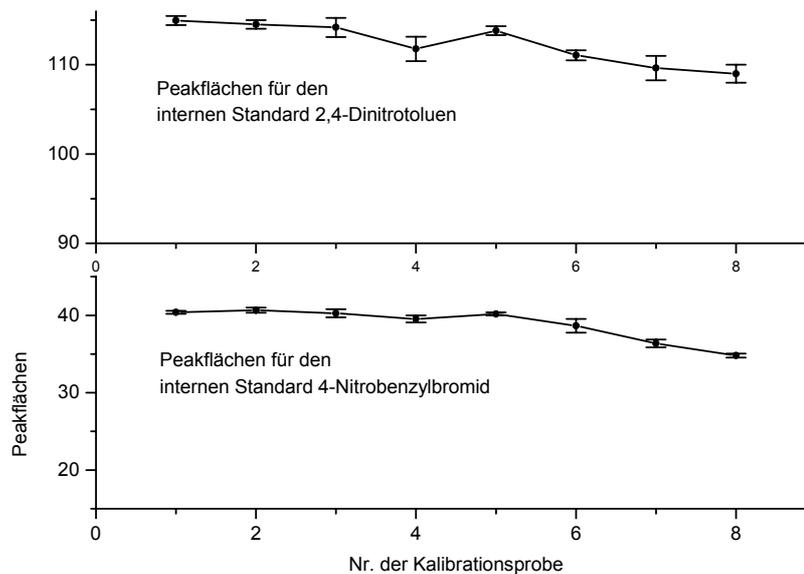


Abbildung 16: Schwankung des NPD-Detektorresponses während einer Kalibrationssequenz bei Verwendung einer relativ neuen NPD-Keramik; dargestellt sind die beiden internen Standards 2,4-Dinitrotoluen und 4-Nitrobenzylbromid; es wurden jeweils 1 μL mittels eines Autosamplers on-column injiziert; jeder Standard enthielt ca. 15 $\text{ng}/\mu\text{l}$ jeder Substanz, gelöst in *n*-Butylacetat; aus jedem Vial wurden 3 Injektionen durchgeführt, die dargestellten Fehlerbalken entsprechen dem Schätzwert der Standardabweichung

Neben den hier aufgeführten prinzipiellen Nachteilen eines NPD zeigte das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell für den Agilent 6890 GC (Agilent Technologies, Waldbronn) noch ganz eigene Schwierigkeiten. Zu Beginn der Arbeiten war es unmöglich, ein stabiles Detektorsignal zu erzeugen. Dies war durch die Natur der NPD-Keramik bedingt, aber auch durch ständige Probleme mit der elektrischen Isolation der Sammelelektrode. Aufgrund eines hilfreichen Hinweises des zuständigen Serviceingenieurs wurde die Original-Keramik durch eine Keramik der Fa. Blos Analystechnik aus München ersetzt. Diese war deutlich stabiler und ergab sowohl für phosphorhaltige, als auch für stickstoffhaltige Substanzen geringere Peakflächen. Demzufolge wurden bei allen Arbeiten, für die ein NPD nötig war, der NPD mit der Keramik der Firma Blos Analystechnik betrieben.

7.2 Auswahl interner Standards

Für die Auswahl geeigneter interner Standards lassen sich folgende Kriterien anlegen [58] [135]:

- nicht vorhanden in der Probe,
- zu den Analyten vergleichbare chemische und physikalische Eigenschaften; für die Gaschromatographie sind insbesondere das Retentionsverhalten und das Detektionsverhalten zu beachten,
- vollständige chromatographische Auflösung.

In Tabelle 6 sind wichtige physikalischen und chemische Eigenschaften wie der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW} -Wert), der Siedepunkt und der Dampfdruck der letztlich ausgewählten internen Standards, sowie zum Vergleich auch die entsprechenden Eigenschaften der einzelnen Modellanalyte aufgeführt.

Tabelle 6: Wichtige physikalische und chemische Eigenschaften zur Auswahl geeigneter interner Standards für die gaschromatographische Analyse der N-Methylcarbamate und der Phosphorsäureester

	K_{OW} -Wert	Smp.	Sdp.	Dampfdruck
Interne Standardsubstanzen				
2,4-Dinitrotoluen	190,5	67-70°C	300°C	14,7 mPa (20°C)
4-Nitrobenzylbromid	501,2*	58°C	255°C	249,3 mPa (25°C)*
Modellanalyte				
Propamocarb	0,00176	45-55°C		799,9 mPa (25°C)
Propoxur	1,38	91,5°C	Zersetz.	1,3 mPa (20°C)
Sulfotep	9800	136-139°C		22,7 mPa (20°C)
Carbofuran	17-26	147-154°C		6,7 mPa (33°C)
Pirimicarb	50,1	90,5°C		0,97 mPa (25°C)
Carbaryl	1,38	142°C		< 5 mPa (25°C)
Methiocarb	381,8	119°C		1,5 mPa (20°C)
Parathion-Ethyl	629,5	6°C	375°C	5 mPa (20°C)

Quellen [22], [27], [28]

*Schätzwert nach EPI Suite® U.S. EPA 2000 [136]

Die beiden Substanzen 4-Nitrobenzylbromid und 2,4-Dinitrotoluen sind üblicherweise nicht in Innenraumlufthproben enthalten. 4-Nitrobenzylbromid ist eine Chemikalie, die ausschließlich in der organisch-chemischen Synthese verwendet wird, ebenso wie 2,4-Dinitrotoluen. Letzteres ist zum Teil auch Schießpulvern zugesetzt und hat damit eine gewisse umweltanalytische Relevanz [26].

Beide Substanzen weisen ein Stickstoffatom auf, allerdings als Nitrogruppe. Sie sind damit zwar mit einem NPD detektierbar, aber der NPD ist für Nitrogruppen [formale

Oxidationszahl (N) = +III] nicht so nachweisstark wie z.B. für die Carbamatfunktion [formale Oxidationszahl (N) = -III]. Aus diesem Grund mussten immer relativ große Menge dieser Substanzen von ca. 15 ng absolut als interner Standard zugesetzt werden. Damit erfüllen beide Substanzen das Kriterium eines zu den Modellanalyten ähnlichen Detektionsverhaltens und darüber hinaus die oftmals formulierte Anforderung, dass interne Standards in hohen Dosen verwendbar sein sollen, um etwaige Dosierungsfehler zu minimieren.

Die Tabelle 6 zeigt, dass die Spanne der Dampfdrücke der verschiedenen Modellanalyte über drei Größenordnungen geht und damit sehr groß ist. Eine einzelne Substanz wird also nie der ideale interne Standard sein können. 4-Nitrobenzylbromid und 2,4-Dinitrotoluen haben Dampfdrücke, die im Rahmen dieser Spanne liegen. Das Retentionsverhalten ist dementsprechend ähnlich zu den Modellanalyten und auch bezüglich der chromatographischen Auflösung eignen sich beide Substanzen als interne Standards, wie Abbildung 17 zeigt.

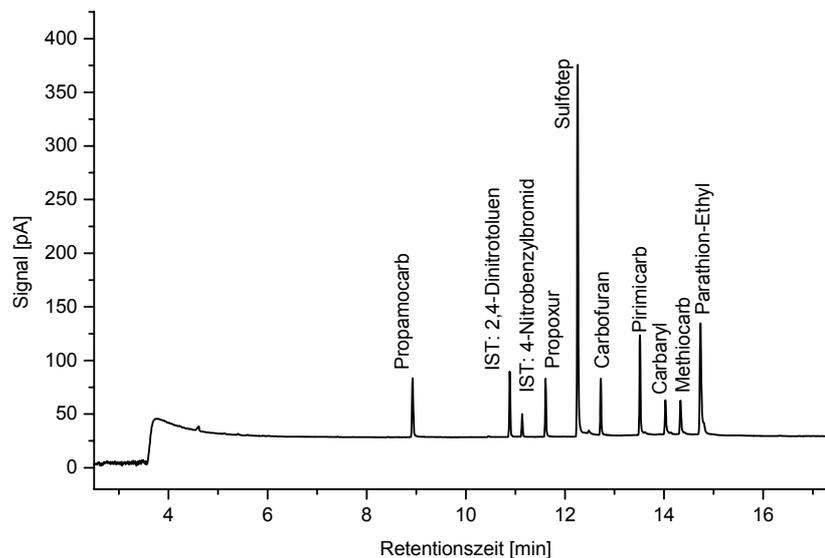


Abbildung 17: Chromatographische Auflösung aller Modellsubstanzen sowie 4-Nitrobenzylbromid und 2,4-Dinitrotoluen, beide Substanzen zeigen ähnliches Retentionsverhalten und eine gute chromatographische Auflösung (Injektion: 2 μ L on-column, ca. 1 ng Carbamate, ca. 0,2 ng Phosphorsäureester, ca. 4 ng interne Standards; Säule: 50 m x 0,32 mm x 0,52 μ m film HP Ultra2, 3,9 mL/min He, 120°C (3 min) mit 10°C/min auf 190°C, dann mit 20°C/min auf 250°C (7 min))

Als Injektionsstandard wurde für den weiteren Verlauf der Arbeit 4-Nitrobenzylbromid ausgewählt. Im Rahmen der Entwicklung der Referenzmethode basierend auf der on-column Injektionstechnik wurden Quantifizierungen auch über den internen Standard 4-Nitrobenzylbromid durchgeführt. Da sich aber zeigte, dass bei stabilem Detektorresponse die Auswertungen über den internen wie externen Standard zu ähnlichen Ergebnissen führen, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Peakflächen des internen

Injektionsstandards nur aufgezeichnet, um die Stabilität des Detektorresponse zu überwachen.

2,4-Dinitrotoluen wurde bei den Methoden, die auf Anreicherung und Flüssigdesorption von Tenax[®] basierten, als Extraktionsstandard vor der eigentlichen Extraktion dem Tenax[®] zugesetzt. Ein solcher Extraktionsstandard darf nicht ohne weiteres zur Quantifizierung herangezogen werden, da die Gefahr besteht, unterschiedliche Wiederfindungsraten für den internen Standard und den Analyten bei der Extraktion als systematischen Fehler einzurechnen, wenn diese unterschiedlichen Wiederfindungsraten nicht explizit bestimmt wurden. Ein solcher Extraktionsstandard kann aber dazu dienen, fehlerhaftes Pipetieren oder andere Volumenfehler, etwa durch Lösungsmittelverdampfung, zu erkennen. Eine Eignung als Extraktionsstandard kann durch Vergleich der K_{OW} -Werte erfolgen. Allerdings zeigt Tabelle 6, dass auch hier die Spanne der K_{OW} -Werte der Modellanalyte zu groß ist, um einen idealen Extraktionsstandard auswählen zu können. Der K_{OW} -Wert für 2,4-Dinitrotoluen liegt im Rahmen dieser Spanne, so dass es wenigstens als geeignet gelten kann.

7.3 Auswirkungen eines instabilen Detektorresponses

Im Folgenden soll betrachtet werden, welche Auswirkungen ein instabiles Detektorverhalten haben kann und inwieweit die Verwendung interner Standards helfen kann, dieses Problem zu beherrschen.

Für die Methodenentwicklung zur Anreicherung der Analyten auf Tenax[®] und der nachfolgenden Lösungsmitteldesorption (s. z.B. Kapitel 8) müssen zur Bestimmung von Wiederfindungsraten die Adsorbensröhrchen mit den Analyten beaufschlagt werden. Hierzu wird ein möglichst geringes Volumen einer Lösung der Analyten mittels einer Spritze auf die Adsorbenschicht dosiert. Hierbei stellte sich heraus, dass die verwendete Spritze bzw. die Handhabung einen deutlichen Einfluss auf die dosierte Menge haben kann. Um einige Spritzen miteinander zu vergleichen, aber auch um Sicherheit in der Handhabung zu gewinnen, wurden für mehrere Spritzen die Wiederfindungsraten gegen eine Dosierung mittels Eppendorfpipetten ermittelt. Diese Versuchsreihen eignen sich zur Betrachtung, wie sich ein schwankender Detektorresponse auf die Auswertung auswirkt, da hier nur mit reinen Standards gearbeitet wurde und somit Matrixeffekte realer Proben oder von Adsorbentien ausgeschlossen werden können. Da hier keine Extraktionen durchgeführt wurden, konnten die Auswertungen ausnahmsweise auch mit dem eigentlich nur als Extraktionsstandard vorgesehenen internen Standard 2,4-Dinitrotoluen durchgeführt werden.

In Tabelle 7 sind die Wiederfindungsraten für zwei verschiedene Spritzen zusammengestellt. Für beide Spritzen wurden die Wiederfindungsraten sowohl über die externe Kalibration, welche mit Eppendorfpipetten angesetzt wurde, als auch über die beiden internen Standards berechnet. Zum Vergleich sind des weiteren die Peakflächen aufgeführt. Auf die Angabe von Fehlern ist aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet worden. Für die Spritze 1 zeigte sich, dass alle drei Auswertungen zu sehr gut vergleichbaren Ergebnissen führen. Anhand der Abbildung 18 ist auch zu erkennen, dass die Peakflächen der internen Standards

während der Kalibration und der Messungen der Wiederfindungsraten gleich sind, der Detektorresponse also nicht schwankte.

Für die Wiederfindungsraten der Spritze 2 zeigt sich ein anderes Bild. Die gaschromatographischen Messungen der Kalibrationslösungen sowie der Lösungen für die Wiederfindungsratenbestimmung für die beiden Spritzen wurden direkt hintereinander in einer Sequenz durchgeführt. Anhand der Abbildung 18 ist zu erkennen, dass der Detektorresponse gegen Ende der Sequenz nicht mehr stabil war. Die Peakflächen der beiden internen Standards bei den Messungen der Wiederfindungsraten für Spritze 2 sind gegenüber den Kalibrationsmessungen ca. 4 % niedriger. Dementsprechend sind die Wiederfindungsraten, welche über die internen Standards berechnet wurden, gegenüber den Wiederfindungsraten, welche über die externe Kalibration berechnet wurden, auch um ca. 4 % höher. Ohne die internen Standards wäre die Schwankung des Detektorresponses nicht aufgefallen und auch eine Verwendung der Spritze 2 wäre fälschlicherweise verworfen worden, da die Wiederfindungsraten, ausgewertet über den externen Standard, eine Minderdosierung von teilweise bis zu 10 % und mehr suggerieren.

Tabelle 7: Wiederfindungsraten zweier Spritzendosierungen von Flüssigstandards gegenüber einer mit Eppendorfpipetten angesetzten externen Kalibration; die Auswertung erfolgte sowohl über die Peakflächen der externen Kalibration als auch über Responsefaktoren bezüglich der beiden internen Standards 4-Nitrobenzylbromid (IST 1) und 2,4-Dinitrotoluen (IST 2)

	Wiederfindung für Spritze 1				Wiederfindung für Spritze 2			
	Area	Externe Kalibration	IST 1	IST 2	Area	Externe Kalibration	IST 1	IST 2
Propamocarb	103,0	87,9%	88,4%	88,8%	108,3	92,4%	97,3%	98,4%
Propoxur	80,9	89,2%	89,8%	90,2%	85,1	93,8%	98,9%	100,1%
Sulfotep	558,4	88,4%	88,9%	89,3%	589,9	93,3%	98,2%	99,4%
Carbofuran	77,0	87,8%	88,3%	88,7%	80,6	91,8%	96,7%	97,8%
Pirimicarb	149,0	89,7%	90,2%	90,7%	154,7	93,1%	98,2%	99,4%
Carbaryl	63,3	83,7%	84,3%	84,6%	65,7	86,6%	91,0%	92,0%
Methiocarb	63,9	84,1%	84,7%	85,0%	65,6	86,3%	90,9%	91,9%
Parathion-Ethyl	254,3	89,8%	90,3%	90,8%	270,7	95,5%	100,5%	101,7%

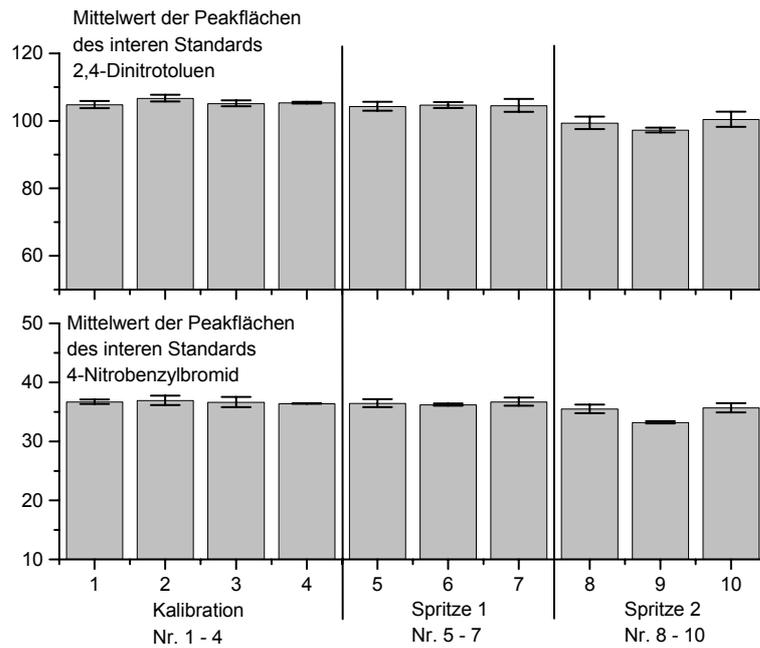


Abbildung 18: Verlauf der Peakflächen der beiden internen Standards über die Sequenz der Wiederfindungsratebestimmung der Spritzendosierung

Abschließend muss die Frage gestellt werden, ob Detektorschwankungen ähnlich wie unreproduzierbare Injektionsvolumina mittels eines internen Standards ausgeglichen werden dürfen? Sind sowohl die Kalibrationsfunktion des internen Standards, als auch die des Analyten linear und gehen beide durch den Ursprung des Koordinatensystemes, so resultiert eine relative Gehaltsänderung auch in der gleichen relativen Peakflächenänderung. Gilt das unabhängig von der „Tagesform“ des Detektors, also auch bei instabilem Detektorresponse, so sollte der Responsefaktor einer Substanz bezogen auf den internen Standard ebenfalls unabhängig von der „Tagesform“ des Detektors sein. In einem solchen Fall sind Schwankungen des Detektorresponse durch die Verwendung eines internen Standards ausgleichbar. Leider lassen sich diese Instabilitäten des Detektorverhaltens nicht reproduzieren und entziehen sich damit einer gezielten Untersuchung. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde mittels des Injektionsstandards 4-Nitrobenzylbromid immer nur überprüft, ob während einer Sequenz Detektorresponseschwankungen, ähnlich wie oben gezeigt, auftreten. Im Zweifel musste dann die Sequenz noch einmal vermessen werden.

Letztlich bleibt festzuhalten, dass der NPD ein preisgünstiger und leistungsstarker Detektor ist. Er zeichnet sich sowohl durch seine Selektivität, als auch durch seine Empfindlichkeit gegenüber stickstoff- oder phosphorhaltigen Substanzen aus. Es muss jedoch auch kritisch angemerkt werden, dass die Verwendung eines NPD für quantitative Analysen einiger Vorsicht bedarf. Insbesondere die Instabilität des Detektors (einerseits durch das manuelle Regeln der Heizungsspannung für die NPD-Keramik, andererseits durch die Response-Drift gerade bei neuen Keramiken) muss von Injektion zu Injektion überwacht werden. Dieses kann allerdings durch Verwendung interner Standards relativ einfach erfolgen.

8 Referenzmethode mit On-Column Injektion

Die Vorversuche haben gezeigt, dass für eine gaschromatographische Bestimmung von N-Methylcarbamaten die on-column Injektion eine geeignete Technik ist, die Carbamate zersetzungsfrei in die gaschromatographische Trennsäule zu überführen. Einen verhältnismäßig einfachen Weg zur Bestimmung von schwerflüchtigen Pestiziden in Luft zeigen z.B. die Methoden zur Bestimmung von Parathion-Ethyl und Fenthion der Bayer AG [137] [138]. Bei beiden Substanzen handelt es sich um schwerflüchtige Organophosphorpestizide. Die Methoden basieren auf einer adsorptiven Anreicherung auf Tenax[®] mit anschließender Desorption durch ein geeignetes Lösungsmittel und gaschromatographischer Bestimmung.

Das Institut für Chemo- und Biosensorik e.V. sollte für den Arbeitskreis „Luftanalysen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) eine Überprüfung der Bayer-Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft durchführen. Da Parathion-Ethyl auch als Modellanalyt für diese Arbeit ausgewählt wurde, war es sinnvoll, im Rahmen dieser Methodenüberprüfung zu testen, inwieweit alle anderen Modellanalyte (N-Methylcarbamate und Sulfofep) mit der Bayer-Methode in Luft zu bestimmen sind.

Das Ziel war, neben der Methodenüberprüfung für die DFG, nachzuvollziehen, inwieweit mit dem eigenen Know How und den zur Verfügung stehenden Geräten eine bereits vorhandene Methode für die Aufgabenstellung dieser Arbeit anwendbar war. Letztendlich kann ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen die Sicherheit bieten, auf dem Stand der Technik zu sein. Somit lässt sich dann eine Referenzmethode für die Entwicklung weiterer Methoden etablieren. Dies gilt hier zunächst für die Bestimmung von Parathion-Ethyl, aber im Vergleich auch für die anderen Modellanalyte. Somit ist die Methodenüberprüfung der Bayer-Methode ein guter Startpunkt für weitergehende Entwicklungsarbeiten.

8.1 Zusammenfassung der Bayer-Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft [137]

Die Methode der Bayer AG zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft beruht, wie erwähnt, auf einer Anreicherung der Analyten auf Adsorbensröhrchen. Zur Analyse wird der Wirkstoff dann mit einem Lösungsmittel desorbiert und der Gehalt an Wirkstoff im Extrakt gaschromatographisch bestimmt. Die zu untersuchende Luft wird hierbei 6 h bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 L/min über Tenax[®]-Adsorbensröhrchen gesaugt. Alternativ können auch XAD-2-Adsorbensröhrchen verwendet werden. Das Luftprobenvolumen beträgt hier 720 L. Es werden jeweils Adsorbensröhrchen der Günther Karl OHG verwendet, die in eine Hauptadsorptionsschicht (100 mg Adsorbens) und eine Nachhalteschicht (50 mg Adsorbens) unterteilt sind. Die beiden Schichten werden durch Glaswollschichten voneinander getrennt. Die kleinere Nachhalteschicht ist während der Probenahme zur Ausgangsseite des Röhrchens gewandt und dient zur Überprüfung eines möglichen

Wirkstoffdurchbruchs. Nach erfolgter Probenahme werden die Röhren mit Kunststoffkappen geschlossen und kühl gelagert.

Zur Aufarbeitung der Adsorbensröhren wird die Hauptadsorbenschicht zusammen mit der Glaswolle und die Nachhalteschicht getrennt voneinander in Schnappdeckelgläschen überführt. Anschließend wird das Glasröhrchen mit 3 mL n-Butylacetat gespült. Die Hauptadsorbenschicht wird mit diesen 3 mL n-Butylacetat, die Nachhalteschicht mit weiteren 2 mL n-Butylacetat versetzt. Die Desorption des Wirkstoffes erfolgt durch eine 10-minütige Extraktion im Ultraschallbad. Die gaschromatographische Analyse erfolgt direkt aus der überstehenden Lösung, wobei bei hohen Wirkstoffkonzentrationen diese Lösung eventuell noch weiter mit n-Butylacetat verdünnt werden muss.

Für die gaschromatographische Analyse wird jeweils 1 µL der Extrakte splitlos in einen 260°C heißen Injektor injiziert. Die Trennsäule ist eine HP Ultra 1 (100 % Methylsilicon, 25 m Länge, 0,32 mm Durchmesser, 0,17 µm Filmdicke). Die Detektion erfolgt mit einem Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD).

Zur Kalibration des gaschromatographischen Systems wird die externe Standardmethode angegeben, wobei selbsthergestellte Standardlösungen von Parathion-Ethyl in n-Butylacetat verwendet werden. Der Arbeitsbereich, in dem eine lineare Kalibrationsfunktion gegeben ist, wird für Konzentrationen von 0,069 ng/µL bis 0,550 ng/µL angegeben.

Die Bestimmung von Wiederfindungsraten erfolgte, indem Adsorbensröhren mit Standardlösungen von Parathion-Ethyl in n-Butylacetat dotiert und anschließend 720 L Luft mit 2 L/min in 6 h durch die dotierten Röhren gesaugt wurden. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Diese Wiederfindungs- bzw. Durchbruchversuche wurden unter „worst case“ Bedingungen in einer Klimakammer bei 35°C und 80 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Die von der Bayer AG publizierten Wiederfindungsraten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 8: Zusammenstellung der von der Bayer AG angegebenen Wiederfindungsraten ihrer Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft

	Luftkonzentration [ng/L]	Wiederfindungsrate [%] (Bereich)	Relative Standardabweichung [%]
Tenax [®] -Röhren:	4,6	83,4 (78,6-89,1)	5,9
	229	100 (93,0-110)	7,2
XAD-2 Röhren:	4,6	80,8 (77,0-83,8)	3,5
	229	101 (95,2-111)	6,8

Bei dem hohen Luftkonzentrationsbereich von 229 ng/L (bei einem Luftprobevolumen von 720 L entspricht dies einer angereicherten bzw. für die Wiederfindungsversuche dotierten Menge von 167,9 µg) wurden bei beiden Adsorbensröhrentypen Durchbrüche festgestellt,

die allerdings für die Tenax[®]-Röhrchen im Bereich von 0,1-1% und für die XAD-2 Röhrchen im Bereich unter 0,1% der dotierten Wirkstoffmenge lagen.

Übertragbarkeit der Bayer-Methode für die Bestimmung von N-Methylcarbamaten

Zunächst muss festgestellt werden, dass die Bayer-Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl für einen viel höheren Konzentrationsbereich konzipiert wurde. Der Arbeitsbereich der Bayer-Methode ist für Luftkonzentrationen von 4,6 - 229 ng/L angelegt worden, wohingegen für die Entwicklung der Methoden für die N-Methylcarbamate ein Arbeitsbereich von 0,1 - 10 ng/L angestrebt wird. Dementsprechend beträgt die minimale Konzentration eines Adsorbensextraktes bei der Bayer-Methode ca. 1,1 ng/ μ L. Selbst diese Konzentration ist noch zu hoch für den angegebenen linearen Bereich der in das gaschromatographische System injizierten Konzentrationen an Analyt (ca. 0,069 – 0,550 ng/ μ L), so dass selbst Extrakte mit laut Methode minimalsten Konzentrationen an Parathion-Ethyl noch verdünnt werden müssen. Auch der angegebene lineare Arbeitsbereich für die gaschromatographische Analyse ist relativ hoch. Die Vorversuche haben gezeigt, dass von den Organophosphorpestiziden Sulfotep und Parathion-Ethyl noch Mengen von ca. 0,003 ng und von den N-Methylcarbamaten noch Mengen von ca. 0,03 ng bestimmt werden können. Das bedeutet, dass, abgeschätzt über die Nachweisstärke des Detektors, N-Methylcarbamate in Konzentrationen von 0,1 ng/L in Luft mit der Bayer-Methode bestimmbar sein müssten. Bei diesem Rechenbeispiel wird natürlich vorausgesetzt, dass keine chromatographischen Störungen durch die Matrix auftreten und dass die Carbamate auf den Adsorbensröhrchen vollständig angereichert und auch wieder mit n-Butylacetat ohne Verluste desorbiert werden. Für die Organophosphorpestizide ergibt sich durch die gleiche Rechnung, dass sich noch ca. 350fach geringere Konzentrationen als in der Bayer-Methode angeben, also noch ca. 0,01 ng Wirkstoff pro Liter Luft, bestimmen lassen sollten. Diese optimistischen Rechenbeispiele müssen natürlich im folgenden experimentell überprüft werden.

Prinzipiell lässt sich feststellen, dass die Bayer-Methode einen einfachen Weg aufzeichnet, um schwerflüchtige Pestizide in Luft zu bestimmen. Die Methode zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass alle nötigen Geräte und Hilfsmittel kommerziell zur Verfügung stehen.

8.2 Vorgehensweise zur Adaption der Bayer-Methode

Zur Anpassung der Bayer-Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl an die Anforderungen zur Bestimmung der N-Methylcarbamate in Luft musste zunächst überprüft werden, ob eine Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/L Luft erreicht werden kann. Hierzu musste zunächst eine Grundkalibration zur Ermittlung der Basisparameter Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze erfolgen. Des Weiteren war eine Simulation einer Luftprobenahme entsprechend den Wiederfindungs- bzw. Durchbruchversuchen bei entsprechend niedriger Dotierung der Adsorbensröhrchen nötig. Da keine Klimakammer zur

Verfügung stand, konnte die Simulation nur unter Umgebungstemperaturen erfolgen und nicht unter „worst case“ Bedingungen, wie im Rahmen der Entwicklung der Bayer-Methode.

Auf die Verwendung von XAD-2 Röhrchen sollte verzichtet werden, da mit diesem Adsorbens höhere Blindwerte beobachtet wurden. Diese würden gerade bei den sehr niedrigen Analytkonzentrationen die Auswertung sehr beeinträchtigen.

Da nicht nur eine Adaption, sondern auch eine Methodenüberprüfung durchgeführt werden sollte, musste die Grundkalibration mit der Ermittlung der Basisparameter für alle N-Methylcarbamate und für die Organophosphorpestizide Sulfotep und Parathion-Ethyl erfolgen. Des weiteren sollten nicht nur Wiederfindungs- und Durchbruchversuche für eine niedrige Luftkonzentration von 0,1 ng/L durchgeführt werden, sondern auch wie in der Original-Methode für die höheren Luftkonzentrationen von 4,6 und 229 ng/L je Analyt. Die Vorversuche haben gezeigt, dass der NPD für phosphorhaltigen Substanzen deutlich nachweisstärker ist. Des weiteren zeigen diese Substanzen insbesondere bei hohen Konzentrationen ein starkes und für die Auswertung störendes Peaktailing im Chromatogramm. Um trotzdem die Methodenüberprüfung und Methodenadaption für alle Substanzen parallel durchführen zu können, wurden die Standards zur Kalibration und Dotierung der Röhrchen so angesetzt, dass die Konzentration an Organophosphorpestiziden nur ca. 1/3 so hoch war wie die der N-Methylcarbamate.

Aufgrund der thermischen Zersetzung der N-Methylcarbamate konnte für die gaschromatographische Analyse der Extrakte und Standards nicht, wie bei der Bayer-Methode angegeben, auf die splitlose Injektion in einen heißen split/splitless-Injektor zurückgegriffen werden. Um einen zersetzungsfreien Transfer der Carbamate auf die Trennsäule zu gewährleisten, musste die On-Column-Injektion angewandt werden. Da bei dieser Technik alle in der Lösung eventuell vorhandenen Schwebeteilchen z.B. vom Adsorbens, mit auf die chromatographische Trennsäule gelangen, müssen die Extrakte vor der Analyse mittels eines Spritzenfilters gereinigt werden. Inwieweit sich dies auf die Wiederfindungsrate auswirkt, musste überprüft werden.

Für die weiteren Arbeiten zur Entwicklung der On-Column Referenzmethode wurde folgendes gaschromatographische System verwendet:

Gaschromatograph:	Hewlett-Packard 6890 Ofenprogramm: Start: 120°C für 3 min; Rate 1 10°C/min auf 190°C für 0 min; Rate 2 20°C/min auf 250°C für 7 min
Injektor:	Gerstel Kaltaufgabesystem KAS 4 mit on-column Einsatz und Gerstel Multipurposesampler (Injektionsvolumen nominal 2 µL)
Detektor:	NPD mit Ionenquelle von Blos Analystechnik (München)
GC-Säule:	HP Ultra 2, 50 m x 0,32 mm ID, 0,52 µm Filmdicke 40 cm retention gap, 0,53 mm ID, unbelegt methylsilyldesaktiviert
Trärgas:	Helium; Modus: constant flow 3,9 mL/min

8.3 Grundkalibration

Eine Grundkalibration stellt eine Kalibrierung der analytischen Grundmethode, der Analysetechnik, dar. Hierbei werden keine Probenvorbereitungsschritte berücksichtigt, sondern lediglich die Standards in einem Lösungsmittel analysiert. So wird der Arbeitsbereich festgelegt und weitere Kenndaten aus der Kalibration ermittelt, wie die Nachweis- bzw. Erfassungsgrenze und die Bestimmungsgrenze.

Wie die Voruntersuchungen (s. Kapitel 7.3) zeigten, ist es sinnvoll, die mit dem NPD aufgezeichneten Chromatogramme mittels eines internen Standards quantitativ auszuwerten. Die Grundkalibration wurde deshalb sowohl für eine Auswertung über externe Standards, als auch über den internen Standard 4-Nitrobenzylbromid durchgeführt. Die Standards wurden aus den Reinsubstanzen in n-Butylacetat angesetzt, für die N-Methylcarbamate im Bereich von 0,01 – 10 ng/μL und für die Organophosphorpestizide im Bereich von 0,003 - 3 ng/μL. Als Extraktkonzentration umgerechnet auf die Luftkonzentration bei 3 mL Extraktvolumen und 720 L Luftprobe entspricht der Konzentrationsbereich der Flüssigstandards Luftkonzentrationen von ca. 0,04 – 40 ng/L für die Carbamate und Luftkonzentrationen von ca. 0,013 – 13 ng/L für die Organophosphorpestizide und deckt somit den angestrebten Arbeitsbereich ab.

In den Abbildung 19 und Abbildung 20 sind als Beispiel die Kalibrationsfunktionen für Parathion-Ethyl aufgeführt, einmal ausgewertet über die externen Standards und einmal über den internen Standard. Die Funktionen für die weiteren Substanzen sind im Anhang dargestellt. Die Tabelle 9 und Tabelle 10 fassen die Auswertungen der Kalibrationsfunktionen zusammen, wobei alle Kenndaten in Anlehnung an die DIN 32645 [139] ermittelt wurden. Für die Ermittlung der Reststandardabweichung als Maß für die Präzision und für die Ermittlung der Verfahrensstandardabweichung bzw. des Verfahrensvariationskoeffizienten (relative Verfahrensstandardabweichung) als Maß für die Leistungsfähigkeit sei auf entsprechende Normen [140] oder Lehrbücher verwiesen [141].

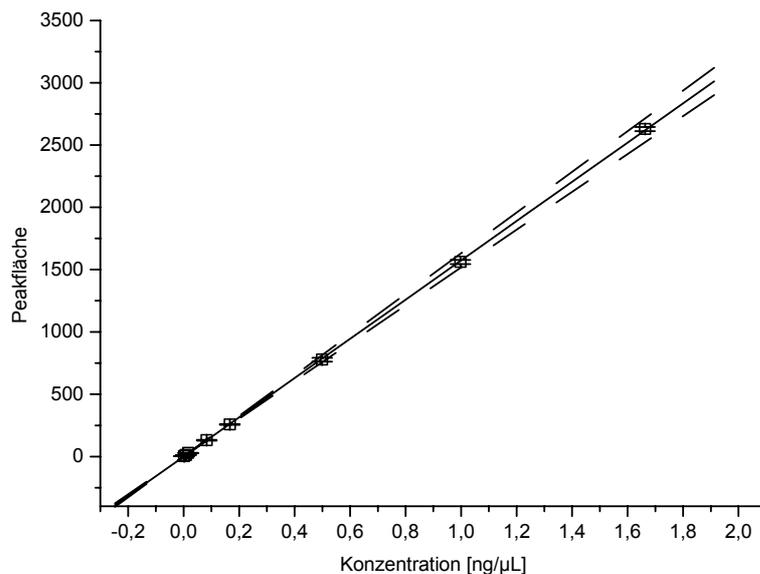


Abbildung 19: Kalibrationsfunktion für die on-column Injektion von Parathion-Ethyl in n-Butylacetat mit der Auswertung über externe Standards; die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen; die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse; zusätzlich dargestellt ist der 95%-Vertrauensbereich

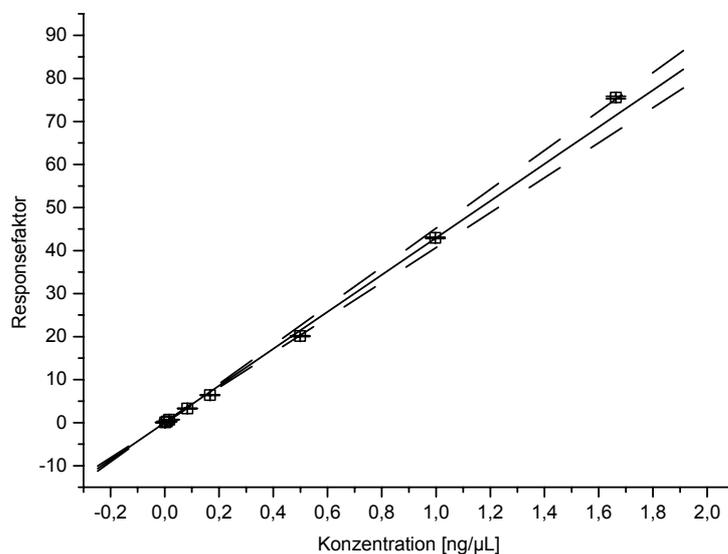


Abbildung 20: Kalibrationsfunktion für die on-column Injektion von Parathion-Ethyl in n-Butylacetat mit der Auswertung über den internen Standard 4-Nitrobenzylbromid (4,208 ng/μL); die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen; die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse; zusätzlich dargestellt ist der 95 %-Vertrauensbereich

Tabelle 9: Zusammenfassung der Kenndaten der Grundkalibration für die Referenzmethode (on-column Injektion) für die Kalibration über externe Standards, die Angabe der Grenzen bezieht sich auf die injizierte Lösung

Substanz	Nachweisgrenze [ng/ μ L]	Erfassungsgrenze [ng/ μ L]	Bestimmungsgrenze [ng/ μ L]	Reststandardabweichung S_y [AREA]	Verfahrensstandardabweichung s_{x0} [ng/ μ L]	Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} [%]
Propamocarb	0,014	0,034	0,087	12,05	0,084	3,78%
Propoxur	0,0086	0,018	0,027	7,53	0,068	2,80%
Sulfotep	0,0019*	0,0040	0,0060	7,87	0,003	0,56%
Carbofuran	0,0087	0,018	0,027	3,52	0,034	1,32%
Pirimicarb	0,0099	0,021	0,031	5,43	0,027	1,19%
Carbaryl	0,0122	0,026	0,039	6,72	0,065	2,48%
Methiocarb	0,0026	0,054	0,0082 = 0,01*	1,53	0,016	0,60%
Parathion-Ethyl	0,0016*	0,0032	0,0048	3,19	0,002	0,47%

* Die aus der Kalibrationsfunktion ermittelte Grenze liegt unterhalb der Konzentration des kleinsten Standards und wurde hochgesetzt, da das Erscheinungsbild des Chromatograms die Auswertung einer kleineren Substanzmengen nicht zulässt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Kenndaten der Grundkalibration für die Referenzmethode (on-column Injektion) für die Kalibration über den internen Standard 4-Nitrobenzylbromid, die Angabe der Grenzen bezieht sich auf die injizierte Lösung

Substanz	Nachweisgrenze [ng/ μ L]	Erfassungsgrenze [ng/ μ L]	Bestimmungsgrenze [ng/ μ L]	Reststandardabweichung S_y [AREA]	Verfahrensstandardabweichung s_{x0} [ng/ μ L]	Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} [%]
Propamocarb	0,027	0,059	0,090	24,31	6,308	285,7%
Propoxur	0,0096	0,020	0,030	12,79	4,277	174,9%
Sulfotep	0,0021	0,0043	0,0066	8,07	0,108	21,6%
Carbofuran	0,019	0,038	0,058	14,20	5,050	196,9%
Pirimicarb	0,0082	0,017	0,027	18,31	3,385	147,9%
Carbaryl	0,0208	0,045	0,069	13,55	4,921	189,2%
Methiocarb	0,013	0,028	0,043	6,21	2,324	88,2%
Parathion-Ethyl	0,0027	0,0055	0,0082	9,85	0,230	53,4%

Das angestrebte untere Limit des Arbeitsbereiches von 0,1 ng/L Wirkstoff in Luft entspricht einer Konzentration im Extrakt von 0,024 ng/ μ L. Die Tabelle 9 und Tabelle 10 zeigen, dass nicht alle Wirkstoffe im angestrebten Arbeitsbereich quantifiziert werden können. Dies gilt sowohl für eine Auswertung über den internen Standard als auch für eine Auswertung rein über externe Standards. Allerdings werden mit externen Standards zum Teil niedrigere Bestimmungsgrenzen erzielt, was auf die höhere Präzision der Methode zurückzuführen ist. Die Abweichungen vom angestrebten Ziel sind allerdings nicht sehr groß und bis auf

Propamocarb und Carbaryl liegen zumindest für beide Quantifizierungsarten alle Erfassungsgrenzen im angestrebten Bereich. Bei einem negativen Nachweis der Substanzen kann somit ausgeschlossen werden, dass die Substanzen in Konzentrationen größer 0,1 ng/L in der beprobten Luft vorkommen. Die höchste Bestimmungsgrenze ist für Propamocarb mit 0,09 ng/ μ L Wirkstoff in Lösung zu verzeichnen, was einer Bestimmungsgrenze in Luft von ca. 0,4 ng/L entspricht uns somit nicht allzu weit vom angestrebten Ziel von 0,1 ng/L Wirkstoff in Luft entfernt ist.

8.4 Wiederfindung

Die Wiederfindung soll ganz allgemein Auskunft darüber geben, wie groß die Verluste an Analyten bei der Aufarbeitung einer Probe, also von der Probenahme über z.B. Extraktionsschritte bis zur eigentlichen Bestimmung, sind. Sie ist damit eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit einer Analysenmethode. Zu ihrer Bestimmung sollten, wenn möglich, reale Proben mit einem genau bekannten Gehalt an Analyten der gesamten Probenvorbereitungs- und Bestimmungsprozedur unterworfen werden. Der tatsächliche Gehalt z.B. der Messlösung im Vergleich zu ihrem theoretischen Gehalt für eine verlustfreie Analysenmethode gibt dann die Wiederfindung.

Für Methoden der Luftanalytik bedeutet dies, dass zur Bestimmung der Wiederfindung eine Testatmosphäre mit einem genau bekannten Gehalt an Analyten beprobt werden sollte. Da solche Testatmosphären für schwerflüchtige Substanzen nur unter sehr großem Aufwand und dann wahrscheinlich auch nur mit einer sehr bedingten Sicherheit zur Verfügung gestellt werden können, begnügt man sich häufig damit, die Adsorbentien mit einer Lösung der Analyten zu beaufschlagen und eine dem Probenvolumen entsprechende Menge an reiner Luft durch die Adsorbensröhrchen zu saugen (s. Kapitel 5). Auch hier war es mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich, eine Testatmosphäre mit genauen Gehalten der N-Methylcarbamate und Organophosphorpestizide bereitzustellen, so dass zur Bestimmung der Wiederfindung auch hier nur flüssigdotierte Adsorbensröhrchen verwendet wurden.

Die Wiederfindung sollte für drei Luftkonzentrationsniveaus bestimmt werden:

- Minimales: ca. 0,3 ng/L für die Organophosphorpestizide bzw. 0,1 ng/L für die Carbamate
- Mittleres: ca. 4,5 ng/L für die Organophosphorpestizide bzw. 14 ng/L für die Carbamate
- Maximales: ca. 229 ng/L für die Organophosphorpestizide

(Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Luftkonzentration.)

Für das maximale Konzentrationsniveau wurde nur noch die Wiederfindung für die Organophosphorpestizide untersucht, da so hohe Luftkonzentrationen zwar für die Methodenüberprüfung für den DFG Arbeitskreis „Luftanalysen“ interessant waren, aber nicht für die Ziele dieser Arbeit. Die so dotierten Röhrchen wurden dann so aufbereitet, wie die Bayer-Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl es vorsieht (s.o.). Da bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt war, ob die Extraktion der N-Methylcarbamate von Tenax[®] mit

n-Butylacetat überhaupt mit vernünftigen Ausbeuten möglich ist, wurde in einer ersten Versuchsreihe nur die Wiederfindung des Schrittes der Lösungsmittlextraktion bestimmt, also ohne Berücksichtigung etwaiger Durchbrüche bei der Probenahme.

Zur Quantifizierung sollte hier auch die Kalibration über einen internen Standard erfolgen (s. Kapitel 7.2). Hierzu wurde 4-Nitrobenzylbromid als reiner Injektionsstandard gewählt und entsprechende Lösungen in n-Butylacetat den aufgearbeiteten Extrakten kurz vor der GC-Analyse zugesetzt. Des weiteren wurde auch 2,4-Dinitrotoluen als Extraktionsstandard kurz vor der Lösungsmitteldesorption dem Tenax[®] zugesetzt. Ein solcher Extraktionsstandard ist nicht zur Quantifizierung geeignet, da so immer der systematische Fehler der Extraktionsausbeute der Substanz, die als interner Standard verwendet wird, in das Ergebnis eingerechnet würde. Ein solcher Extraktionsstandard kann aber bei späteren Realproben-Untersuchungen dazu dienen, festzustellen, ob Fehler bei der Probenaufbereitung unterlaufen sind. Sind z.B. bei einer Probe die Peakflächen des Extraktionsstandards sehr viel größer als bei den anderen Proben der Sequenz, dann ist vielleicht zu wenig Extraktionsmittel zugesetzt worden oder es ist Lösungsmittel während der Ultraschallbadextraktion aufgrund mangelhaft verschlossener Gefäße verdampft. Letztendlich kann also ein solcher Extraktionsstandard dazu dienen, die eigene Arbeitsweise zu überprüfen bzw. bei ungewöhnlichen oder auf den ersten Blick nicht glaubhaften Ergebnissen helfen, zu dokumentieren, dass zumindest die Probenvorbereitung fehlerfrei erfolgte. Somit dient er gerade bei der Entwicklung neuer Methoden dazu, die Glaubwürdigkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

8.4.1 Wiederfindung der Lösungsmitteldesorption

Zur Bestimmung der Wiederfindung bzw. der Extraktionsverluste des isolierten Schritts der Lösungsmitteldesorption wurden jeweils 100 mg Tenax[®] (25-30 mesh) in Schraubdeckelgläschen eingewogen und mit Lösungen der Carbamate und Organophosphorpestizide in n-Butylacetat versetzt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden so gewählt, dass die dotierte Menge an Wirkstoff der angereicherten Menge aus einer 720 L Luftprobe, jeweils für die drei eingangs erwähnten Luftkonzentrationsniveaus, entspricht. Die jeweiligen Mengen sind in der folgenden Aufstellung detailliert dargestellt.

		N-Methylcarbamate	Organophosphorpestizide
Minimales Konzentrationsniveau	Luftkonzentration	0,125 ng/L	0,03 ng/L
	Angereicherte Menge aus einer 720 L Probe	90 ng	20 ng
Mittleres Konzentrationsniveau	Luftkonzentration	14 ng/L	4,5 ng/L
	Angereicherte Menge aus einer 720 L Probe	10.000 ng (=10 µg)	3.300 ng (= 3,3 µg)
Maximales Konzentrationsniveau	Luftkonzentration		229 ng/L
	Angereicherte Menge aus einer 720 L Probe		164.880 ng (= 165 µg)

Des Weiteren wurden zu jedem Probengläschen auch der oben erwähnte interne Extraktionsstandard 2,4-Dinitrotoluen, gelöst in n-Butylacetat, zugesetzt. Für die Wiederfindungsversuche zum minimalen Konzentrationsniveau betrug die Zugabe an 2,4-Dinitrotoluen 4 µg. Aufgrund der sehr viel höheren Gehalte an Analyten für das mittlere und maximale Konzentrationsniveau mussten die Extrakte vor der Analyse 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden. Die Zugabe an 2,4-Dinitrotoluen betrug deshalb hier 40 bzw. 400 µg.

Zur Extraktion wurde zu jedem Vial 3 mL n-Butylacetat zugegeben und die gut verschlossenen Probengläschen zur Unterstützung der Lösungsmittel-Extraktion für 10 min in ein Ultraschallbad gestellt. Um eventuelle Verdampfungsverluste des Lösungsmittels während der Ultraschallbadbehandlung zu berücksichtigen und auch um Pipettierfehler ausschließen zu können, wurde die insgesamt zugesetzte Menge an Lösungsmittel für jedes Probengläschen nach der Ultraschallbadbehandlung zurückgewogen und das Lösungsmittelvolumen über die Dichte ermittelt. Dieser Volumenwert ist dann auch in die weitere Auswertung eingeflossen.

Nach der Ultraschallbadbehandlung müssen die Probengläschen zunächst ca. 60 min ruhig stehen gelassen werden, damit die aufgewirbelten Schwebeteilchen des Tenax[®] sich absetzen können, aber auch, damit die Gläschen wieder auf Raumtemperatur abkühlen.

Zur Analyse wurde in dieser Versuchsreihe einfach die überstehende Lösung abpipettiert. Auf eine Filtration mittels Spritzenfilter wurde verzichtet. Ziel war es, die Effizienz der Lösungsmitteldesorption zu ermitteln, eventuelle Verluste durch am Filtermaterial adsorbierte Analyten würden allerdings mit in die Wiederfindung eingehen und somit eine Aussage, ob oder wie gut die N-Methylcarbamate mit n-Butylacetat von Tenax[®] zu desorbieren sind, erschweren. Eine Kontamination der Vorsäule mit Schwebeteilchen wurde so bewusst in Kauf genommen. Die Vorversuche haben allerdings gezeigt, dass diese Kontamination sich über eine begrenzte Anzahl an Injektionen hinweg nicht in dem Maß störend auswirkt, dass die Chromatogramme nicht mehr auswertbar wären. Nach erfolgter Ultraschallbadbehandlung waren die Konzentrationen der Extrakte für die Wiederfindungsversuchsreihen zum mittleren und maximalen Konzentrationsniveau zu hoch und lagen außerhalb des Kalibrationsbereiches. Sie mussten also noch 1:10 bzw. 1:100 verdünnt werden. Kurz vor der GC-

Analyse wurde noch der interne Standard 4-Nitrobenzylbromid, gelöst in n-Butylacetat, zugesetzt. Die so hergestellten Lösungen zur GC-Analyse enthielten dann jeweils ca. 4 ng/µL der beiden internen Standards. Die Abbildung 21 zeigt ein Chromatogramm eines Tenax[®]-Extraktes, welches zuvor mit Analytmengen entsprechend des mittleren Konzentrationsniveaus dotiert und anschließend 1:10 verdünnt wurde. Die Gehalte an Analyten der letztendlich vermessenen Lösung waren dementsprechend für das maximale und mittlere Konzentrationsniveau ca. 0,3 ng/µL für die N-Methylcarbamate und ca. 0,1 ng/µL für die Organophosphorpestizide. Die Extrakte für das minimale Konzentrationsniveau waren ca. um einen Faktor 1/10 geringer konzentriert, sie enthielten also ca. 0,03 ng/µL an N-Methylcarbamaten und ca. 0,01 ng/µL an Organophosphorpestiziden. Die Ergebnisse zur Wiederfindung des Schritts der Lösungsmitteldesorption sind in Tabelle 11 bis Tabelle 13 dargestellt. Die Wiederfindungen wurden zunächst sowohl für eine Auswertung über den internen Injektionsstandard, als auch für eine Auswertung über die externen Standards angegeben.

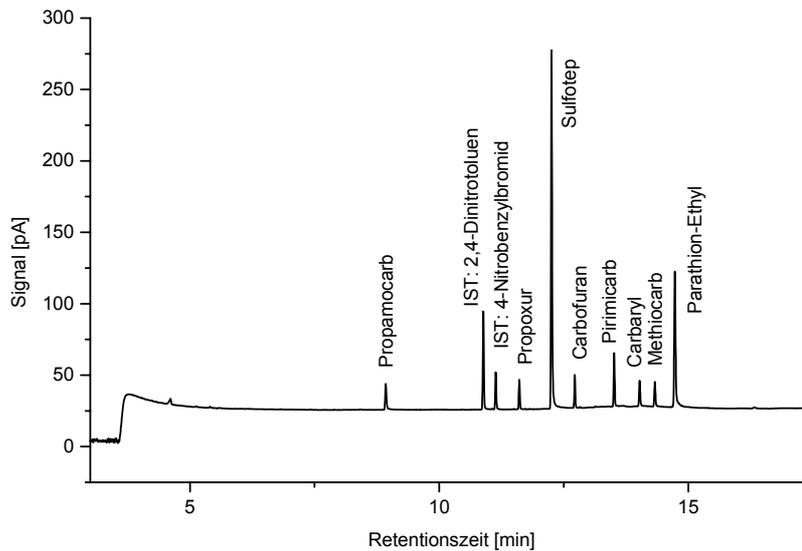


Abbildung 21: On-Column Chromatogramm eines Tenax[®]-Extraktes (1:10 verdünnt); Konzentration der Lösung: ca. 3 ng/µL an N-Methylcarbamaten und ca. 1 ng/µL an Organophosphorpestiziden (Mittleres Konzentrationsniveau); Detektion mittels NPD; Injektionsvolumen 2 µL

Obwohl bei diesen Versuchen die Extrakte nicht filtriert wurden, zeigt das Chromatogramm keine störenden Peaks und auch die Peakform ist noch nicht durch eine Kontamination der Vorsäule durch Schwebstoffe des Tenax[®] beeinträchtigt. Die Extrakte dürfen allerdings nicht längere Zeit, z.B. über Nacht, über dem Tenax[®] stehen bleiben. Das n-Butylacetat löst das Tenax[®] an, die Extrakte färben sich zunehmend gelb und auch die Chromatogramme zeigen sehr viele störende Peaks.

Tabelle 11: Wiederfindung des isolierten Schrittes der Lösungsmittlextraktion mit *n*-Butylacetat von Tenax®, hier für das minimale Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 90 ng der *N*-Methylcarbamate und 20 ng der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Lsm.desorption Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)	Wiederfindung Lsm.desorption Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)
Propamocarb	111 %	2,8 %	114 %	2,9 %
Propoxur	109 %	0,3 %	111 %	0,3 %
Sulfotep	115 %	1,4 %	116 %	1,4 %
Carbofuran	132 %	24,8 %	132 %	24,7 %
Pirimicarb	115 %	1,3 %	117 %	1,3 %
Carbaryl	156 %	1,4 %	154 %	1,4 %
Methiocarb	143 %	1,7 %	142 %	1,7 %
Parathion-Ethyl	119 %	3,6 %	120 %	3,6 %

Tabelle 12: Wiederfindung des isolierten Schrittes der Lösungsmittlextraktion mit *n*-Butylacetat von Tenax®, hier für das mittlere Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 10 µg der *N*-Methylcarbamate und 3,3 µg der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Lsm.desorption Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)	Wiederfindung Lsm.desorption Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)
Propamocarb	105 %	0,8 %	103 %	0,8 %
Propoxur	100 %	0,3 %	98 %	0,3 %
Sulfotep	104 %	1,6 %	97 %	1,5 %
Carbofuran	107 %	0,6 %	104 %	0,6 %
Pirimicarb	107 %	1,1 %	104 %	1,0 %
Carbaryl	122 %	1,4 %	118 %	1,4 %
Methiocarb	116 %	1,2 %	112 %	1,2 %
Parathion-Ethyl	109 %	1,6 %	101 %	1,5 %

Tabelle 13: Wiederfindung des isolierten Schrittes der Lösungsmittelextraktion mit n-Butylacetat von Tenax[®], hier für das maximale Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 165 µg der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Lsm.desorption Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)	Wiederfindung Lsm.desorption Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)
Sulfotep	108 %	0,2 %	97 %	0,2 %
Parathion-Ethyl	119 %	0,7 %	106 %	0,7 %

Die Ergebnisse der Wiederfindung des isolierten Schrittes der Lösungsmittelextraktion der N-Methylcarbamate und der Organophosphorpestizide zeigen insgesamt Überbefunde. Dieses scheint für das minimale Konzentrationsniveau am ausgeprägtesten zu sein. Hierzu muss allerdings gesagt werden, dass die Konzentrationen der letztendlich vermessenen Extraktionslösungen mit Gehalten von ca. 0,03 ng/µL an Carbamaten bzw. 0,01 ng/µL an Organophosphorpestiziden im Bereich der Erfassungs- bzw. Bestimmungsgrenze lagen. Eine quantitative Aussage ist hier also nicht mehr zulässig, wie sich auch in den starken Abweichungen der Wiederfindungsraten zeigt. Dieses minimale Konzentrationsniveau kennzeichnet allerdings den unteren Rand des angestrebten Arbeitsbereiches und wurde deswegen auch bei den Versuchen zur Entwicklung der On-Column Referenzmethode mit berücksichtigt. Zunächst einmal lässt sich also feststellen, dass es zwar möglich ist, derart geringe Mengen an Analyten scheinbar ohne große Verluste von Tenax[®] mit n-Butylacetat zu extrahieren, aber letztendlich die gesamte Methode für den unteren Bereich des angestrebten Arbeitsbereiches nicht angewendet werden darf.

Für das mittlere und maximale Konzentrationsniveau sind auch leichte Überbefunde zu verzeichnen. Volumenfehler bei der Dosierung der Lösungen für die Wiederfindungsratenbestimmung im Vergleich zu den Kalibrationstandards können ausgeschlossen werden, da sowohl für die Dotierung als auch zum Ansetzen der Kalibrationslösungen die selben Pipetten benutzt wurden. Blindwerte durch z.B. mitextrahierte und koeluiierende Artefakte vom Tenax[®] sind, wie entsprechende Blindwertversuche zeigten, ebenfalls nicht die Ursache. Auch ein Fehler der Zugabe an Lösungsmittel zur Extraktion sollte durch die Rückwägung nach der Ultraschallbadbehandlung ausgeschlossen sein. Allerdings mussten die Extrakte für die Versuche zum mittleren und maximalen Konzentrationsniveau zur Analyse verdünnt werden, dementsprechend wurde auch ein höher konzentrierter Standard an 2,4-Dinitrotoluen zudosiert. Die Tabelle 14 zeigt einen Vergleich der Peakflächen des internen Extraktionsstandards 2,4-Dinitrotoluen über die Versuchsreihen der drei Konzentrationsniveaus.

Tabelle 14: Peakflächenvergleich des internen Extraktionsstandards 2,4-Dinitrotoluen über die Versuchsreihen zur Ermittlung der Wiederfindung der Lösungsmitteldesorption, die Fehlerbereiche entsprechen dem Schätzwert der Standardabweichung ($n = 3$)

Interner Extraktionsstandard	Wiederfindung Lsm.desorption	Wiederfindung Lsm.desorption	Wiederfindung Lsm.desorption
	Peakflächen minimales Konzentrationsniveau	Peakflächen mittleres Konzentrationsniveau	Peakflächen maximales Konzentrationsniveau
2,4-Dinitrotoluen	124,4 ($\pm 0,7$)	106,4 ($\pm 0,4$)	106,7 ($\pm 0,2$)

Der Vergleich zeigt, dass die Peakflächen des internen Extraktionsstandards 2,4-Dinitrotoluen bei der Versuchsreihe zum minimalen Konzentrationsniveau um ca. 10 % höher sind. Dies lässt die Vermutung zu, dass entweder bei der Zudosierung des Standards oder bei der Verdünnung der höher konzentrierten Extrakte des mittleren und maximalen Konzentrationsniveaus ein Fehler unterlaufen ist. Dieses wurde allerdings erst einmal nicht weiter nachgehalten, da insgesamt die Ergebnisse zur Bestimmung der Wiederfindungsrate zunächst keine Extraktionsverluste für die Lösungsmitteldesorption der N-Methylcarbamate von Tenax[®] vermuten lassen, was Hauptziel dieser Versuchsreihe war.

Die Auswertungen mittels externer Standards und internem Standard zeigen keine dramatischen Unterschiede, trotzdem wurde diese Arbeitsweise zunächst beibehalten, da es, wie in Kapitel 7.2 gezeigt wurde, durchaus hilfreich sein kann, bei der Verwendung eines NPDs einen internen Injektionsstandard mitlaufen zu lassen und sei es nur, um zu dokumentieren, dass der Detektorresponse während einer Versuchsreihe nicht schwankt oder driftet.

8.4.2 Wiederfindung mit Durchbruchexperimenten

Die Bestimmung der Wiederfindung der gesamten Methode, also inklusive eventueller Verluste aufgrund von Substanzdurchbrüchen, erfolgte, indem in n-Butylacetat gelöste Analyte auf Tenax[®]-Röhrchen injiziert und 720 L Luft über 6 h mit 2 L/min bei Umgebungsbedingungen durch die Röhrchen gesaugt wurden. Zum Dotieren der Tenax[®]-Röhrchen muss das Lösungsmittelvolumen klein gehalten werden, damit die Analyten nicht direkt mit dem Lösungsmittel tief in das Adsorbensbett gelangen oder gar gleich vom Adsorbensbett eluiert werden. Hier wurden die Standards so angesetzt, dass maximal 10 μ L dieser Standards auf die Röhrchen injiziert werden mussten. Das Tenax[®] wurde dann aus den Röhrchen in Schraubdeckelgläschen überführt. Die Aufarbeitung und die Gehaltsbestimmung der Extrakte erfolgte wie bei der Bestimmung der Wiederfindung des isolierten Schritts der Lösungsmitteldesorption (Kapitel 8.4.1) mit der Ausnahme, dass hier die Extrakte vor der gaschromatographischen Analyse mittels eines Spritzenfilters von Schwebstoffen des Tenax[®] befreit wurden.

Die eingesetzten Tenax[®]-Röhrchen (Günther Karl OHG) bestehen aus 2 Adsorbenschichten. Die größere Schicht (ca. 100 mg Tenax[®]) dient als Anreicherungsschicht für die Probenahme, durch sie wird die Probenluft zuerst gesaugt. Eine zweite, nachfolgende

Schicht (ca. 50 mg Tenax[®]) dient als Sicherheitsschicht zur Kontrolle, ob bei der Probenahme Substanzen durch die erste Anreicherungsschicht durchgebrochen sind. Die beiden Tenax[®]-Schichten werden getrennt voneinander aufgearbeitet, wobei für die Sicherheitsschicht aufgrund der geringeren Menge an Tenax[®] 2 mL Lösungsmittel zur Extraktion ausreichend sind. Für die eigentliche Anreicherungsschicht sind 3 mL Lösungsmittel notwendig.

Die Wiederfindung der gesamten Methode wurde auch hier für die drei Luftkonzentrationsniveaus ermittelt, wie auch schon für die Bestimmung der Wiederfindung des isolierten Schritts der Lösungsmitteldesorption. Für jedes Konzentrationsniveau wurden insgesamt 6 Tenax[®]-Röhrchen mit Analyten beaufschlagt. Ein weiteres Röhrchen für jedes Konzentrationsniveau durchlief die Prozedur ohne mit Analyten beaufschlagt zu werden, allerdings inklusive des Durchsaugens von Luft, und diente zur Blindwertkontrolle. Auch hier wurde wieder, nachdem das Tenax[®] in die Schraubdeckelgläschen überführt worden war, 2,4-Dinitrotoluen als interner Extraktionsstandard und direkt vor der GC-Analyse, 4-Nitrobenzylbromid als interner Injektionsstandard zu jeder Probe zugesetzt. Die Auswertung erfolgte sowohl über die externen Standards der jeweiligen Tageskalibration als auch über den internen Injektionsstandard, wobei die Responsefaktoren über die jeweilige Tageskalibration bestimmt wurden.

Zum Dotieren des Tenax[®] in den Röhrchen musste der Standard mit einer Mikroliterspritze auf die begrenzende Glaswolle injiziert werden, um einen Verlust an Analyten durch Verdampfung und Diffusion aus dem Röhrchen hinaus zu vermeiden. Die Standards zur Kalibration hingegen wurden mit Eppendorf-Pipetten angesetzt, da hiermit ein deutlich schnelleres Arbeiten möglich ist. Dies ist zum Ansetzen von Standards durchaus wichtig, um ein Verdampfen des leichtflüchtigen Lösungsmittels zu vermeiden. Da die Ermittlung einer Wiederfindung letztendlich darauf basiert, Peakflächen, die sich aus der aufgegeben und zurückextrahierten Menge an Analyt ergeben, mit Peakflächen, die ein externer Standard ergibt, zu vergleichen, muss die Dosierung für das Dotieren der Röhrchen mit der Dosierung zum Ansetzen der externen Standards übereinstimmen. Aus diesem Grund wurde zunächst die Dosierung der Spritze mit der der Eppendorf-Pipetten verglichen. Hierzu wurde mit der Spritze ein Analytstandard in reines n-Butylacetat gegeben und die resultierenden Gehalte über die externe Kalibration (die mit Eppendorf-Pipetten angesetzt wurde) berechnet. Somit ließ sich die Wiederfindung der Spritzendosierung berechnen. Tabelle 15 zeigt die so ermittelte Wiederfindung der Spritzendosierung, einmal über die externen Standards der Kalibration und einmal über den internen Standard ausgewertet, wobei die Responsefaktoren natürlich über die gleiche externe Kalibration berechnet wurden.

Tabelle 15: Wiederfindung der Spritzendosierung zur Beaufschlagung der Tenax®-Röhrchen im Vergleich zur Eppendorf-Dosierung zum Ansetzen der Standards; die Auswertung erfolgte sowohl über die externen Standards als auch über den internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Spritzendosierung Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)	Wiederfindung Spritzendosierung Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 3)
Propamocarb	88 %	2,6 %	88 %	3,0 %
Propoxur	89 %	3,4 %	90 %	3,7 %
Sulfotep	88 %	3,5 %	89 %	3,8 %
Carbofuran	88 %	3,3 %	88 %	3,6 %
Pirimicarb	90 %	3,3 %	90 %	3,7 %
Carbaryl	84 %	3,2 %	84 %	3,4 %
Methiocarb	84 %	3,9 %	85 %	4,3 %
Parathion-Ethyl	90 %	2,4 %	90 %	2,7 %

Es zeigt sich, dass mittels der Spritze doch ca. 12 % weniger an Analyt auf das Tenax®-Bett gegeben wurde als erwartet. Diese hohe Abweichung lässt auf eine eventuell mangelhafte Spritze oder auf schlichte Fehlbedienung schließen. Letztendlich wurde diese Wiederfindung als Korrekturfaktor in die Auswertung der weiteren Wiederfindungsexperimente einbezogen, indem die aufgegebene Menge an Analyten um diese Wiederfindung der Spritzendosierung korrigiert wurde. Die Ergebnisse der Wiederfindung der Gesamtmethode sind in Tabelle 16 bis Tabelle 18 für alle drei Konzentrationsniveaus dargestellt.

Tabelle 16: Wiederfindung der gesamten Referenzmethode, hier für das minimale Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 90 ng der N-Methylcarbamate und 20 ng der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch über den internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Gesamtmethode Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)	Wiederfindung Gesamtmethode Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)
Propamocarb	79 %	32,5 %	76 %	31,8 %
Propoxur	120 %	0,9 %	113 %	0,9 %
Sulfotep	135 %	1,3 %	127 %	1,3 %
Carbofuran	125 %	3,7 %	117 %	3,8 %
Pirimicarb	116 %	2,5 %	109 %	2,5 %
Carbaryl	191 %	5,0 %	181 %	5,0 %
Methiocarb	187 %	6,7 %	177 %	6,7 %
Parathion-Ethyl	122 %	3,2 %	115 %	3,2 %

Tabelle 17: Wiederfindung der gesamten Referenzmethode, hier für das mittlere Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 10 µg der N-Methylcarbamate und 3,3 µg der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch über den internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Gesamtmethode Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)	Wiederfindung Gesamtmethode Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)
Propamocarb	66 %	25,2 %	60 %	25,4 %
Propoxur	98 %	4,2 %	89 %	4,3 %
Sulfotep	103 %	4,2%	95%	4,2 %
Carbofuran	100 %	5,4 %	90 %	5,5 %
Pirimicarb	98 %	4,2 %	89 %	4,3 %
Carbaryl	113 %	4,9 %	104 %	4,9 %
Methiocarb	112 %	5,7 %	102 %	5,8 %
Parathion-Ethyl	100 %	4,5 %	92 %	4,5 %

Tabelle 18: Wiederfindung der gesamten Referenzmethode, hier für das maximale Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 165 µg der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch über den internen Injektionsstandard

	Wiederfindung Gesamtmethode Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)	Wiederfindung Gesamtmethode Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)
Sulfotep	118 %	3,2 %	112 %	3,2 %
Parathion-Ethyl	126 %	4,0 %	119 %	4,0 %

Ergebnisse für die Auswertung der Sicherheitsschicht sind hier nicht dargestellt, da nur für das maximale Konzentrationsniveau ein Durchbruch an Substanz festgestellt wurde, der allerdings unter 1 % der aufgetragenen Substanzmenge lag. Ein so geringer Durchbruch bei derart hohen Konzentrationen wirkt sich kaum aus und muss nicht berücksichtigt werden.

Auch bei der Wiederfindung der gesamten On-Column Referenzmethode muss festgestellt werden, dass die Extrakte der Versuche für das minimale Konzentrationsniveau mit Gehalten der letztendlich vermessenen Lösungen von ca. 0,03 ng/µL an Carbamaten bzw. 0,01 ng/µL an Organophosphorpestizide im Bereich der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze lagen und somit eine quantitative Aussage eigentlich nicht zulässig ist.

Es fällt auf, dass die Wiederfindung von Propamocarb im Vergleich zur Wiederfindung des isolierten Lösungsmitteldesorptionsschrittes mit ca. 62 % für das mittlere

Konzentrationsniveau sehr gering ist. Der Schätzwert der Standardabweichung über 6 Versuche ist mit 25 – 30 % ungewöhnlich groß. Dies muss zunächst akzeptiert werden, da Ausreißer in den Versuchsreihen nicht festgestellt werden konnten.

Die Wiederfindung bei allen Substanzen ist für das mittlere Konzentrationsniveau etwas geringer als bei den Versuchen zur Ermittlung der Wiederfindung der isolierten Lösungsmitteldesorption. Im Gegensatz dazu ist die Wiederfindung für die Organophosphorpestizide bei den Versuchen zum maximalen Konzentrationsniveau mit 112 bis 129 % bei einer Auswertung über den internen Standard deutlich höher als bei den Versuchen zur Wiederfindung der isolierten Lösungsmitteldesorption. Insgesamt scheint aber die Streuung der Einzelwerte über die jeweils 6 angesetzten Tenax[®]-Röhrchen mit einem Schätzwert der Standardabweichung von 3 – 5 % bei allen Versuchsreihen, mit Ausnahme der Streuung der Wiederfindungsergebnisse für Propamocarb, relativ gering zu sein.

Es bleibt festzustellen, dass auf den ersten Blick die Wiederfindungsraten für die Gesamtmethode unterschiedlich zu denen der reinen Lösungsmitteldesorption sind. Zusätzlich zur Desorption von Tenax[®] mit n-Butylacetat ist für die Gesamtmethode noch das Durchsaugen der Luft durch die Röhrchen und die Filtration der Extrakte zu berücksichtigen. Vorstellbar ist, dass es eventuell bei der Filtration der Extrakte zu einem unreproduzierbaren Verdampfen an Lösungsmittel kommt, da das Lösungsmittel unter Druck und zum Teil in nur einem sehr dünnen Strahl aus dem Filter in das Auffanggefäß gelangt und dort auch verspritzt. Allerdings hat n-Butylacetat mit 124°C einen recht hohen Siedepunkt, so dass dies eigentlich unwahrscheinlich erscheint. Es wurden Versuche zur Bestimmung einer Wiederfindungsrate der Spritzenfiltration durchgeführt, allerdings ergaben sich wie erwartet keine Abweichungen. Auch der Peakflächenverlauf der internen Standards über die Versuchsreihen zur Wiederfindung der Gesamtmethode deuten nicht auf Unregelmäßigkeiten bei der Durchführung der Versuche hin.

Vor einer abschließenden Bewertung dieser Ergebnisse zur Bestimmung der Wiederfindungsrate soll zunächst einmal eine Abschätzung durchgeführt werden, welche Genauigkeit eigentlich angesichts der vielen Kalibrations- und Verdünnungsschritte zu erwarten ist.

Die Abschätzung der zu erwartenden Genauigkeit erfolgt zunächst am Beispiel der Bestimmung der Wiederfindungsrate der gesamten Referenzmethode für das mittlere Konzentrationsniveau mit einer Auswertung über externe Standards.

Die Wiederfindung Wdf definiert sich durch die Masse an Analyt im Tenax[®]-Extrakt m_{Extrakt} im Verhältnis zur anfangs auf die Tenax[®]-Röhrchen dotierten Masse an Analyt m_{dotiert} .

$$Wdf = \frac{m_{\text{Extrakt}}}{m_{\text{dotiert}}}$$

Gleichung 2

Die Masse an Analyt im Extrakt ergibt sich aus:

$$c_{\text{Extrakt}} = \frac{m_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{Extrakt}}} \quad \Rightarrow \quad m_{\text{Extrakt}} = c_{\text{Extrakt}} \times V_{\text{Extrakt}} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit c_{Extrakt} = Konzentration des Extraktes
und V_{Extrakt} = Volumen des Extraktes

Die Tenax[®]-Extrakte für das mittlere Konzentrationsniveau waren allerdings zu hoch konzentriert und mussten für die GC-Analyse 1:10 verdünnt werden. Dieser Verdünnungsschritt geht natürlich in die Unsicherheitsbetrachtung mit ein:

$$c_{\text{Verd.}} = \frac{m_{\text{Aliquots, Extr.}}}{V_{\text{Verd.}}} = \frac{V_{\text{Aliquot, Extr.}} \times c_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{Verd.}}} \quad \text{Gleichung 4}$$

mit $c_{\text{Verd.}}$ = Konzentration der Extraktverdünnung
und $m_{\text{Aliquot, Extr.}}$ = Masse an Analyt des Extraktaliquots zur Verdünnung
und $V_{\text{Verd.}}$ = Volumen der aufgefüllten Verdünnung
und $V_{\text{Aliquot, Extr.}}$ = Volumen des Extraktaliquots zur Verdünnung

Aus Gleichung 4 folgt:

$$c_{\text{Extrakt}} = \frac{c_{\text{Verd.}} \times V_{\text{Verd.}}}{V_{\text{Aliquot, Extr.}}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Einsetzen von Gleichung 5 in Gleichung 3 ergibt die Berechnungsgrundlage für die Gesamtmasse an Analyt im Extrakt, in der alle Größen enthalten sind, die zur Unsicherheitsbilanz beitragen:

$$m_{\text{Extrakt}} = \frac{c_{\text{Verd.}} \times V_{\text{Verd.}}}{V_{\text{Aliquot, Extr.}} \times V_{\text{Extr.}}} \quad \text{Gleichung 6}$$

Zur Berechnung der Unsicherheit von m_{Extrakt} müssen die Einzelbeiträge der eingehenden Größen berechnet bzw. abgeschätzt werden. Die Konzentration der Extraktverdünnung $c_{\text{Verd.}}$ wird über die Kalibration, also über die Geradengleichung $y = A + B \cdot x$ der Regressionsgeraden, ermittelt. Hier geht die Unsicherheit der Parameter A und B ein. Da jeweils täglich neu kalibriert werden musste, wird für die hier durchgeführte generelle Unsicherheitsabschätzung der Wiederfindung die Unsicherheit der Grundkalibration herangezogen. Hier kann die Unsicherheit von $c_{\text{Verd.}}$ auch über die Breite des Vertrauensbereichs der Regressionsgeraden abgeschätzt werden. Da die Unsicherheit einer Kalibration in der Gaschromatographie hauptsächlich von der Unsicherheit der Injektion herrührt, sollte idealerweise die relative Breite des Vertrauensbereichs über den ganzen Konzentrationsbereich gleich sein und wird hier mit 5 % angesetzt. Die Unsicherheit der Volumenangaben ergeben sich eigentlich aus den Angaben der Hersteller für die benutzten Pipetten und Messkolben, sie sind aber erfahrungsgemäß mit 1 % sicher abgeschätzt. Das Volumen der Extrakte wurde eigentlich mittels einer Rückwägung und Berechnung über die

Dichte ermittelt. Hier würden also zwei Wägungen in die Berechnung eingehen, die in Summe einen geringeren Unsicherheitsbeitrag als 1 % liefern. Allerdings geht auch die Dichte ein, deren Unsicherheit nicht bekannt ist. Aus diesem Grund ist ein Wert von 1 % für die Unsicherheit des Extraktvolumens sicher vernünftig.

Für die Berechnung der Unsicherheit von m_{Extrakt} wird die Vereinfachung angewendet, dass sich bei Multiplikation und Division die relativen Unsicherheiten und bei Addition bzw. Subtraktion die absoluten Unsicherheiten addieren. Daraus ergibt sich aus Gleichung 6 folgende Unsicherheitsbilanz für m_{Extrakt} :

Größe	Unsicherheit
$C_{\text{Verd.}}$	5 %
$V_{\text{Aliquot, Extr.}}$	1 %
$V_{\text{Verd.}}$	1 %
$V_{\text{Extr.}}$	1 %
Summe für $m_{\text{Extr.}}$	8 %

Die zweite Größe, die zur Gesamtunsicherheit der Wiederfindung beiträgt, ist die anfangs auf die Röhren dotierte Masse an Analyt m_{dotiert} (s. Gleichung 2). Zur Dotierung wurde zunächst ein Standard angesetzt, indem die Analyten in einen Messkolben eingewogen wurden, der dann mit Lösungsmittel aufgefüllt wurde. Aus diesem Standard wurde für das mittlere Konzentrationsniveau ohne weitere Verdünnung ein Aliquot entnommen und auf die Tenax[®]-Röhren dotiert. Die Konzentration des Standards ergibt sich aus:

$$c_{\text{Standard}} = \frac{m_{\text{Einwage Standard}}}{V_{\text{Standard}}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die je Analyt dotierte Masse m_{dotiert} ergibt sich dann zu:

$$m_{\text{dotiert}} = V_{\text{Aliquot, Standard}} \times c_{\text{Standard}} = V_{\text{Aliquot, Standard}} \times \frac{m_{\text{Einwage, Standard}}}{V_{\text{Standard}}} \quad \text{Gleichung 8}$$

mit $V_{\text{Aliquot, Standard}}$ = Zur Dotierung dem Standard entnommenes Volumen

und $m_{\text{Einwage, Standard}}$ = Eingewogene Masse je Analyt

und V_{Standard} = Auffüllvolumen des Standards

Zum Ansetzen des Standards wurden je Analyt ca. 10 mg auf $\pm 0,1$ mg genau eingewogen. Für die Volumenangaben kann wieder eine Unsicherheit von 1 % angegeben werden. Aus Gleichung 8 ergibt sich dann die Unsicherheitsbilanz von m_{dotiert} :

Größe	Unsicherheit
$V_{\text{Aliquot, Standard}}$	1 %
$m_{\text{Einwaage, Standard}}$	1 %
V_{Standard}	1 %
Summe für m_{dotiert}	3 %

Aus den Einzelunsicherheiten für m_{Extrakt} und m_{dotiert} ergibt sich jetzt die Gesamtunsicherheit einer Wiederfindungsrate entsprechend Gleichung 2 als Summe dieser Einzelunsicherheiten. Damit wäre die Unsicherheit der Wiederfindungsrate $8 \% + 3 \% = 11 \%$.

Die Dotierung der Tenax[®]Röhrchen wurde mit Hilfe einer Spritze durchgeführt, die Kalibration hingegen mit Eppendorf-Pipetten angesetzt. Das mit der Spritze dotierte Volumen musste mit Hilfe dieser Kalibration in einer getrennten Versuchsreihe experimentell bestimmt werden (s.o.). Dies ist letztlich die Bestimmung einer Wiederfindungsrate der Spritzen-dotierung, die auch mit einer Unsicherheit behaftet ist. Diese Unsicherheit lässt sich mit einer ähnlich wie oben durchgeführten Berechnung bestimmen, mit der Ausnahme, dass der mit Gleichung 4 und Gleichung 5 berücksichtigte Verdünnungsschritt fehlt.

Eine Berechnung der tatsächlich dotierten Masse muss also noch um die Wiederfindung der Spritzendosierung korrigiert werden:

$$m_{\text{dotiert, korr.}} = \frac{m_{\text{dotiert}}}{Wdf_{\text{Spritze}}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Unsicherheitsbilanz der tatsächlich dotierten Masse je Analyt $m_{\text{dotiert, korr.}}$ ist dann:

Größe	Unsicherheit
m_{dotiert}	3 %
Wdf_{Spritze}	9 %
Summe für $m_{\text{dotiert, korr.}}$	12 %

Hieraus ergibt sich jetzt die Gesamtunsicherheit der Wiederfindung für die Gesamtmethode bei einer mittleren Luftkonzentration zu:

$$Wdf_{\text{Gesamtmethode}} = \frac{m_{\text{Extrakt}}}{m_{\text{dotiert, korr.}}} \quad \text{Gleichung 10}$$

Größe	Unsicherheit
m_{Extrakt}	8 %
$M_{\text{dotiert, korr.}}$	12 %
Summe für $Wdf_{\text{Gesamtmethode}}$	20 %

Die Unsicherheit der Wiederfindung für die Gesamtmethode bei einer mittleren Luftkonzentration beträgt also 20 %. Den größten Beitrag zu dieser Unsicherheit trägt, wie die Rechnung zeigt, die Kalibration bzw. die Berechnung der Extraktkonzentration und die Berechnung der dotierten Masse (Wdf. der Spritzendosierung) über die Kalibrationsfunktion bei. Zur Ermittlung der Wiederfindung für das maximale Luftkonzentrationsniveau wurden prinzipiell die gleichen Arbeitsschritt durchgeführt, so dass auch hier die Unsicherheit der Wiederfindungsrate 20 % beträgt. Bei den Versuchsreihen zur Bestimmung der Wiederfindungsrate bei minimaler Luftkonzentration mussten die Extrakte nicht verdünnt werden. Dafür muss aber ein Verdünnungsschritt für den Standard zur Dotierung der Tenax[®]-Röhrchen in die Berechnung mit aufgenommen werden, so dass rein rechnerisch auch diese Wiederfindungsraten eine Unsicherheit von 20 % aufweisen. Allerdings müsste hier ein viel größerer Vertrauensbereich der Kalibration berücksichtigt werden, da die Konzentrationen der Extrakte im unteren Kalibrationsbereich lagen. Die Unsicherheit wird also deutlich größer. Dies wurde hier nicht genau nachgehalten, weil die Zulässigkeit der Berechnung der Extraktkonzentrationen sowieso fraglich ist, da die Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenzen liegen (s.o.).

Bei Auswertungen über den internen Injektionsstandard muss bei der Berechnung der Unsicherheit der Wiederfindungsraten auch noch die Einwaage, Verdünnung und Zudosierung des internen Standards berücksichtigt werden. Eine Auswertung über einen Injektionsstandard erhöht also zunächst nicht die Genauigkeit der Aussagen. Er dient letztendlich auch nur dazu, systematische Fehler bei der Probenaufgabe durch z.B. Viskositätsunterschiede zwischen Kalibrations- und Probenlösungen auszugleichen. Darüberhinaus kann er auch dazu dienen, die Unreproduzierbarkeit der Injektion bei z.B. manuellen Probenaufgaben auszugleichen. Da bei diesen Versuchsreihen mit einem Autosampler gearbeitet wurde, ist Letzteres hier nicht entscheidend. Es bleibt festzustellen, dass auch für die Auswertungen über den internen Injektionsstandard eine Unsicherheit der Wiederfindungsraten mit mindestens 20 % angesetzt werden muss.

Angesichts dieser Unsicherheitsbetrachtung muss abschließend festgestellt werden, dass die ermittelten Wiederfindungsraten für das mittlere und maximale Konzentrationsniveau im Rahmen des Erwartbaren liegen. Die Wiederfindungsversuche für das minimale Konzentrationsniveau können nicht beachtet werden, da für einige Modellanalyte die Bestimmungsgrenzen höher liegen. Substanzdurchbrüche bei der Probenahme oder Substanzverluste während der Probenaufbereitung liegen nicht vor, zumindest mit den Wiederfindungsraten als Beurteilungsbasis. Die Auswertungen über den internen Injektionsstandard sind mit Berücksichtigung der oben durchgeführten Unsicherheitsbetrachtung vergleichbar mit den Auswertungen, die rein über die externe Kalibration durchgeführt wurden.

8.5 Lagerstabilität

Die Lagerstabilität der nicht aufgearbeiteten Proben nach der Probenahme, also hier der beaufschlagten Tenax[®]-Röhrchen, ist ein wichtiger Parameter für den alltäglichen

Laborbetrieb. Es muss bekannt sein, wie lange die Tenax[®]-Röhrchen nach der Probenahme stabil gelagert werden können, ohne dass sich eine Alterung in Form von z.B. Analytverlust durch Diffusion aus den Röhrchen heraus bemerkbar macht. Dies wird dann wichtig, wenn z.B. mehr Proben genommen wurden, als direkt abgearbeitet werden können, oder wenn z.B. wegen unvorhergesehener Wartungsarbeiten an den Systemen nicht sofort nach einer Probenahme mit der Aufbereitung und Analyse begonnen werden kann.

Für die Bestimmung der Lagerstabilität ist prinzipiell genauso vorgegangen worden, wie bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten. Nach dotieren und durchsaugen von Luft wurden die Röhrchen allerdings mit Kunststoffkappen verschlossen und für 12 Tage dunkel und kühl in einem Kühlschrank gelagert. Nach diesen 12 Tagen erfolgte die Aufbereitung und Analyse, wie in Kapitel 8.4.2 beschrieben. Die Angabe der Lagerstabilität erfolgt also in Form einer Wiederfindungsrate. Es wurden je drei Röhrchen für das minimale und mittlere Luftkonzentrationsniveau präpariert. Gleichzeitig wurden Röhrchen für die Blindwertbestimmung, die nicht mit den Analyten beaufschlagt wurden, präpariert und ebenfalls im Kühlschrank eingelagert. Die Tabelle 19 und die Tabelle 20 zeigen die Wiederfindungsraten nach 12 Tagen Lagerzeit.

Tabelle 19: Wiederfindung nach 12 Tagen Lagerzeit, hier für das minimale Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 90 ng der N-Methylcarbamate und 20 ng der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch über den internen Injektionsstandard

	Wiederfindung 12 Tage Lagerzeit Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)	Wiederfindung 12 Tage Lagerzeit Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)
Propamocarb	74,14 %	23,45 %	75,52 %	21,43 %
Propoxur	104,81 %	0,90 %	101,70 %	0,88 %
Sulfotep	118,77 %	1,96 %	115,19 %	1,84 %
Carbofuran	117,38 %	6,54 %	113,55 %	6,30 %
Pirimicarb	106,43 %	1,89 %	103,90 %	1,82 %
Carbaryl	157,72 %	6,92 %	152,47 %	6,62 %
Methiocarb	146,20 %	3,84 %	141,01 %	3,69 %
Parathion-Ethyl	114,30 %	11,47 %	110,83 %	10,95 %

Tabelle 20: Wiederfindung nach 12 Tagen Lagerzeit, hier für das mittlere Konzentrationsniveau mit einer Dotierung von 10 µg der N-Methylcarbamate und 3,3 µg der Organophosphorpestizide; Auswertung sowohl über externe Standards als auch über den internen Injektionsstandard

	Wiederfindung 12 Tage Lagerzeit Auswertung mit externen Standards	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)	Wiederfindung 12 Tage Lagerzeit Auswertung mit internem Standard	Schätzwert Standard- abweichung (n = 6)
Propamocarb	82,43 %	29,48 %	76,28 %	29,18 %
Propoxur	102,13 %	1,15 %	93,97 %	1,14 %
Sulfotep	112,74 %	2,11 %	103,50 %	2,10 %
Carbofuran	108,15 %	1,90 %	99,52 %	1,89 %
Pirimicarb	96,93 %	1,21 %	89,30 %	1,20 %
Carbaryl	116,13 %	3,71 %	107,11 %	3,68 %
Methiocarb	123,13 %	4,71 %	113,35 %	4,69 %
Parathion-Ethyl	106,37 %	2,96 %	97,67 %	2,95 %

Zur Beurteilung, ob eine Alterung der präparierten Proben stattgefunden hat, müssen die Wiederfindungsraten nach den 12 Tagen Lagerungszeit mit den Wiederfindungsraten der frisch präparierten Proben aus den Versuchen in Kapitel 8.4.2 verglichen werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 22 für das mittlere Konzentrationsniveau dargestellt.

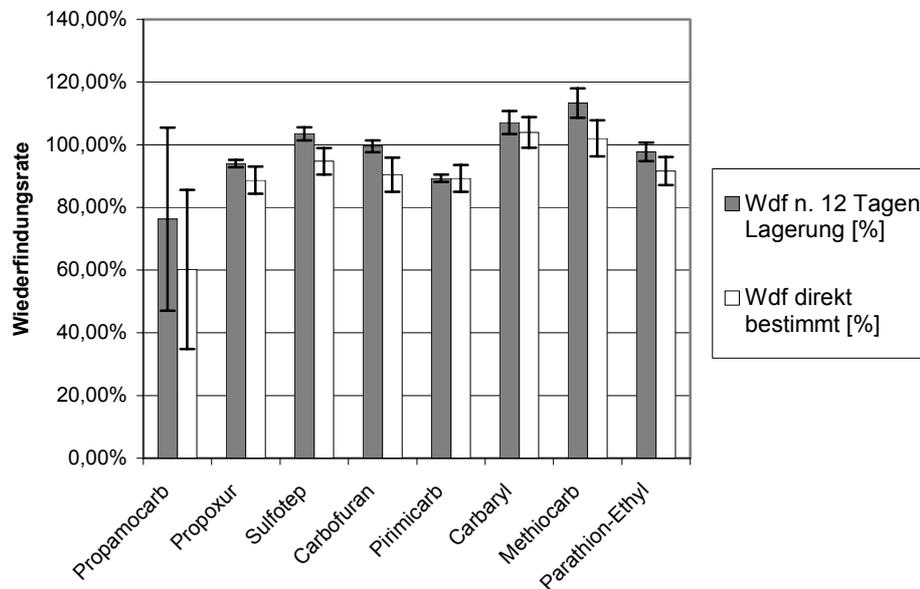


Abbildung 22: Vergleich der Wiederfindungsraten für die gesamte On-Column Referenzmethode, einmal für die frisch präparierten Proben und einmal nach 12 Tagen Lagerung im Kühlschrank; Auswertung über den internen Injektionsstandard; die Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung

Der Vergleich in Abbildung 22 zeigt eine gute Übereinstimmung der Wiederfindungsraten der frisch präparierten und 12 Tage gelagerten Proben. In Anbetracht der Unsicherheit der hier durchgeführten Wiederfindungsratenbestimmung von $\pm 20\%$ kann aufgrund der geringen Unterschiede der beiden Versuchsreihen nicht auf eine Alterung der Proben während des Lagerungszeitraumes geschlossen werden.

8.6 Fazit der Methodenüberprüfung

Als Fazit der Entwicklung der On-Column Referenzmethode kann festgestellt werden, dass alle Analyten mit Ausnahme von Propamocarb aus 720 L Luft angereichert werden können, ohne dass Substanzdurchbrüche auftreten. Auch die Lagerstabilität der beaufschlagten Tenax[®]-Röhrchen, ohne dass sich Alterungserscheinungen an den Proben zeigen, ist für einen üblichen Laborbetrieb mit 12 Tagen ausreichend. Zur Probenaufbereitung ist eine Extraktion der Analyten von Tenax[®] über den ganzen Arbeitsbereich verlustfrei durchzuführen.

Für Propamocarb, dem leichtflüchtigsten und einzigen aliphatischen N-Methylcarbamate, zeigten sich allerdings bei den Versuchen zur Bestimmung der Wiederfindung und ebenfalls bei den Versuchen zur Bestimmung der Lagerstabilität erhebliche Streuungen der Ergebnisse von teilweise $\pm 30\%$ (Schätzwert der Standardabweichungen). Obwohl diese Streuungen eine Aussage erschweren, lassen die Mittelwerte der Wiederfindungsbestimmungen von 60 – 80 % die Vermutung zu, dass Substanzverluste aufgetreten sind. Substanzdurchbrüche während der Probenahme wurden nicht beobachtet, so dass für diese Befunde keine Erklärung gegeben werden kann. Letztendlich muss festgehalten werden, dass die On-Column Referenzmethode für eine Bestimmung von Propamocarb in Luft nicht geeignet ist. Auch die Bestimmung von Methiocarb und Carbaryl ist kritisch. Für beide Substanzen zeigten sich im Gegensatz zu den anderen Substanzen deutliche Überbefunde bei den Wiederfindungsexperimenten.

Alle anderen N-Methylcarbamate sind mit diesen Methoden in Luft im Konzentrationsbereich von 0,3 bis 14 ng/L bestimmbar, wobei der untere Bereich schon kritisch ist, da dann im Bereich der Bestimmungsgrenze gearbeitet werden muss. Das gleiche gilt für die Organophosphorpestizide für Luftkonzentrationen im Bereich von 0,04 bis 229 ng/L.

Die On-Column Referenzmethode zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass nur übliches Laborequipment eingesetzt wird, es also mit geringem Aufwand in jedem analytischen Labor umzusetzen ist.

Von Nachteil ist, dass das hohe Probenvolumen (720 L Luft) verbunden mit der sehr langen Probenahmedauer (6 h) nur eine integrale Luftkonzentrationsbestimmungen erlaubt. Die Aufnahme kurzfristiger Konzentrationsprofile, z.B. die Abnahme der Luftkonzentration bei einer Lüftung des Raumes, ist nicht möglich.

Die notwendige Filtration der Tenax[®]-Extrakte, als auch die Unzuverlässigkeit des NPD und, damit verbunden, die Notwendigkeit des Einsatzes von internen Standards bzw. die Erfordernis, Ergebnisse ständig kritisch hinterfragen zu müssen, lässt die Methode wenig robust erscheinen.

9 Die Thermodesorption von PDMS-Linern

Die Vorversuche haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, eine Thermodesorptionsmethode von N-Methylcarbamaten und den beiden Organophosphorpestiziden von PDMS-Linern zu etablieren. Die Arbeiten von *Baltussen et al.* [142] zeigen weiterhin, dass PDMS zur Anreicherung semi-flüchtiger und schwerflüchtiger Substanzen aus Luft geeignet ist (s. Kapitel 6.2). Auf dieser Grundlage soll eine Luftanalytikmethode zur Bestimmung der Carbamate in Luft entwickelt werden. Sie basiert auf einer Anreicherung von ca. 1 L Luft auf einem mit 20 mg gekörntem Polydimethylsiloxan (PDMS) gefüllten PTV-Liner und anschließender Thermodesorption inkl. GC-Bestimmung mittels NPD. Mit dieser Methode soll es möglich sein, N-Methylcarbamate im Luftkonzentrationsbereich von 0,1 bis 10 ng/L zu bestimmen.

Zunächst muss nach den erfolgreichen Vorversuchen eine Optimierung der Probenüberführungsparameter für die Methode der Thermodesorption erfolgen. Wie in Tabelle 5 (Kapitel 6.3) aufgeführt, gehört zu einer grundlegenden Methodenentwicklung, nach der Optimierung, die Ermittlung wichtiger Kenndaten der Methode, wie der Arbeitsbereich aus der Grundkalibration mit Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, sowie die Bestimmung der Durchbruchvolumina für die sichere Probenahme, als auch die Wiederfindungsraten für die Gesamtmethode und die Lagerfähigkeit beaufschlagter Probenahmeröhrchen, in diesem Fall der PDMS-Liner.

9.1 Optimierung der Probenüberführungsparameter

Eine thermische Zersetzung der N-Methylcarbamate bei der Thermodesorption wird durch Anwendung eines deutlich erhöhten Säulenvordrucks (Injection Pulse) und durch die Verwendung von PDMS zwar gering gehalten, allerdings lassen die Vorversuche nicht vermuten, dass diese Zersetzung auch bei einer weiteren Optimierung der Probenüberführungsparameter vollständig unterdrückt wird. Für alle weiteren Arbeiten, insbesondere für quantitative Aussagen, ist es entscheidend, dass das relative Ausmaß der Zersetzung unabhängig von der insgesamt aufgegebenen Menge einer Substanz ist. Es würde keinen Sinn machen, eine Technik zu verfolgen, mit der Konzentrationsaussagen aufgrund einer nicht konstanten, thermischen Zersetzung der Analyten fraglich sind.

Solange Peakflächen und aufgegebene Menge eines jeden N-Methylcarbamats in einem linearen Zusammenhang stehen, kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil der sich zersetzenden Menge nicht mit der aufgegebenen Menge steigt oder fällt. Dies ist gegeben, wie die Ergebnisse der Grundkalibration später zeigen (s. Kapitel 9.2). Andererseits ist dies nur eine indirekte Schlussfolgerung, denn auch die Peakflächen der Zersetzungsprodukte selbst sollten linear mit der aufgegebenen Menge steigen. Auch dies ist gegeben, wie die Abbildung 23 zeigt. Hier wurden steigende Mengen im Bereich von 1 bis 100 ng absolut auf PDMS-Liner injiziert und bei noch nicht weiter optimierten Probenüberführungsparametern thermodesorbiert. Hier musste ein FID verwendet werden, da die Zersetzungsprodukte nicht mittels eines NPD detektiert werden können. Um auch das Zersetzungsprodukt von

Propamocarb detektieren zu können, wurde im Vergleich zu den Vorversuchen ein deutlich langsames Ofenprogramm gefahren.

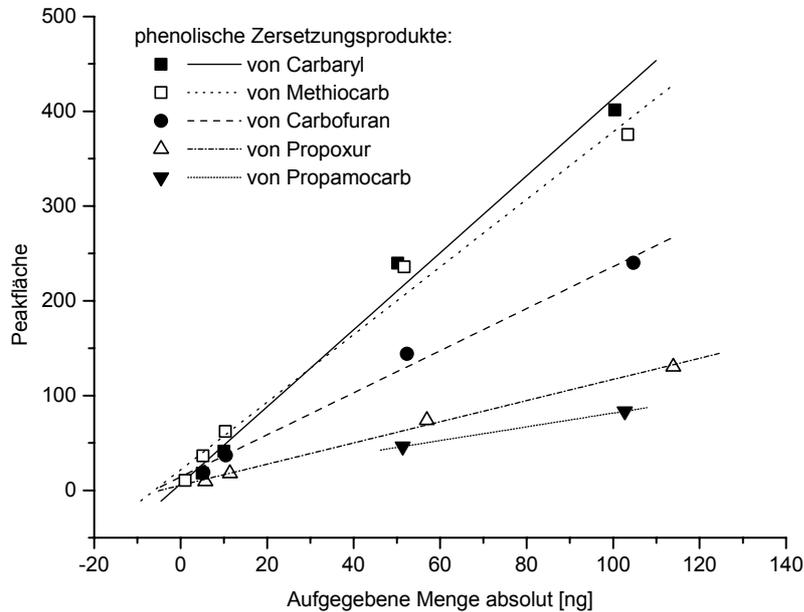


Abbildung 23: Linearität von Peakflächen und aufgegebenen Mengen der N-Methylcarbamate für die thermischen Zersetzungsprodukte. Die Detektion erfolgte mittels FID, alle chromatographischen Parameter und Geräteeinstellungen waren entsprechend denen der Vorversuche, bis auf ein langsames Ofenprogramm, um auch das Zersetzungsprodukt von Propamocarb detektieren zu können.

Auf eine Regressionsanalyse wurde verzichtet, da trotz der relativ hohen aufgegebenen Mengen an Analyten gerade für den Bereich von 1 - 10 ng die Peakflächen der thermischen Zersetzungsprodukte für eine exakte Peakflächenbestimmung viel zu klein sind. Ein linearer Zusammenhang ist aber deutlich zu erkennen, was als Grundvoraussetzung gesehen wurde, die Technik und die Methode weiter zu verfolgen.

Die weitere Optimierung der Probenüberführungstechnik sollte zum Ziel haben, die thermische Zersetzung der Carbamate, wenn möglich, noch weiter zu unterdrücken. Als Maß kann eine Steigerung der Peakflächen der Analyten bei Variation der Parameter und gleichbleibenden Aufgabemengen dienen. Eine direkte Erfolgskontrolle der Optimierungsarbeiten durch Vergleich der Peakflächen der Zersetzungsprodukte selbst war hier nicht möglich, da für die Thermodesorptionsmethode und damit auch für die Optimierungsarbeiten ein NPD verwendet werden sollte, mit dem die aliphatischen bzw. phenolischen Zersetzungsprodukte nicht detektiert werden können.

Zunächst kann zur Optimierung die Verweilzeit im Liner durch Erhöhung des Drucks herabgesenkt werden. Dieses vermindert den thermischen Stress für die Analyten. Eine

Überhitzung der Gasphase im Liner war auch als mögliche Ursache für thermische Zersetzung in Betracht gezogen worden. Es zeigte sich allerdings, dass hier die Endtemperatur des Injektorprogramms entscheidender ist als die Aufheizrate. Auf eine weitere Optimierung der Aufheizrate wurde deshalb verzichtet. Um gut auswertbare Chromatogramme zu erhalten, sollten die Peaks möglichst schmal sein. Dieses erfordert eine gute Refokussierung der Analyten am Säulenanfang. Aus diesem Grund muss auch die Anfangstemperatur des Säulenofens mit in den Optimierungsprozess mit einbezogen werden.

9.1.1 Optimierung des Drucks und der Dauer des Injection Pulses

Der Druck während der Probenüberführung erhöht zum einen den Fluss durch den Liner, was zu einer schnelleren Überführung der Analyten auf die Säule führt. Andererseits unterdrückt ein höherer Druck die thermische Zersetzung. Beide Effekte führen zu einem geringeren Ausmaß an thermischer Zersetzung der Carbamate. Allerdings ist ein hoher Fluss nachteilig für eine Fokussierung der Analyten am Anfang der Trennsäule. Diese wird umso schlechter, je länger ein hoher Transferfluss aufrechterhalten wird. In dieser Versuchsreihe sollte deshalb das Zusammenspiel von Druck und Dauer des Injection Pulse im Bereich von 35 - 200 kPa und 1 - 3 min bei einer mittleren Probenüberführungstemperatur (hier 230°C Endtemperatur des Injektorprogramms) untersucht werden, um letztendlich die Dauer mit dem Ziel einer guten Refokussierung so kurz wie möglich zu halten.

35 kPa als Injektordruck markiert die untere Grenze des sinnvollen Einstellbereichs, da dieser Druck benötigt wird, den schon für die Chromatographie nötigen Säulenfluss von 5 mL/min (bei 120°C Ofentemperatur, ID Säule 0,53 mm) aufrecht zu erhalten. Drücke von über 200 kPa sind zwar noch einstellbar, aber hiermit wird schon der obere Einstellbereich der Gaschromatographen erreicht. Eine Desorptionszeit von über 3 min erscheint auch nicht sinnvoll, da dann erfahrungsgemäß keine genügende Refokussierung der Analyten am Säulenanfang mehr stattfindet.

Die Güte der Refokussierung ist neben Fluss und Ofentemperatur stark von der Anwesenheit von Lösungsmittel und dem dadurch auftretenden Lösungsmittelleffekt verbunden. Für die Versuche zur Optimierung der Probenüberführungsparameter, aber auch für die weiteren Arbeiten zur Entwicklung der Thermodesorptionsmethode müssen immer wieder Lösungen der Analyte auf die PDMS-Liner injiziert werden. Auf diese Art und Weise ermittelte Wiederfindungsraten, Durchbruchvolumina oder auch die Kalibrationsfunktionen können verfälscht sein, da bei diesen Untersuchungen im Gegensatz zu Realproben ein Einfluss des Lösungsmittelleffektes auf die Chromatographie nicht ausgeschlossen werden kann. Um diese mögliche Verfälschung auszuschließen, sollte bei allen Realprobenmessungen eine Lösung des internen Injektionsstandards 4-Nitrobenzylbromid vor der Thermodesorption auf das PDMS-Bett injiziert werden. Somit wäre ein Einfluss des Lösungsmittelleffektes sowohl bei z.B. Flüssigkalibrationen als auch bei den eigentlichen Probemessungen gegeben. Zusätzlich ist eine Auswertung über den internen Standard möglich. Trotzdem sollte der Lösungsmittelleffekt möglichst begrenzt werden, indem vor der eigentlichen Probenüberführung das Restlösungsmittel auf dem Liner bei niedrigen Temperaturen mit dem

Trägergasfluss ausgeblendet wird. Dieses hat den Vorteil, dass die Starttemperatur des GC-Ofens deutlich über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen kann und damit die Dauer eines GC-Laufs stark verkürzt wird. Als Lösungsmittel diente hier Aceton (Siedepunkt: 56°C), demzufolge wurde das Lösungsmittel bei 30°C ausgeblendet, die Ofenstarttemperatur konnte auf 120°C gesetzt werden. Im Folgenden sind die wichtigsten chromatographischen Parameter und Geräteeinstellungen aufgeführt.

Wichtige Chromatographische Parameter / Geräteeinstellungen:

Säule	HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 µm Film), Vorsäule 1 m desaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 5 mL/min constant flow (43 cm/sec), Trägergas Helium Temp.: 120°C (3 min), 10°C/min auf 190°C (3 min), 10°C/min auf 240°C (0 min) 40°C/min auf 280°C (3min)
Injektion Pulse Splitless	Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), desaktivierter Liner mit 20 mg PDMS Temp.: 30°C (1 min), 12°C/sec auf 100°C (0 min), 5°C/sec auf 230°C (5 min) Injection Pulse X kPa für Y min splitless, dann 70 mL/min split; X = 35, 50, 100, 150 oder 200 kPa; Y = 1, 2 oder 3 min
Konzentrationen	Carbamate 5 ng/µL; Organophosphorpestizide 0,65 ng/µL; 4-Nitrobenzylbromid 16 ng/µL (interner Standard); Injektionsvolumen 1 µL
Detektion	NPD; Temp. 300°C; Wasserstoffversorgung „off“ für 4,5 min

In Abbildung 24 bis Abbildung 26 sind die Ergebnisse der Optimierungsversuche dargestellt. Es sind jeweils die Peakbreiten und Peakflächen von Propamocarb, Carbofuran und Parathion-Ethyl bei den verschiedenen Injection Pulse - Drücken gegen die Dauer des Injection Pulse aufgetragen. Diese drei Analyten sind hier zu Darstellung ausgewählt worden, da Propamocarb der leichtflüchtigste Analyt und Parathion-Ethyl der schwerflüchtigste Analyt ist. Carbofuran dient als ein weiteres Beispiel für die thermolabilen N-Methylcarbamate. Die entsprechenden Daten für alle anderen Analyte sind tabellarisch im Anhang 12.4 aufgeführt.

Da die Thermodesorptionsmethode auf einer Detektion mittels NPD beruhen soll, können die Zersetzungsprodukte der N-Methylcarbamate nicht selbst bestimmt werden. Als Indikator für eine gut unterdrückte Zersetzung muss hier die Maximierung der Peakfläche des eigentlichen Carbamats dienen. Die Peakbreite ist ein Maß für die Refokussierung der Analyten am Säulenanfang. Hier gilt, je schmaler die Peaks sind, desto besser war die Refokussierung.

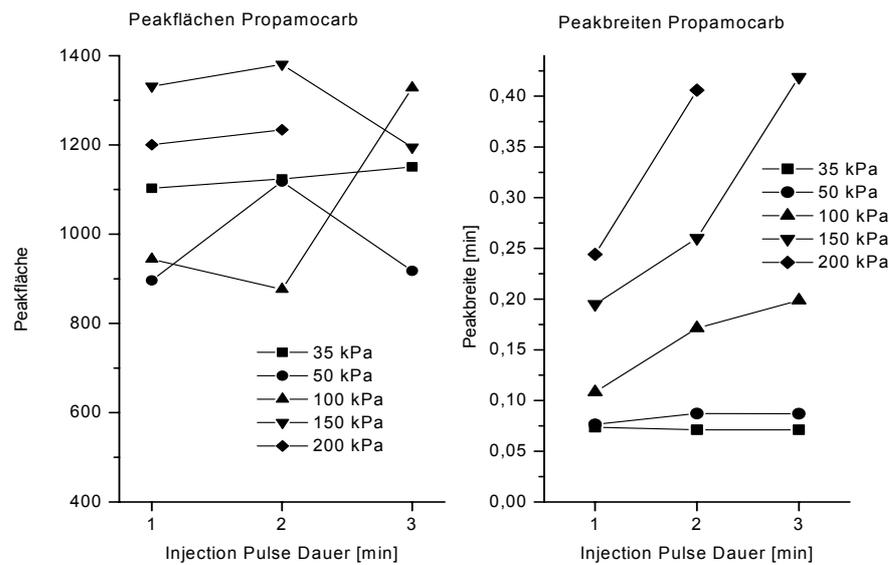


Abbildung 24: Optimierung der Probenüberföhrungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten und Peakflächen von Propamocarb in Abhängigkeit von Druck und Dauer des Injection Pulse (Endtemperatur des Injektorprogramms 230°C, Temperatur des Säulenofens 120°C)

Die Abbildung 24 zeigt deutlich, dass die Refokussierung des leichtflüchtigsten Analyten Propamocarb problematisch ist. Die Peakbreite steigt mit dem Druck und der Dauer des Injection Pulse dramatisch an. Dies geht so weit, dass bei 200 kPa und 3 min Injection Pulse kein auswertbarer Peak mehr detektiert wird. Der Verlauf der Peakflächen von Propamocarb zeigt im Vergleich zu den anderen Modellanalyten nur eine geringe Abhängigkeit vom Druck und von der Dauer des Injection Pulse. Da Propamocarb relativ flüchtig ist, kann es schon bei sehr milden Bedingungen vom PDMS thermodesorbiert werden. Dass die Peakflächen dennoch mit dem Druck ansteigen, spricht für eine auch hier wirksame Unterdrückung der thermischen Zersetzung. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die gesamte Versuchsreihe für den 100 kPa Injection Pulse widersprüchliche und nicht erklärbare Ergebnisse zeigt. Hier ist höchstwahrscheinlich die Ausführung misslungen. Die Reihe wurde trotzdem nicht wiederholt, da erstens die Tendenz über die Reihen der anderen Druckeinstellungen erkennbar ist, und zweitens die verschiedenen Druckeinstellungen bei den weiteren Untersuchungen zur Optimierung der Probenüberföhrungsparameter auch durchgeführt werden mussten und dort diese Probleme nicht mehr auftraten (s. Kapitel 9.1.2 und 9.1.3).

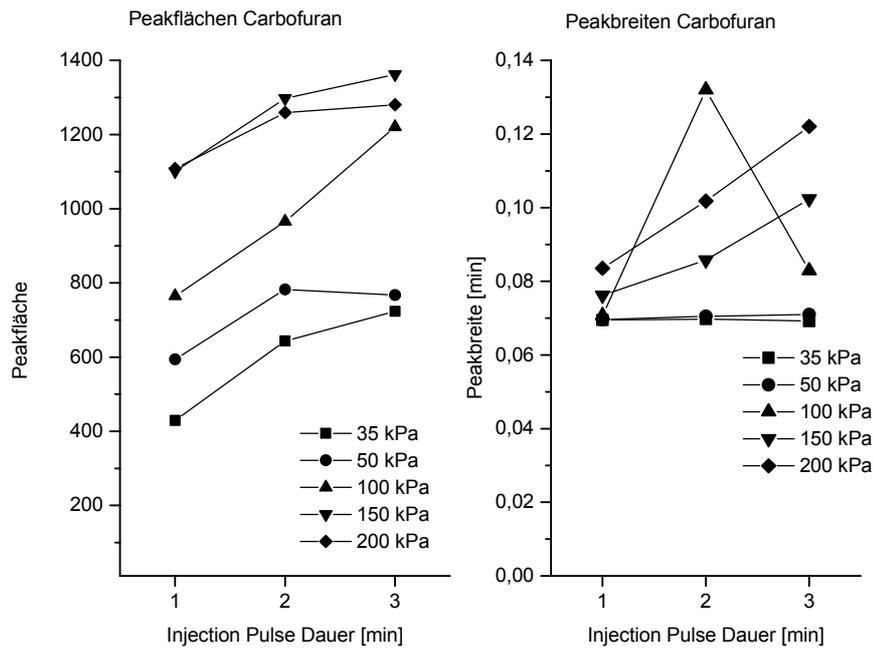


Abbildung 25: Optimierung der Probenüberföhrungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten und Peakflächen von Carbofuran in Abhängigkeit von Druck und Dauer des Injection Pulse (Endtemperatur des Injektorprogramms 230°C, Temperatur des Säulenofens 120°C)

Bei Carbofuran ist die Abhängigkeit der Peakbreite nicht mehr so stark abhängig vom Druck und der Dauer des Injection Pulse. Carbofuran ist schon schwerer flüchtig und lässt sich deshalb auch besser am Säulenanfang refokussieren. Im Gegensatz dazu steigen die Peakflächen deutlicher, wenn der Druck und die Dauer des Injection Pulse erhöht werden. Eine maximale Peakfläche wird allerdings schon bei 150 kPa und 2 min Desorptionszeit erreicht. Diese Effekte zeigen sich noch deutlicher bei Parathion-Ethyl (s. Abbildung 26).

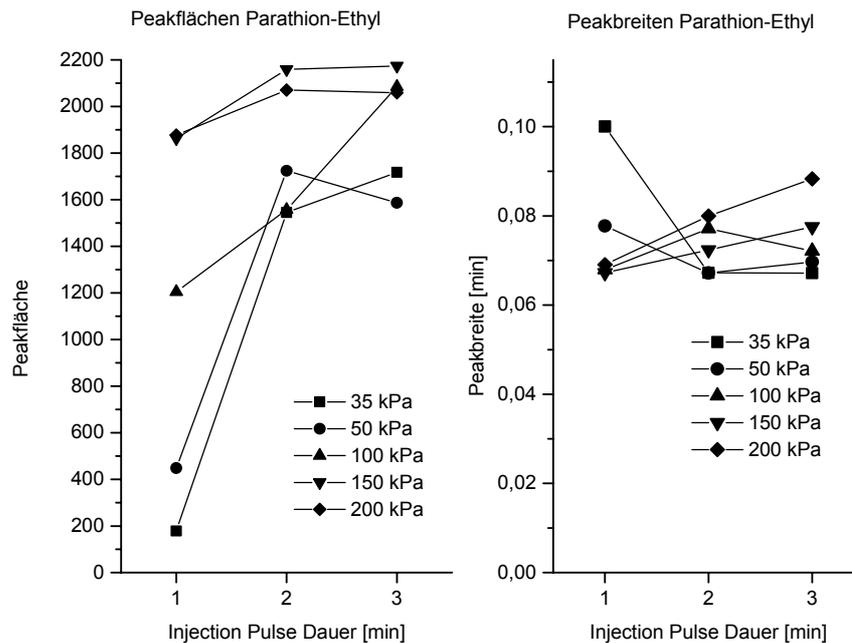


Abbildung 26: Optimierung der Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten und Peakflächen von Parathion-Ethyl in Abhängigkeit von Druck und Dauer des Injection Pulse (Endtemperatur des Injektorprogramms 230°C, Temperatur des Säulenofens 120°C)

Die Peakbreite von Parathion-Ethyl beträgt über den ganzen Einstellungsbereich hinweg durchschnittlich 0,08 min und ist nahezu unabhängig vom Druck und der Dauer des Injection Pulse. Es zeigt sich, dass Parathion-Ethyl genügend schwerflüchtig ist, um auch bei sehr hohen Flüssen von nahezu 30 mL/min gut fokussiert zu werden.

Bei einer Steigerung des Drucks des Injection Pulse von 35 auf 200 kPa nimmt die Peakfläche ca. um den Faktor 10 zu. Da Parathion-Ethyl zumindest bei den hier vorliegenden Bedingungen keine thermische Zersetzung zeigt, ist dieser dramatische Anstieg der Peakfläche alleine auf eine verbesserte Thermodesorptionseffizienz durch den erhöhten Trägergasfluss durch den Injektor zu erklären. Es darf vermutet werden, dass ähnliche Peakflächen auch bei geringeren Drücken, aber einer höheren Desorptionstemperatur erreicht würden. Allerdings ist in dieser Versuchsreihe ab 150 kPa und 2 min Desorptionsdauer keine weitere Verbesserung mehr zu erzielen, so dass bei diesen Bedingungen höchstwahrscheinlich das Maximum für die Desorptionseffizienz erreicht ist. Dieses muss durch spätere Wiederfindungsbestimmungen überprüft werden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass eine Druckeinstellung von 150 kPa ausreichend zur Unterdrückung der thermischen Zersetzung der Carbamate ist. Für die hier eingestellte Endtemperatur des Injektors von 230°C werden 150 kPa Injektionsdruck bzw. der daraus resultierende hohe Fluss von 24 mL/min (s. Tabelle 22, Kapitel 9.1.3) gebraucht, um für die schwerflüchtigen Analyten eine ausreichende Desorptionseffizienz zu erzielen. Die Desorptionszeit sollte mindestens 2 min betragen, da durch das Temperaturprogramm des

Injektors schon fast 32 sec vergehen, bis die Endtemperatur erreicht ist. Bei einer Desorptionszeit von z.B. 1 min bleibt also weniger als eine halbe Minute zur Überführung der schwerflüchtigsten Analyte. Dies kann schon zu wenig sein, wie das Beispiele von Parathion-Ethyl zeigt. Bei einer Desorptionszeit von 3 min ist allerdings die Refokussierung des leichtflüchtigsten Carbamat Propamocarb nur bedingt gut. Die Peakbreiten steigen dramatisch auf fast 0,45 min bei den höheren Injektionsdrücken. Dies ist im Sinn einer guten Auswertbarkeit der Chromatogramme nicht tragbar. Im Folgenden sollte also untersucht werden, ob sich die Desorptionseffizienz durch eine Variation der Endtemperatur des Injektorprogramms noch steigern lässt, ohne dass eine vermehrte thermische Zersetzung der Carbamate auftritt. Des weiteren sollte versucht werden, durch tiefere Temperaturen des Säulenofens die Refokussierung der Analyten auf der stationären Phase der Trennsäule stärker zu unterstützen.

9.1.2 Optimierung des Drucks und der Endtemperatur des Injection-Pulse

Die Endtemperatur des Injektorprogramms ist neben dem Injektordruck während der Probenüberführung der zweite wichtige Parameter zur Unterdrückung der thermischen Zersetzung der Carbamate. Bei einer zu hohen Endtemperatur wird die Gasphase im Injektor heißer als es für eine thermische Desorption nötig ist. Ist sie allerdings zu niedrig, dann besteht die Gefahr der unvollständigen Desorption und Memoryeffekte sind die Folge. Aus diesem Grund sollte ein Optimum von Injektordruck und Injektorendtemperatur im Bereich von 50 bis 200 kPa und 210 bis 250°C gesucht werden.

Bei einer Injektorendtemperatur kleiner als 210°C treten schon sehr deutliche Memoryeffekte auf. Bei einer Nachdesorption eines dotierten und bei 200°C schon einmal thermisch desorbierten Liners zeigen sich gerade die schwerflüchtigen Analyten wie z.B. Parathion-Ethyl im Chromatogramm der Nachdesorption. Eine Injektorendtemperatur kleiner 210°C ist also nicht sinnvoll. Der schwerflüchtigste Analyt ist hier Parathion-Ethyl. Es eluiert in diesen Versuchen schon bei einer Ofentemperatur von ca. 240°C von der GC-Säule, deren stationäre Phase ähnlich unpolar ist wie PDMS. Damit sind Desorptionstemperaturen von über 250°C auch nicht sinnvoll. Die Analyten werden schon bei geringeren Temperaturen „mobil“, eine höhere Temperatur würde nur zu einem vermehrten thermischen Stress führen.

Die Desorptionszeit wurde für diese Versuchsreihe auf 2 min eingestellt, was sich, wie die Optimierungsergebnisse in Kapitel 9.1.1 zeigen, als vernünftig herausgestellt hat. Alle anderen chromatographischen Parameter und Geräteeinstellungen entsprechen denen der Versuchsreihe zur Optimierung des Druckes und der Dauer des Injection Pulse (s. Kapitel 9.1.1).

Die Probenüberführung erfolgt auch hier splitless. Der Injektordruck bzw. der Säulenvordruck ist entscheidend für den Fluss durch die Säule, welcher im splitless-Modus auch den Trägergasfluss durch den Injektor bestimmt. Allerdings muss der Injektorfluss noch um die Injektortemperatur korrigiert werden, da nach dem Gesetz für ideale Gase bei einem

gegebenen Druck das Volumen proportional mit der Temperatur steigt. Zur Unterdrückung der thermischen Zersetzung wurde die Verweilzeit als ein wichtiger Parameter ausgemacht. Diese wird hauptsächlich durch den Fluss durch den Injektor und damit bei diesen splitless-Versuchen durch den Injektordruck während des Injection Pulse geregelt. Da bei dieser Versuchsreihe aber auch die Injektorendtemperatur variiert werden sollte, könnte man versucht sein, eventuelle Veränderungen bei der Zersetzung der Carbamate nicht auf die Temperatur, sondern auf den hierdurch veränderten Injektor-Fluss zurückzuführen. Aus diesem Grund sind in Tabelle 21 die Trägergasflüsse durch den Injektor für Injektorendtemperaturen von 210°C bis 250°C und Injektordrücken von 50 bis 200 kPa für die hier verwendete Säule und Helium als Trägergas zusammengestellt. Die Tabelle zeigt deutlich, dass der Einfluss der Temperatur auf den Fluss durch den Injektor im Vergleich zum Einfluss des Drucks sehr gering ist. Eventuelle Effekte einer Variation der Injektorendtemperatur auf die Zersetzung der Carbamate werden also hauptsächlich auf die Temperaturänderung selbst und nicht auf die hierdurch veränderten Flüsse zurückzuführen sein.

Tabelle 21: Resultierende Trägergasflüsse durch den Injektor bei Variation von Injektordruck und Injektorendtemperatur; berechnet für: Helium als Trägergas, Säule 30 m x 0,53 mm ID, Säulentemperatur 120°C

Injektorendtemperatur	Druck Injection Pulse			
	50 kPa	100 kPa	150 kPa	200 kPa
210°C	9,1 mL/min	16,5 mL/min	23,0 mL/min	29,2 mL/min
230°C	9,5 mL/min	17,1 mL/min	24,0 mL/min	30,5 mL/min
250°C	9,9 mL/min	17,8 mL/min	24,9 mL/min	31,7 mL/min

Abbildung 27 bis Abbildung 29 unterstreichen die schon in Kapitel 9.1.1 diskutierten Abhängigkeiten der Peakbreiten und Peakflächen vom Druck des Injection Pulse. Allerdings ist außer für Parathion-Ethyl kaum eine Abhängigkeit der Peakflächen von der Endtemperatur des Injektorprogramms feststellbar. Dieses war so nicht erwartet worden. Vielmehr bestand die Befürchtung, dass bei höheren Endtemperaturen für die Desorption eine verstärkte thermische Zersetzung der Carbamate auftreten würde und die Peakflächen bei höheren Desorptionstemperaturen kleiner werden. Wahrscheinlich werden die flüchtigeren, thermolabilen N-Methylcarbamate schon vor Erreichen der Injektorendtemperatur aus dem Liner auf die Säule überführt. Auch bei Parathion-Ethyl wird die erwartete Steigerung der Desorptionseffizienz nur für den geringen Injection Pulse-Druck von 50 kPa beobachtet. Bei den höheren Drücken bis 200 kPa ist die Desorptionseffizienz im Bereich von 210 bis 250°C unabhängig von der Endtemperatur des Injektorprogramms. Leider lassen sich die Absolutwerte der Peakflächen der Versuchsreihen in Kapitel 9.1.1 und Kapitel 9.1.2 nicht direkt miteinander vergleichen, da zwischen den beiden Versuchsreihen Wartungsarbeiten am NPD durchgeführt werden mussten.

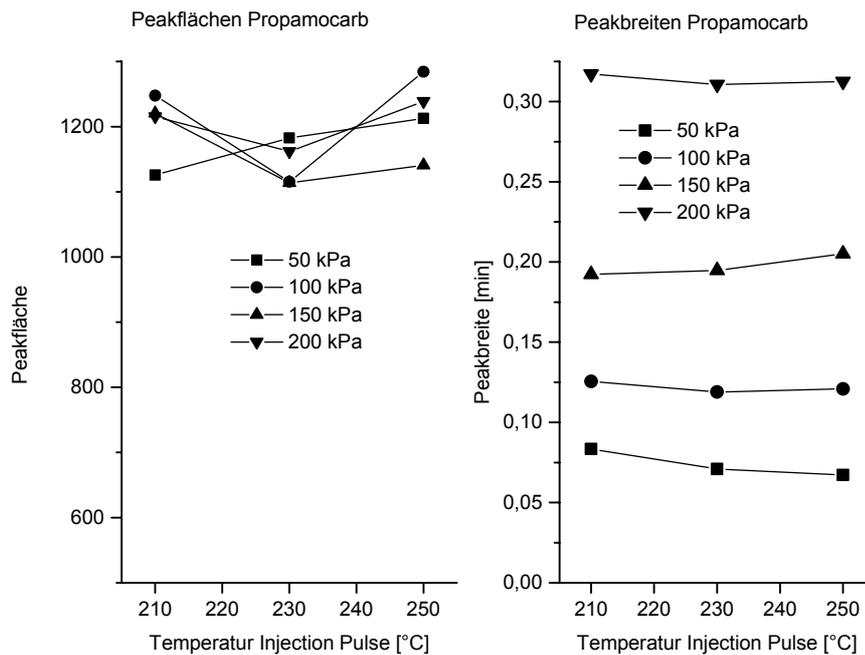


Abbildung 27: Optimierung der Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten und Peakflächen von Propamocarb in Abhängigkeit vom Druck des Injection Pulse und der Endtemperatur des Injektorprogramms (Dauer des Injection Pulse 2 min, Temperatur des Säulenofens 120°C)

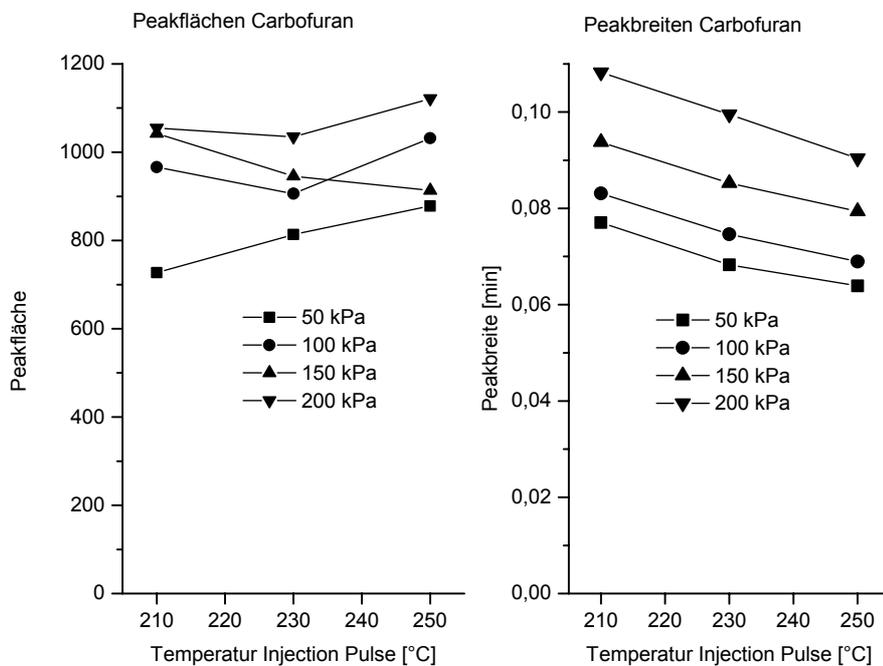


Abbildung 28: Optimierung der Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten und Peakflächen von Carbofuran in Abhängigkeit vom Druck des Injection Pulse und der Endtemperatur des Injektorprogramms (Dauer des Injection Pulse 2 min, Temperatur des Säulenofens 120°C)

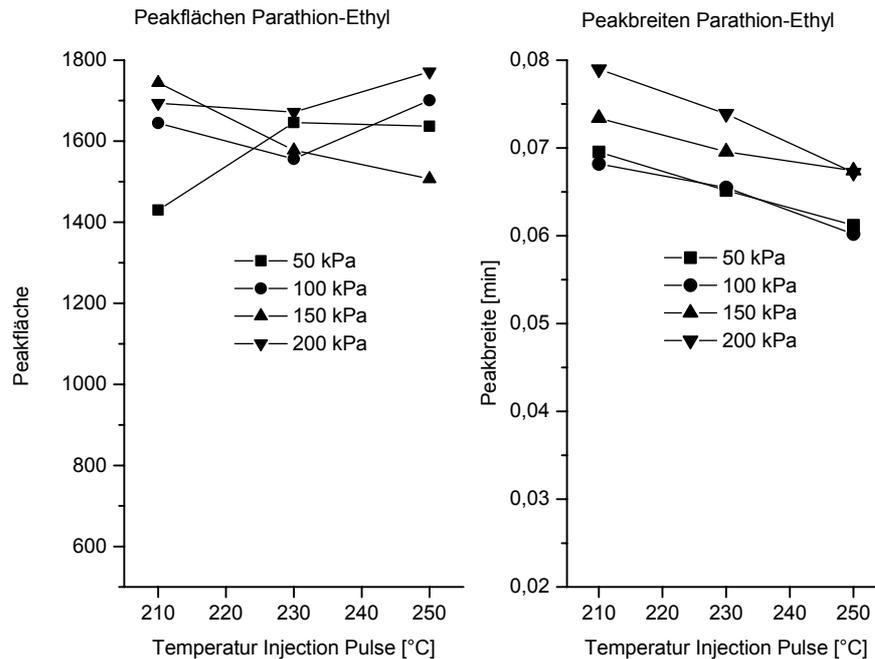


Abbildung 29: Optimierung der Probenüberführungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten und Peakflächen von Parathion-Ethyl in Abhängigkeit vom Druck des Injection Pulse und der Endtemperatur des Injektorprogramms (Dauer des Injection Pulse 2 min, Temperatur des Säulenofens 120°C)

Abschließend zu dieser Versuchsreihe lässt sich feststellen, dass eine Endtemperatur des Injektorprogramms mit 230°C für die thermische Desorption von PDMS auch für die schwerflüchtigen Analyten völlig ausreichend ist, solange der Druck des Injection Pulse mindestens 100 kPa beträgt. Dieser Druck sollte aber auch nicht höher als 150 kPa sein, da ansonsten die Refokussierung der leichtflüchtigen Analyte nicht ausreichend gelingt. Diese Beobachtungen decken sich mit denen der Versuchsreihe in Kapitel 9.1.1.

9.1.3 Optimierung des Drucks und der Ofenstarttemperatur für den Injection-Pulse

Die Versuchsreihen zur Optimierung der Probenüberführungsparameter (Kapitel 9.1.1 und 9.1.2) zeigen, dass hinsichtlich einer weitergehenden Unterdrückung der thermischen Zersetzung beim Injection Pulse mindestens ein Druck von 150 kPa angelegt werden sollte, wobei die Dauer mindestens 2 min betragen muss. Bei diesen Bedingungen sind aber die Peakbreiten für die leichterflüchtigen Analyten, insbesondere für Propamocarb mit bis zu 0,3 min, für eine sichere Peakflächenbestimmung eigentlich viel zu groß. Aus diesem Grund soll in dieser weiteren Versuchsreihe bestimmt werden, ob insbesondere bei hohen Injektordrücken von 150 oder 200 kPa mit einer Absenkung der Ofenstarttemperatur die Refokussierung der Analyten am Säulenanfang verbessert werden kann.

Bei einer Absenkung der Ofentemperatur steigt bei gleichem Druck der Trägergasfluss über die Säule und damit bei diesen splitless-Versuchen auch der Fluss durch den Injektor. Leider ist es mit der Pneumatikregelung nur durch eine Umrechnung möglich, immer konstante Injektorflüsse für den Injection Pulse bei variierenden Säulentemperaturen einzustellen. Aus Gründen der Praktikabilität wurde auch hier 150 kPa und 200 kPa für den Injektionsdruck gewählt und nicht versucht, Flüsse entsprechend denen der vorausgegangenen Versuche einzustellen. In Tabelle 22 sind die resultierenden Trägergasflüsse durch den Injektor in Abhängigkeit vom Injektordruck und Säulentemperatur (Säule: 30 m x 0,53 mm ID) zusammengestellt, auch hier für eine mittlere Injektorendtemperatur von 230°C.

Tabelle 22: Resultierende Trägergasflüsse durch den Injektor bei Variation von Injektordruck und Säulentemperatur; berechnet für: Helium als Trägergas, Säule 30 m x 0,53 mm ID, Injektorendtemperatur 230°C

Säulentemperatur	Druck Injection Pulse	
	150 kPa	200 kPa
80°C	28,8 mL/min	36,5 mL/min
100°C	26,2 mL/min	33,3 mL/min
120°C	24,0 mL/min	30,5 mL/min

In Abbildung 30 ist beispielhaft für den leichtflüchtigsten Analyt Propamocarb und den schwerflüchtigsten Analyt Parathion-Ethyl der Verlauf der Peakbreiten als Maß für die Güte der Refokussierung in Abhängigkeit von der Starttemperatur des Säulenofens für Injection Pulse-Drücke von 150 und 200 kPa dargestellt. Die entsprechenden Werte für alle anderen Modellanalyte sind wieder tabellarisch in Anhang 12.4 aufgelistet.

Wie schon nach den vorausgegangenen Versuchsreihen zur Optimierung der Probenüberführungsparameter zu vermuten war, lässt sich die Refokussierung von Propamocarb während der Desorption von den PDMS-Linern am Anfang der Trennsäule durch eine Absenkung der Ofentemperatur auf 80°C deutlich verbessern. Im Vergleich dazu ist die Refokussierung von Parathion-Ethyl nahezu unabhängig von der Ofentemperatur. Bei einer Absenkung von 120°C auf 100°C sind die Peaks von Propamocarb nicht einmal mehr halb so breit. Mit Peakbreiten von 0,11 min bei einem 200 kPa Injection Pulse bzw. 0,09 min bei einem 150 kPa Injection Pulse ist die Refokussierung von Propamocarb vergleichbar mit der von Parathion-Ethyl. Eine weitere Absenkung der Ofentemperatur auf 80°C bringt noch einmal eine leichte Verbesserung, diese ist aber nur noch von geringem Ausmaß.

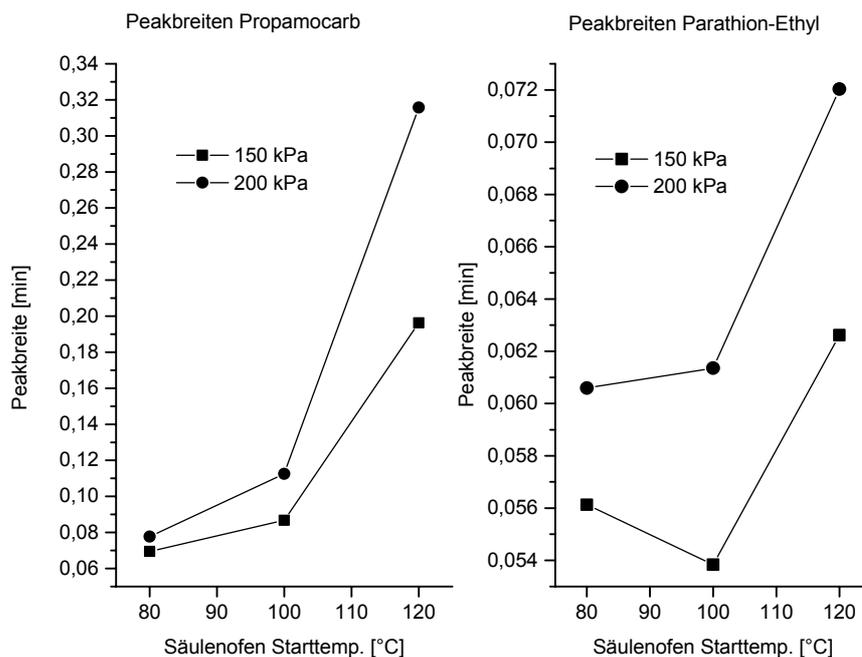


Abbildung 30: Optimierung der Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern: Peakbreiten von Propamocarb und Parathion-Ethyl in Abhängigkeit vom Druck des Injection Pulse und der Temperatur des Säulenofens (Dauer des Injection Pulse 2 min, Endtemperatur des Injektorprogramms 230°C)

9.1.4 Fazit der Optimierung der Probenüberförungsparameter

Die Tabelle 23 listet die in den vorangegangenen Versuchsreihen optimierten Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption der N-Methylcarbamate und Organophosphorpestizide von PDMS-Linern auf. Letztlich muss hier ein Kompromiss zwischen guter Desorptionseffizienz und Unterdrückung der thermischen Zersetzung auf der einen Seite und einer ausreichenden Refokussierung und auch zügigen Chromatographie auf der anderen Seite eingegangen werden. Nach den Ergebnissen der Optimierungsversuche könnte man versucht sein, einfach die jeweils extremsten Bedingungen zu wählen, also z.B. 200 kPa für den Injection Pulse und dafür 80°C Ofentemperatur oder noch weniger für die Refokussierung. Mit diesen Bedingungen wären alle Anforderungen sicher erfüllt. Die Ergebnisse der Optimierungsversuche zeigen, dass bei 150 kPa Injection Pulse und 100°C Ofentemperatur die Desorption genauso effizient verläuft und auch die Refokussierung ähnlich gut ist. Durch die höhere Ofenstarttemperatur kann der chromatographische Lauf vorteilhafterweise etwas kürzer gestaltet werden. Letztendlich wurden diese Bedingungen gewählt, da es mit einem 150 kPa Injection Pulse möglich ist, vergleichende Untersuchungen mit dem unselektiven, aber dafür zuverlässigen FID durchzuführen. Bei dem doch hin und wieder unsteten Verhalten des NPD kann diese prinzipielle Möglichkeit für die weiteren Arbeiten hilfreich sein. Bei einem 200 kPa Injection Pulse kann ein FID nicht mehr verwendet werden, da der hohe Fluss die Flamme gerade bei etwas größeren Lösungsmittelfrachten ausbläst.

Tabelle 23: Optimierte Probenüberförungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern

Druck des Injection Pulse	150 kPa
Dauer des Injection Pulse	2 min
Endtemperatur des Injektorprogramms	230°C
Starttemperatur des Säulenofens	100°C

9.2 Grundkalibration

Nach Optimierung der Probenüberförungsparameter konnte eine Grundkalibration für die Methode der Thermodesorption von PDMS-Linern durchgeführt werden. Hierzu wurden PDMS-Liner mit Lösungen steigender Konzentration an Pestiziden in Aceton beaufschlagt, in den PTV-Injektor eingeführt und der chromatographische Lauf gestartet. Da diese Prozedur sehr lange dauert, war es nicht möglich, die Grundkalibration über den gesamten Arbeitsbereich mit Mehrfachinjektionen an einem Arbeitstag durchzuführen. Aus diesem Grund wurde die Grundkalibration so durchgeführt, dass für den unteren Arbeitsbereich von 0,02 – 0,2 ng absolut für die N-Methylcarbamate und 0,0025 – 0,125 ng absolut für die Organophosphorpestizide Mehrfachinjektionen erfolgten, so dass die Nachweisgrenzen bzw. Erfassungsgrenzen und die Bestimmungsgrenzen in Anlehnung an die DIN 32545 ermittelt werden konnten. In einem zweiten Schritt konnte dann an einem anderen Tag die Linearität über den gesamten Arbeitsbereich von 0,02 – 20 ng absolut für die N-Methylcarbamate und 0,0025 – 2,5 ng absolut für die Organophosphorpestizide mit Einfachinjektionen je Konzentrationslevel ermittelt werden.

Die Abbildung 31 und die Abbildung 32 zeigen beispielhaft die erhaltenen Kalibrationsfunktionen, einmal für den unteren Bereich und einmal für den gesamten Arbeitsbereich. In Tabelle 24 sind die ermittelten Kenndaten zusammengefasst.

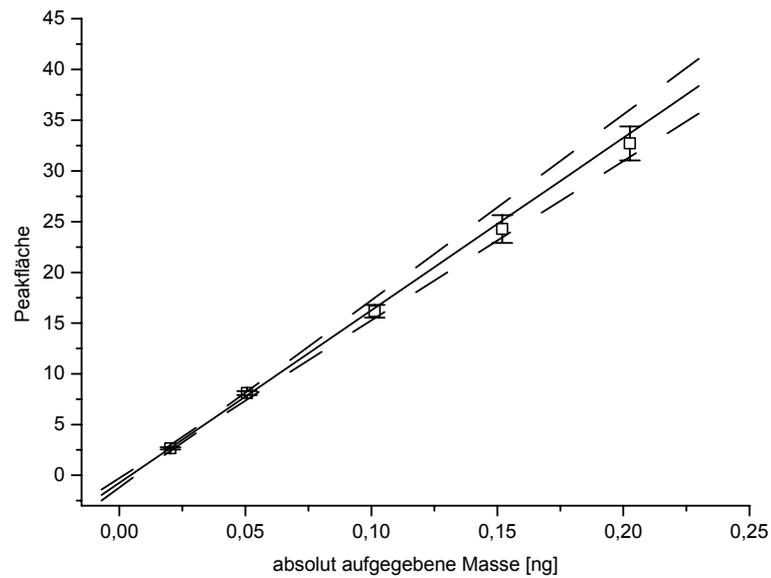


Abbildung 31: Kalibrationsfunktion für die Thermodesorption von Carbofuran von PDMS-Linern; Bereich 0,02 - 0,2 ng absolut zur Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen; die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse; Zusätzlich dargestellt ist der 95%-Vertrauensbereich

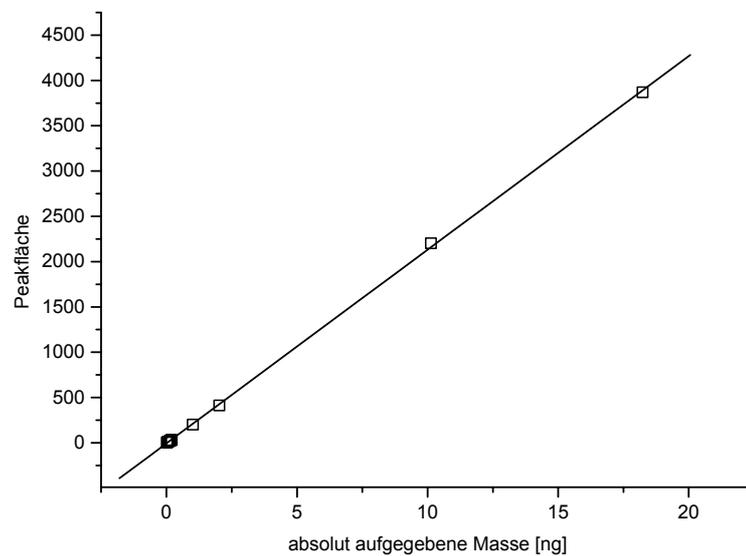


Abbildung 32: Kalibrationsfunktion für die Thermodesorption von Carbofuran von PDMS-Linern; Bereich 0,02 - 20 ng absolut zur Überprüfung der Linearität; die Regressionsfunktion entspricht einer ungewichteten linearen Regressionsanalyse

Tabelle 24: Zusammenfassung der Kenndaten der Grundkalibration für die Thermodesorptionsmethode von PDMS-Linern für die Kalibration über externe Standards, die Angabe der Grenzen bezieht sich auf die absolute Masse je Analyt auf den Linern

Substanz	Nachweisgrenze [ng]	Erfassungsgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]	Reststandardabweichung s_y [AREA]	Verfahrensstandardabweichung s_{x0} [ng]	Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} [%]
Propamocarb	0,012	0,017	0,027	0,918	0,0228	21,9 %
Propoxur	0,007	0,011	0,021	2,829	0,0145	12,7 %
Sulfotep	0,0003	0,0005	0,002*	1,431	0,0003	2,2 %
Carbofuran	0,004	0,007	0,020*	1,485	0,0087	8,3 %
Pirimicarb	0,005	0,009	0,020*	2,529	0,0089	8,5 %
Carbaryl	0,017	0,019	0,025	2,268	0,0376	35,5 %
Methiocarb	0,003	0,004	0,021*	0,638	0,0048	4,4 %
Parathion-Ethyl	0,0005	0,001	0,0018	0,904	0,0003	2,5 %

* Die aus der Kalibrationsfunktion ermittelte Grenze liegt unterhalb der Konzentration des kleinsten Standards und wurde hochgesetzt, da das Erscheinungsbild des Chromatograms die Auswertung einer kleineren Substanzmenge nicht zulässt.

Die Tabelle 24 zeigt, dass die Bestimmungsgrenzen für die Carbamate im Bereich von ca. 0,02 bis 0,03 ng absolut liegen. Damit sind sie etwas niedriger, als sie für die Referenzmethode (on-column Injektion) ermittelt wurden, aber sie liegen in der gleichen Größenordnung. Ähnliches gilt für die Organophosphorpestizide mit Bestimmungsgrenzen im Bereich von 0,002 ng absolut. Da geplant war, zur Entwicklung der Analysenmethode eine Anreicherung von 1 L Probeluft vorzusehen, sind die erzielten Bestimmungsgrenzen mehr als ausreichend. Falls z.B. Substanzdurchbrüche zu erwarten sind oder eine zu starke Anreicherung störender Matrix auftritt, wäre es sogar möglich, das Probevolumen auf 1/3 zu verringern und trotzdem im angestrebten Arbeitsbereich von 0,1 –10 ng/L Wirkstoff in Luft (bezogen auf die Carbamate) zu bleiben.

9.3 Durchbruchvolumina für PDMS-Liner

Im Gegensatz zur On-Column Referenzmethode, bei dem 100 mg Tenax® als Adsorbens eingesetzt werden, ist die sichere Anreicherung der verschiedenen Pestizide auf nur ca. 20 mg Polydimethylsiloxan (PDMS) wahrscheinlich kritisch. Aus diesem Grund sollen für diese Methode die sicheren Anreicherungs volumina für die verschiedenen Modellanalyte experimentell anhand von Durchbruchversuchen ermittelt werden.

Da PDMS letztendlich nichts anderes ist als eine unpolare, stationäre Chromatographiephase, müsste es möglich sein, eine Anreicherung organischer Substanzen aus Luft auf den PDMS-Linern mit theoretischen Retentionsmodellen zu beschreiben und letztendlich so ein sicheres Sammelvolumen bzw. das Durchbruchvolumen für die einzelnen Analyten vorherzusagen. Dies würde die Flexibilität der Methode deutlich erhöhen.

Probenahmekampagnen können so z.B. viel besser geplant werden, ohne dass für alle zu erwartenden Analyten im Vorfeld aufwendige Durchbruchexperimente erfolgen müssten. Ein Vergleich der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Durchbruchvolumina mit theoretischen Betrachtungen soll die Möglichkeiten und Grenzen einer solchen Vorhersagbarkeit aufzeigen.

Die Betrachtung der PDMS-Füllung in den Linern als stationäre Phase eines chromatographischen Prozesses sollte des weiteren die Möglichkeit einer einfachen experimentellen Vorhersage von Durchbruchvolumina verschiedener organischer Substanzen bieten. Grundlage können die Durchbruchvolumina der n-Alkane sein, die zunächst experimentell ermittelt werden müssen. Ein simpler Vergleich der Retentionszeiten der n-Alkane und der Analyten auf einer GC-Säule mit einer stationären Phase aus PDMS ergibt ein Retentionsmuster der n-Alkane, in das die Analyten eingeordnet werden können. Die Durchbruchvolumina des direkt vor bzw. nach einem Analyt eluierenden n-Alkans sollten dann im Idealfall auch die Grenzen für eine sichere Anreicherung des Analyten darstellen. So könnte z.B. bei Screeninguntersuchungen auf verschiedenste Pestizide im Nachhinein nur für die wirklich identifizierten Substanzen sehr einfach festgestellt werden, ob sie ohne Durchbruch angereichert wurden. Über eine nachträgliche Kalibration könnte dann sogar eine quantitative Aussage getroffen werden. Die Anwendbarkeit dieser einfachen Methode soll hier am Beispiel der Modellanalyten überprüft werden.

9.3.1 Experimentelle Bestimmung sicherer Sammelvolumina für PDMS-Liner

Die Tenax[®]-Röhrchen, die für die On-Column Referenzmethode verwendet wurden, bestanden aus einer Hauptschicht und aus einer kleineren Nachhalteschicht, welche getrennt voneinander aufgearbeitet werden konnten. So konnte für jede Untersuchung, z.B. zur Ermittlung der Wiederfindungsraten, eine Durchbruchüberprüfung durch Analyse der Nachhalteschicht erfolgen. Diese Vorgehensweise ist bei den PDMS-Linern nicht möglich, da jeweils das gesamte Röhrchen im PTV thermodesorbiert wird. Aus diesem Grund müssen hier explizit Untersuchungen erfolgen, um das Luftprobevolumen zu ermitteln, bei dem eine sichere Anreicherung ohne Substanzdurchbruch noch möglich ist. Hierzu werden die PDMS-Liner mit den Substanzen dotiert, anschließend Luft hindurchgesaugt und dann der verbleibende Substanzgehalt auf den Linern mittels Thermodesorption-GC-Analyse bestimmt. Dies wird mit steigenden Luft-Volumina bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. Die Grenze, bei der noch eine sichere Anreicherung erfolgt, ergibt sich, wenn die Peakflächen beginnen abzufallen. Als Beurteilungsgrenze kann ein 5 %iger Abfall angesetzt werden. Dieses Vorgehen zur Durchbruchbestimmung ermittelt keine Durchbruchvolumina in dem Sinn, wie sie z.B. mittels Elutionschromatographie oder Frontalchromatographie bestimmt werden können (vergl. Kapitel 5.2). Diese Vorgehensweisen haben das Ziel, das Luftvolumen zu ermitteln, bei dem gerade z.B. 5 % der aufgegebenen Substanzmenge durchbrechen. Der Unterschied beider Vorgehensweisen besteht darin, dass bei der Elutionschromatographie und Frontalchromatographie ein kontinuierlicher Luftstrom durch die Röhrchen gesaugt wird, der direkt nach dem Passieren des Adsorbens in einen Detektor

geleitet wird, wodurch ein Substanzdurchbruch sofort erkannt werden kann. In dieser Arbeit werden diskrete Versuche mit immer größer werdenden Luftvolumina durchgeführt, wobei die Luftvolumina nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft gesteigert werden. Das letztere Verfahren wird hier bevorzugt, da es apparativ deutlich einfacher durchzuführen ist. Das Ergebnis ist ein sicheres, maximales Luftprobenvolumen. Sollte dieses maximale Luftvolumen deutlich über dem angestrebten Arbeitsbereich liegen, dann hat die Kenntnis vom exakten Durchbruchvolumen für die Anwendung der Gesamtmethode keine weitere Bedeutung. Die Vereinfachung in der experimentellen Durchführung ist dann gerechtfertigt.

Die Bestimmung der sicheren Sammelvolumina erfolgte für Luftprobenvolumina von 1, 5, 10 und 65 L, jeweils für 20° und 35°C. 35°C ist als Temperaturobergrenze für Innenraumtemperaturen anzusehen, sichere Sammelvolumina für diese Temperatur kennzeichnen dementsprechend die Grenze der Methode unter „worst case“-Bedingungen. Bei der Planung der Vorgehensweise für die Entwicklung der Methode ist aufgrund der abschätzbaren Bestimmungsgrenzen und des zu erwartenden Arbeitsbereiches ein nötiges Probenvolumen von 1 L angesetzt worden. Die Probenvolumina für die Durchbruchuntersuchungen bis 65 L zu steigern, ist also aus praktischen Erwägungen schon mehr als ausreichend. Für jede einzelne Bestimmung wurden die PDMS-Liner mit einem Standard der Modellanalyte in Aceton beaufschlagt, dann das gewählte Luftvolumen durchgesaugt und anschließend die Liner im PTV desorbiert. Die chromatographischen Bedingungen entsprachen denen, wie sie zur Optimierung der Probenüberförerparameter ermittelt wurden (s. Kapitel 9.1.4). Zur Thermostatisierung der PDMS-Liner für die simulierte Probenahme kam ein GC-Ofen mit Kryoventil zur Anwendung. Die jeweils aufgegebene Menge je Analyt betragen ca. 50 ng. Diese sehr hohe Menge wurde gewählt, um auch bzgl. der insgesamt aufgegebenen Masse an Analyt die Durchbruchuntersuchungen unter „worst case“-Bedingungen durchzuführen. Bei Adsorbentien konkurrieren einzelne Moleküle um die Adsorptionsplätze, weshalb Durchbrüche bei hohen Analytfrachten bzw. Vielkomponentengemischen schon bei geringeren Luftvolumina zu beobachten sind als im Vergleich zu kleinen Konzentrationen einer einzelnen Substanz. PDMS dagegen verhält sich wie eine Flüssigkeit, in der die Analyten gelöst vorliegen (s. Kapitel 6.2). Die Lösefähigkeit und damit die Retentionsfähigkeit des PDMS ist für die hier betrachteten Substanzmengen unabhängig von der Konzentration eines Analyten und wird auch nicht durch die Anwesenheit anderer Substanzen beeinflusst. Damit sollten auch die Durchbruchvolumina unabhängig von der aufgetragenen Gesamtmasse sein. Diese Aussagen gelten natürlich nur so lange wie ideale Lösungsverhältnisse vorliegen. Ziel dieser Arbeit war es nicht, die Grenzen des idealen Verhalten des PDMS aufzuzeigen, sondern sichere Sammelvolumina zu ermitteln. Aus diesem Grund wurden die Versuchsreihen nicht bei verschiedenen Beladungen, sondern nur mit der höchsten anzunehmenden Beladung durchgeführt. Bei 1 L Probenvolumen und einer oberen Grenze des Arbeitsbereiches von 10 ng/L würden maximal 10 ng je Analyt angereichert werden müssen. Die Durchführung der Durchbruchuntersuchungen mit Beladungen von ca. 50 ng ergibt also eine zusätzliche Sicherheit. Es musste hier zur Detektion ein FID verwendet werden, da der Response des NPD bei so hohen Substanzmengen nicht mehr im linear-dynamischen Bereich liegt. Dies gilt insbesondere für die Organophosphorpestizide.

Die Abbildung 33 und die Abbildung 34 zeigen die Peakflächen der Modellanalyte nach den Durchbruchexperimenten mit den verschiedenen Luftvolumina bei 20°C und bei 35°C. Zum Vergleich sind die Peakflächen einer Flüssiginjektion des Standards, der auch für das Dotieren verwendet wurde, auf den in den PTV eingesetzten Liner angegeben. Die Durchbruchexperimente wurden zunächst nur einmal für jedes Probevolumen bei der jeweiligen Temperatur durchgeführt, die Flüssiginjektion hingegen 3 mal. Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung aus diesen drei Versuchen.

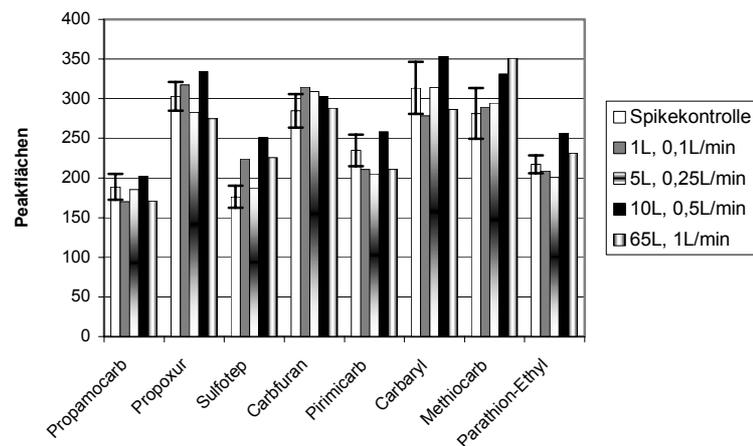


Abbildung 33: Vergleich der Peakflächen nach den Durchbruchexperimenten bei 20°C von PDMS-Linern gegen Flüssiginjektionen auf einen eingesetzten Liner; aufgeführte Menge je Analyt ca. 50 ng; Detektion FID; die Fehlerbalken für die Flüssiginjektion repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung mit $n=3$; Volumenströme bei den Probenahmesimulationen: 1L (0,1L/min), 5L (0,25L/min), 10L (0,5L/min), 65L (1L/min)

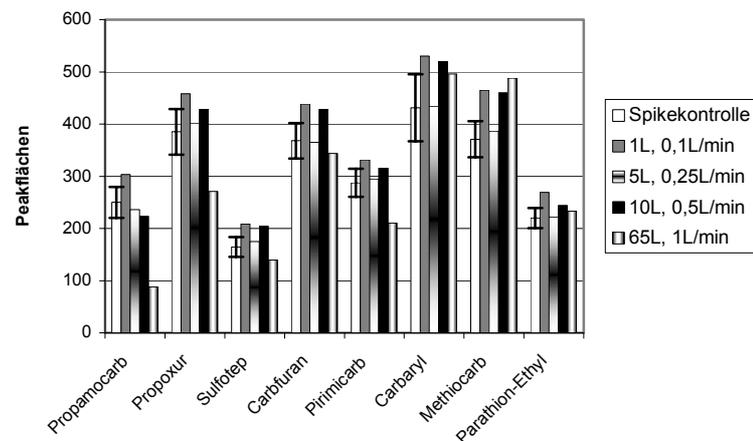


Abbildung 34: Vergleich der Peakflächen nach den Durchbruchexperimenten bei 35°C von PDMS-Linern gegen Flüssiginjektionen auf einen eingesetzten Liner; aufgeführte Menge je Analyt ca. 50 ng; Detektion FID; die Fehlerbalken für die Flüssiginjektion repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung mit $n=3$; Volumenströme bei den Probenahmesimulationen: 1L (0,1L/min), 5L (0,25L/min), 10L (0,5L/min), 65L (1L/min)

Für Luftprobevolumina bis 10 L auch unter „worst case“-Bedingungen, also 35°C, deutet ein Vergleich der Peakflächen der Modellanalyte aus den Durchbruchexperimenten mit den Peakflächen von Flüssiginjektionen, unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Peakflächen, keinen Durchbruch an. Bei 35°C und 65 L Luftvolumen ist allerdings ein deutlicher Rückgang der Peakflächen des relativ leichtflüchtigen Propamocarb zu erkennen. Hier ist also offensichtlich ein Substanzverlust aufgrund eines Durchbruchs während der Probenahmesimulation aufgetreten. Ein Probenahmenvolumen von 10 L scheint also für alle hier verwendeten Modellanalyte ein sicheres Probenahmenvolumen zu sein. Um dieses Ergebnis abzusichern, wurden die Durchbruchversuche mit 10 L Luftvolumen bei 35°C fünfmal wiederholt und noch einmal mit Flüssiginjektionen in den eingesetzten Liner verglichen. Abbildung 35 zeigt den Peakflächenvergleich, die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren wieder den Schätzwert der Standardabweichung mit $n = 5$ für die Durchbruchexperimente und $n = 3$ für die Flüssiginjektionen.

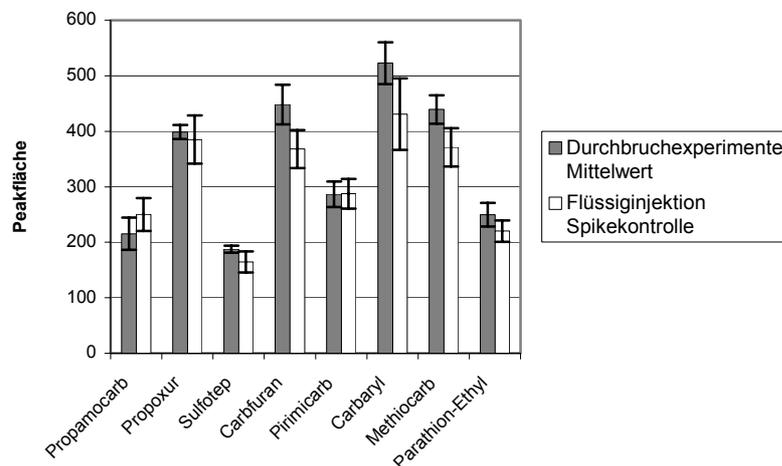


Abbildung 35: Vergleich der Peakflächen nach 5 Durchbruchexperimenten mit 10 L Luftprobevolumen bei 35°C und 0,5 L/min von PDMS-Linern gegen Flüssiginjektionen auf einen eingesetzten Liner; aufgegebene Menge je Analyt ca. 50 ng; Detektion FID; die Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung mit $n=3$ für die Flüssiginjektion und $n = 5$ für die Durchbruchexperimente, dargestellt sind jeweils die Mittelwerte

Der Vergleich in Abbildung 35 zeigt, dass die Peakflächen der Modellanalyte aus den Durchbruchexperimenten im Rahmen der Unsicherheiten mit den Peakflächen der Flüssiginjektionen weitestgehend übereinstimmen. Für Carbofuran als auch für Sulfotep deutet sich ein geringer Überbefund in den Durchbruchexperimenten an. Dies wurde hier nicht weiter verfolgt. Wichtig war es festzustellen, dass selbst bei 35°C auch das leichtflüchtigere Propamocarb aus 10 L Luft sicher angereichert werden kann, also kein Substanzdurchbruch von den PDMS-Linern zu verzeichnen ist. An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass dieses Ergebnis kein Durchbruchvolumen, sondern „nur“ ein sicheres Sammelvolumen beschreibt. Da bei der Planung der Methodenentwicklung davon ausgegangen wurde, dass 1 L Luftvolumen aufgrund der abschätzbaren Nachweisgrenzen

und des angestrebten minimalen Konzentrationsbereichs ausreichend sein müsste, um eine genügende Masse je Analyt anzureichern, bieten 10 L sicheres Sammelvolumen für die Anwendung der Methode ausreichend Flexibilität.

Im folgenden Kapitel soll nun versucht werden, Durchbruchvolumina für die Modellanalyte von PDMS-Linern auf der Grundlage theoretischer Modelle zu beschreiben.

9.3.2 Theoretische Vorhersage der Durchbruchvolumina für PDMS-Liner

Eine Methode zur Berechnung des Durchbruchvolumens einzelner Substanzen für Sammelröhrchen mit PDMS als Anreicherungsmedium wurde im wesentlichen von *Baltussen et al.* [142] für große Sammelröhrchen mit 200 bis 300 mg PDMS als Füllung vorgestellt. Die Vorteile einer solchen theoretischen Betrachtung liegen auf der Hand:

- Probenahmekampagnen lassen sich im Voraus ohne experimentellen Aufwand planen,
- experimentelle Ergebnisse können schnell einer Plausibilitätsprüfung unterzogen werden,
- Screeninguntersuchungen können im Nachhinein zumindest semi-quantitativ ausgewertet werden.

Die Anwendbarkeit dieser theoretischen Methode auf die sehr kleinen PDMS-Packungen von ca. 20 mg, wie sie hier verwendet wurden, soll im Folgenden untersucht werden.

Die Methodik fußt auf Arbeiten von *Lövkvist et al.* [143], die von der Annahme ausgehen, dass die Durchbruchkurve bzw. die Form der von einem kurzen Sammelröhrchen eluierenden Substanzfront als Integral einer Gaus'schen Glockenkurve beschrieben werden kann. Sie untersuchten verschiedene Gleichungstypen für das Durchbruchvolumen und beschrieben für stark retardierende Substanzen auf Sammelröhrchen auch mit kleinen Füllungen, also einer geringen Zahl theoretischer Böden N , das Durchbruchvolumen bei einem erlaubten Durchbruch von 5 %, das entspricht einer sicheren Rückhaltung $b = 95$ %, mit Gleichung 11.

$$V_b = V_o \times (1+k) \times \left(0,9025 + \frac{5,360}{N} + \frac{4,603}{N^2} \right)^{-1/2} ; b = \frac{\int_0^t C_o(t) dt}{\int_0^t C_i(t) dt} = 95\% \quad \text{Gleichung 11}$$

V_b = Durchbruchvolumen in [mL]
 V_o = Durchflussvolumen des Sammelröhrchens in [mL]
 k = Retentionsfaktor (dimensionslos)
 N = Zahl der theoretischen Böden
 b = Durchbruchlevel (dimensionslos)
 C_o = Gaskonzentration am Ausgang des Sammelröhrchens
 C_i = Gaskonzentration am Eingang des Sammelröhrchens

In die Berechnung nach Gleichung 11 geht zunächst die Anzahl der theoretischen Böden N ein, also ein kinetischer Faktor, welcher sowohl vom Fluss, als auch von den Materialeigenschaften der Füllung der Sammelröhrchen abhängt. Des weiteren geht auch

der Retentionsfaktor k ein, ein thermodynamischer Faktor, welcher vom Analyten und dessen Verteilung zwischen der stationären und der mobilen Phase und damit auch von der Temperatur abhängt.

Der Retentionsfaktor wird nach Gleichung 12 bestimmt.

$$k = \frac{K}{\beta} \quad \text{Gleichung 12}$$

K = Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (dimensionslos)

β = Phasenverhältnis von Durchflussvolumen V_o zum Phasenvolumen V_{Phase} (dimensionslos)

Die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten für beliebige Substanzen zwischen stationärer Phase (PDMS) und der mobilen Phase (hier Luft) lassen sich aus den Kovats Retentionsindices RI bestimmen (s. Gleichung 13 und 14). Für viele Substanzen sind die Retentionsindices in der Literatur dokumentiert [144], ansonsten sind sie einfach experimentell zu bestimmen.

$$RI = 100 \times \frac{\log t'_a - \log t'_z}{\log t'_{z+1} - \log t'_z} + 100 \times Z = 100 \frac{\log K_a - \log K_z}{\log K_{z+1} - \log K_z} + 100 \times Z \quad \text{Gleichung 13}$$

t'_a = Nettoretentionszeit des Analyten in [min]

t'_z = Nettoretentionszeit des direkt vor dem Analyten eluierenden n-Alkans in [min]

t'_{z+1} = Nettoretentionszeit des direkt nach dem Analyten eluierenden n-Alkans in [min]

K_a = Gleichgewichtsverteilungskoeffizient des Analyten

K_z = Gleichgewichtsverteilungskoeffizient des vor dem Analyten eluierenden n-Alkans

K_{z+1} = Gleichgewichtsverteilungskoeffizient des nach dem Analyten eluierenden n-Alkans

Z = Zahl der Kohlenstoffatome der n-Alkane

Die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten der Analyten ergeben sich dann nach Gleichung 14:

$$\log K_A = \log K_z + \left(\frac{RI}{100} - Z \right) \times (\log K_{z+1} - \log K_z) \quad \text{Gleichung 14}$$

Für die Berechnung von K_A nach Gleichung 14 werden die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten der n-Alkane für die Probenahmetemperatur benötigt. Eine Abschätzung der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten der n-Alkane für Siliconphasen in Abhängigkeit von der Temperatur kann nach *Millen et al.* [145] erfolgen, wie in Gleichung 15 beschrieben.

$$K_z = \exp \left(4,18398 \times \frac{950 + 905 \times Z}{R \times T} - 0,59 \times Z - 1,8 \right) \quad \text{Gleichung 15}$$

T = absolute Temperatur in [K]

R = Gaskonstante $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Die Bestimmung der Anzahl der theoretischen Böden N , neben dem Retentionsfaktor die zweite Größe zur Berechnung der Durchbruchvolumina nach Gleichung 11, erfolgt nach der Knox-Gleichung (Gleichung 16) [146, 147] für gepackte Säulen.

$$h_r = A \times v^{1/3} + \frac{B}{v} + C \times v \quad \text{Gleichung 16}$$

h_r = reduzierte Bodenhöhe (dimensionslos)
 v = reduzierte Lineargeschwindigkeit (dimensionslos)

A , B und C sind Konstanten, die hauptsächlich von der Packung abhängen [147]. Für gut gepackte Säulen ergibt sich die Gleichung 17, bei sehr gut gepackten Säulen sind die Werte für diese Konstanten auch noch niedriger.

$$h_r = 3 \times v^{1/3} + \frac{1,5}{v} + 0,05 \times v \quad \text{Gleichung 17}$$

Aus der reduzierten Bodenhöhe ergibt sich die Anzahl der theoretischen Böden N definitionsgemäß aus dem Partikeldurchmesser der Packung nach Gleichung 18.

$$h_r = \frac{h}{d_p} = \frac{L}{N \times d_p} \quad \text{Gleichung 18}$$

d_p = Partikeldurchmesser der Packung in [cm]
 L = Länge der Packung in [cm]

Die reduzierte Lineargeschwindigkeit v ergibt sich ebenfalls definitionsgemäß aus Gleichung 19.

$$v = \frac{u \times d_p}{D_m} \quad \text{Gleichung 19}$$

u = Lineargeschwindigkeit in [cm/sec]
 D_m = Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase in [cm²/sec]

Die Lineargeschwindigkeit einer mobilen Phase lässt sich über den Fluss und die Dimensionen des durchströmten Körpers, z.B. eines Sammelröhrchens oder einer Trennsäule, berechnen. In der Gaschromatographie wird der Fluss der mobilen Phase zweckmäßiger Weise am Ausgang der Trennsäule bzw. am Detektorausgang unter Umgebungsbedingungen gemessen, wobei Probenahmepumpen den Fluss üblicherweise für Standardbedingungen anzeigen. Zur Berechnung der Lineargeschwindigkeit über die Packung des Sammelröhrchens muss dann die nicht lineare Kompressibilität und die Temperaturabhängigkeit des Volumens von Gasen berücksichtigt werden. Gleichung 20 zeigt die Berechnung des druck- und temperaturkorrigierten Flusses F_{kor} im Sammelröhrchen aus dem gemessene Fluss F^0 [148].

$$F_{\text{korrr}} = F^0 \times \frac{100 \text{ kPa}}{p_0} \times \frac{T_s}{298 \text{ K}} \times \frac{3}{2} \times \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^3 - 1} \quad \text{Gleichung 20}$$

F^0 = Fluss unter Standardbedingungen 100 kPa und 298 K in [mL/min]

p_0 = Druck am Ausgang des Sammelröhrchens in [kPa]

p_i = Druck am Eingang des Sammelröhrchens in [kPa]

T_s = Temperatur während der Probenahme in [K]

Durch Einsetzen des druck- und temperaturkorrigierten Flusses in die Definitionsgleichung für den Fluss sowie aus den Dimensionen der Packung und des Sammelröhrchens (Gleichungen 21) lässt sich die korrigierte Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase berechnen (Gleichung 22).

$$F = \frac{V_0}{t_0} = \frac{V - V_{\text{Phase}}}{t_0} = \frac{L\pi r^2 - V_{\text{Phase}}}{t_0} \quad \text{und} \quad u = \frac{L}{t} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{V_0}{V_{\text{Phase}}} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$u = \frac{F_{\text{korrr}}}{\pi r^2} \left(\frac{1}{\beta} + 1 \right) \quad \text{Gleichung 22}$$

Zur Berechnung der Anzahl an theoretischen Böden der Sammelröhrchen fehlen jetzt noch die binären Diffusionskoeffizienten der Analyten in der mobilen Phase. Für den hier diskutierten Anwendungsfall der Anreicherung aus Luft auf einem Säulenmaterial werden die Diffusionskoeffizienten für Luft benötigt. Diese lassen sich zum Teil aus der Literatur entnehmen, wobei aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Diffusion zu beachten ist, bei welcher Temperatur sie bestimmt wurden. Alternativ kann z.B. eine Abschätzung der binären Diffusionskoeffizienten D_m nach Fuller et al. [149] erfolgen. Hier wurden experimentelle Daten ermittelt und aus diesen Diffusionsvolumeninkremente für Atome oder funktionelle Gruppen der untersuchten Substanzen bestimmt. Die Berechnung erfolgt durch Aufsummierung dieser Inkremente nach Gleichung 23. Die Anwendbarkeit dieser einfachen Abschätzung wurde im Weiteren durch Vergleich von Vorhersagen und experimentellen Daten für eine Vielzahl von Substanzen überprüft. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Diffusionskoeffizienten ohne experimentellen Aufwand schnell zur Verfügung stehen.

$$D_{A,B} = \frac{1 \times 10^{-3} \times T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{0,00986923 \times p \left[\left(\sum_A v_i \right)^{1/3} + \left(\sum_B v_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad \text{Gleichung 23}$$

$D_{A,B}$ = binärer Diffusionskoeffizient der Substanz A in B in [cm²/sec]

p = mittlerer Druck am Fallenausgang in [kPa]

v_i = Diffusionsvolumeninkremente [Atomvolumen]

($v_{\text{Air}} = 20,1$; $v_C = 16,5$; $v_H = 1,98$; $v_O = 5,48$; $v_N = 5,69$; $v_{\text{Aromatic}} = -20,2$)

Somit sind alle Größen zur Berechnung des Durchbruchvolumens nach Gleichung 11 aus Literaturwerten bzw. aus den Dimensionen der PDMS-Sammelröhrchen und den Probenahmebedingungen ableitbar.

In Tabelle 25 sind alle für die Berechnung des Retentionsfaktors k nach Gleichung 12 nötigen Dimensionen der Sammelröhrchen und das daraus ableitbare Phasenverhältnis β aufgeführt.

Tabelle 26 enthält die nach Gleichung 15 berechneten Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten der n-Alkane für PDMS-Phasen und die daraus entsprechend Gleichung 12 für die n-Alkane berechneten Retentionsfaktoren k . Eine ähnliche Berechnung kann für die Carbamate erfolgen. Da die Kovats Retentionsindices für die meisten der hier verwendeten Analyte nicht in der Literatur bekannt sind, wurden sie experimentell ermittelt. Als Trägergas wurde hierbei Stickstoff verwendet, um die Bedingungen der Probenahme auf PDMS-Traps möglichst realitätsnah nachzustellen. Als Säule kam dementsprechend eine HP Ultra 1 (25m x 0,32mm ID x 0,52 μ m Filmdicke), also eine Säule mit einer 100 %-Methylsilicon-Phase, zum Einsatz. Die Ofentemperatur zur Bestimmung der Retentionsindices konnte allerdings nicht auf Raumtemperatur gesetzt werden, um die Probenahmebedingungen nachzustellen, sondern betrug 125°C isotherm (für Propamocarb, Propoxur, Carbofuran, Pirimicarb) und 138°C isotherm (für Carbaryl, Methiocarb). Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 25: Dimensionen der PDMS-Sammelröhrchen und Berechnung des Phasenverhältnisses β

Abmessungen des PDMS-Bettes		Abgeleitete Größen	
Radius r	0,08 cm	Durchflussvolumen V_0	0,0083 mL
Länge des Bettes L	1,8 cm	Phasenvolumen V_{Phase}	0,0279 mL
Partikeldurchmesser d_p	0,063 cm		
Masse PDMS	0,023g		
Dichte PDMS	0,825 g/mL		
		Phasenverhältniss β	0,298

Tabelle 26: Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten K_z der n-Alkane nach Millen et al. für eine PDMS-Phase; Retentionsfaktoren k der n-Alkane

	K_z (für T = 308,15K) Gleichung 15	k (für T = 308,15K) Gleichung 12
C ₁₀ H ₂₂	5608	18810
C ₁₁ H ₂₄	13631	45716
C ₁₂ H ₂₆	33127	111106
C ₁₃ H ₂₈	80512	270030
C ₁₄ H ₃₀	195676	656276
C ₁₅ H ₃₂	475567	1595001
C ₁₆ H ₃₄	1155808	3876460
C ₁₇ H ₃₆	2809054	9421273
C ₁₈ H ₃₈	6827071	22897283
C ₁₉ H ₄₀	16592382	55649121
C ₂₀ H ₄₂	40325809	135248562

Tabelle 27: Kovats-Retentionsindices RI der Carbamate und der daraus berechneten Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten K_A und Retentionsfaktoren k

	RI	K_A (für T = 308,15K) Gleichung 14	k (für T = 308,15K) Gleichung 12
Propamocarb	1365,02	143423	481024
Propoxur	1563,53	836023	2803935
Carbofuran	1673,40	2217957	7438796
Pirimicarb	1786,64	6063438	20336141
Carbaryl	1812,54	7631595	25595574
Methiocarb	1870,14	12727773	42687624

In Tabelle 28 und Tabelle 29 sind die in die Berechnung der theoretischen Bodenzahl N eines PDMS-Sammelröhrchens nach *Knox* eingehenden Größen dargestellt. Zunächst werden die Diffusionskoeffizienten der Analyten in Luft für die Probenahmetemperatur zur Berechnung der reduzierten Lineargeschwindigkeit v benötigt. Die Diffusionskoeffizienten können entweder der Literatur entnommen oder nach Gleichung 23 abgeschätzt werden. Leider stehen für das Schätzverfahren nach *Fuller et al.* keine Diffusionsvolumeninkremente für phosphorhaltige funktionelle Gruppen zur Verfügung, so dass hier zunächst nur die Diffusionskoeffizienten der n-Alkane und der N-Methylcarbamate berücksichtigt werden.

Des weiteren geht in die Berechnung der reduzierten Lineargeschwindigkeit v der druck- und temperaturkorrigierte Fluss über das Sorbensbett und die daraus resultierende tatsächliche Linergeschwindigkeit der mobilen Phase ein, also hier der Probenahmeluft, s. Tabelle 29.

Tabelle 28: Diffusionskoeffizienten in Luft (308,15 K) nach Gleichung 23

n-Alkane		N-Methylcarbamate	
	$D_{A,B}$ (308,15 K)		$D_{A,B}$ (308,15 K)
C ₁₀ H ₂₂	0,062 cm ² /sec	Propamocarb	0,060 cm ² /sec
C ₁₁ H ₂₄	0,059 cm ² /sec	Propoxur	0,060 cm ² /sec
C ₁₂ H ₂₆	0,056 cm ² /sec	Carbofuran	0,057 cm ² /sec
C ₁₃ H ₂₈	0,054 cm ² /sec	Pirimicarb	0,057 cm ² /sec
C ₁₄ H ₃₀	0,052 cm ² /sec	Carbaryl	0,062 cm ² /sec
C ₁₅ H ₃₂	0,050 cm ² /sec	Methiocarb	0,058 cm ² /sec
C ₁₆ H ₃₄	0,048 cm ² /sec		
C ₁₇ H ₃₆	0,047 cm ² /sec		
C ₁₈ H ₃₈	0,045 cm ² /sec		
C ₁₉ H ₄₀	0,044 cm ² /sec		
C ₂₀ H ₄₂	0,043 cm ² /sec		

Tabelle 29: Berechnung des korrigierten Flusses F_{korr} und der tatsächlichen Lineargeschwindigkeit u , hier für 308,15 K und 1000 mL/min Probenahmefluss (Pumpeneinstellung)

Pumpenangabe		F_{korr}	u
Probenahmefluss	1000 mL/min	1087,5 mL/min	3925 cm/sec
Probenahmetemperatur	308,15 K		

Aus den Angaben der Tabelle 28 und Tabelle 29 lassen sich die reduzierte Lineargeschwindigkeit v , die reduzierte Bodenhöhe h_r und hieraus dann auch die Anzahl der theoretischen Böden N berechnen, s. Tabelle 30.

Tabelle 30: Berechnung der reduzierten Lineargeschwindigkeit v , der reduzierten Bodenhöhe h_r und der Anzahl an theoretischen Böden N für ein Sorbensröhrchen (23 mg PDMS; 308,15 K Sammeltemperatur; 1000 ml/min eingestellter Probenahmefluss)

	v	h_r	N		v	h_r	N
C ₁₀ H ₂₂	3994	247	0,116	Propamocarb	4096	253	0,113
C ₁₁ H ₂₄	4201	258	0,111	Propoxur	4147	256	0,112
C ₁₂ H ₂₆	4399	269	0,106	Carbofuran	4306	264	0,108
C ₁₃ H ₂₈	4590	279	0,102	Pirimicarb	4333	266	0,108
C ₁₄ H ₃₀	4773	289	0,099	Carbaryl	3983	247	0,116
C ₁₅ H ₃₂	4951	299	0,096	Methiocarb	4267	262	0,109
C ₁₆ H ₃₄	5123	308	0,093				
C ₁₇ H ₃₆	5290	317	0,090				
C ₁₈ H ₃₈	5452	325	0,088				
C ₁₉ H ₄₀	5610	334	0,086				
C ₂₀ H ₄₂	5764	342	0,084				

Aus den Retentionsfaktoren und den theoretischen Bodenzahlen lassen sich nun die Angaben für Durchbruchvolumina berechnen. In der Tabelle 31 sind sowohl für die N-Methylcarbamate als auch für die n-Alkane die nach der oben vorgestellten Prozedur berechneten Durchbruchvolumina für verschiedene Probenahmebedingungen zusammengetragen, also nicht nur für die bis jetzt beispielhaft betrachtete Probenahmetemperatur von 308,15 K und den Probenahmefluss von 1000 mL/min.

Tabelle 31: Durchbruchvolumina für die Anreicherung von N-Methylcarbamaten und n-Alkanen auf einem PDMS-Sammelröhrchen für verschiedene Probenahmebedingungen ($r = 0,08$ cm; Masse PDMS 0,023 g; $L = 1,8$ cm; $d_p = 0,63$ cm)

Temp. [K]	293,15	308,15	293,15	308,15	293,15	308,15
Fluss [ml/min]	100	100	500	500	1000	1000
n-Alkane	Vb [mL]					
C ₁₀ H ₂₂	82	36	30	14	18	8
C ₁₁ H ₂₄	209	86	77	32	44	18
C ₁₂ H ₂₆	535	203	194	74	112	43
C ₁₃ H ₂₈	1374	484	493	175	283	101
C ₁₄ H ₃₀	3529	1153	1254	413	719	238
C ₁₅ H ₃₂	9077	2749	3197	977	1828	560
C ₁₆ H ₃₄	23371	6564	8164	2314	4655	1323
C ₁₇ H ₃₆	60232	15688	20877	5487	11874	3130
C ₁₈ H ₃₈	155353	37524	53454	13029	30334	7414
C ₁₉ H ₄₀	400992	89816	137027	30970	77594	17586
C ₂₀ H ₄₂	1035712	215120	351629	73692	198721	41761
N-Methylcarbamate	Vb [mL]					
Propamocarb	2721	912	1004	340	583	198
Propoxur	18317	5282	6740	1962	3908	1141
Carbofuran	51827	13757	18893	5062	10921	2935
Pirimicarb	153876	37493	56009	13775	32360	7983
Carbaryl	205904	49173	76539	18450	44532	10769
Methiocarb	346691	79297	126672	29244	73277	16970

Die Tabelle 31 zeigt deutlich die Abhängigkeit des Durchbruchvolumen von den Probenahmebedingungen. Je höher der Volumenstrom und je höher die Probenahmetemperatur ist, desto geringer ist das Durchbruchvolumen bzw. desto kleiner ist das Probevolumen, aus dem die Analyten sich noch ohne Substanzverlust anreichern lassen. Auch lässt sich feststellen, dass z.B. in der Reihe der n-Alkane die Flüchtigkeit der Substanzen einen deutlichen Einfluss auf das Durchbruchvolumen hat: Das Durchbruchvolumen steigt mit der Anzahl an CH₂-Einheiten exponentiell. Diese Reihenfolge und auch der Anstieg der Durchbruchvolumina erfolgt in Übereinstimmung mit der Elutionsreihenfolge

bzw. dem Anstieg der Retentionszeiten der n-Alkane auf unpolaren GC-Säulen. Ähnliches gilt auch für die N-Methylcarbamate. Je später sie von unpolaren GC-Säulen eluieren, desto höher ist ihr Durchbruchvolumen. Dies ist zunächst nicht überraschend, da das eingesetzte Sorbens PDMS schließlich auch als unpolare GC-Phase Verwendung findet. Ob das Ausmaß an Übereinstimmung allerdings groß genug ist, um auch Durchbruchvolumina weiterer Substanzen aus dem Elutionsverhalten von unpolaren GC-Säulen vorherzusagen, muss im weiteren noch überprüft werden.

Es bleibt zunächst festzustellen, dass die theoretische Betrachtung für die hier diskutierten Analyten und für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten PDMS-Röhrchen zeigt, nahezu alle N-Methylcarbamate können bei einer maximalen Probenahmetemperatur von 35°C sicher aus 1 L Luft angereichert werden. Der angelegte Probenahmefluss darf aber 100 mL/min nicht übersteigen. Allerdings ist die sichere Anreicherung von Propamocarb kritisch, da für diese Bedingungen das Durchbruchvolumen schon etwas geringer ist als 1000 mL. Auch diese Feststellungen müssen im weiteren durch experimentelle Vergleiche überprüft werden.

9.3.3 Vergleich des Durchbruchverhaltens der n-Alkane bzw. der Modellanalyte mit den theoretischen Vorhersagen

Die Möglichkeit, ohne experimentellen Aufwand Durchbruchvolumina abschätzen zu können, kann für die Luftanalytik, wie bereits erwähnt, ein wichtiges Hilfsmittel sein. Entscheidend ist natürlich, wie sicher solche Abschätzungen oder Vorhersagen durchzuführen sind. Abbildung 36 zeigt beispielhaft experimentell ermittelte Durchbruchkurven für n-Alkane. Wie schon bei den Untersuchungen zum sicheren Sammelvolumen für die Carbamate und Organophosphorpestizide (s. Kapitel 9.3.1) wurde der ausgebaute PDMS-Liner mit einer Lösung von n-Alkanen ($C_{10}H_{22}$ bis $C_{20}H_{42}$) gespiked, dann bei 35°C das angegebene Luftvolumen (0,125 bis 10 L) durchgesaugt. Schließlich wurden die Röhrchen in den Injektor eingesetzt und die auf dem Liner zurückgehaltenen Menge der n-Alkane bestimmt. In Abbildung 36 wurde dementsprechend die Wiederfindungsrate gegen das durchgesaugte Luftvolumen aufgetragen. Da das Volumen von 0,125 auf 10 L gesteigert wurde, musste auch der Volumenfluss gesteigert werden, da ansonsten die Versuche zu lange gedauert hätten. Der während der Versuche angelegte Volumenfluss ist für jedes Probevolumen mit angegeben. Da gleichzeitig zwei Variable geändert wurden, nämlich sowohl das Probevolumen als auch der Volumenfluss, ist die Abbildung 36 auch nicht als strenges x-y Koordinatensystem zu verstehen.

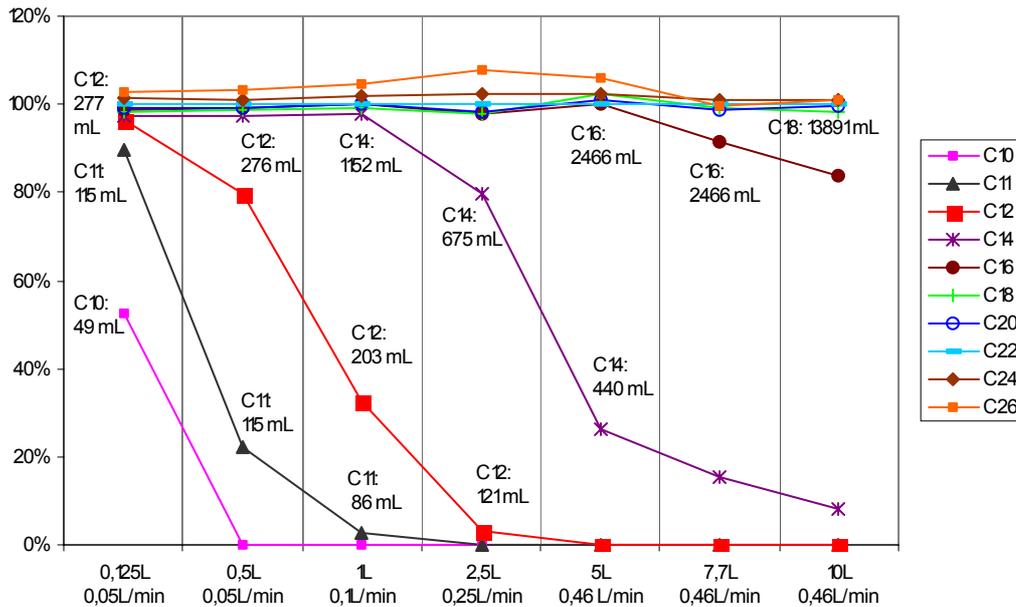


Abbildung 36: Durchbruchverhalten von n-Alkanen von PDMS Sammelröhrchen, hier aufgetragen als Wiederfindungsraten gegen das Probevolumen mit Angabe des angelegten Volumenflusses, angegeben sind zusätzlich die theoretisch vorhersagbaren Durchbruchvolumina, Temperatur 35°C; 23 mg PDMS-Füllung

Zum besseren Vergleich sind in Abbildung 36 für die n-Alkane, deren Wiederfindungsrate abnimmt, bei denen also offensichtlich das Durchbruchvolumen erreicht ist, die theoretisch abgeschätzten Durchbruchvolumina angegeben, wie sie entsprechend des in Kapitel 9.3.2 vorgestellten Modells erhalten werden (vergl. Tabelle 31).

Auf 23 mg PDMS lassen sich, wie Abbildung 36 deutlich zeigt, nur die schwerer flüchtigen n-Alkane sicher anreichern. Decan bricht fast unmittelbar durch und erst Oktadecan weist bei diesen Bedingungen Durchbruchvolumina von mehr als 10 L auf. Die experimentellen Ergebnisse korrespondieren sehr gut mit den theoretisch abgeschätzten Vorhersagen. Zum Beispiel weist Undecan bei 35°C und 50 mL/min Fluss ein theoretisch abgeschätztes Durchbruchvolumen von 115 mL auf. Bei 125 mL Probevolumen, wie im Experiment genommen, ist dementsprechend nur noch eine Wiederfindung von ca. 90% zu verzeichnen. Undecan könnte also bei diesen Probenahmebedingungen nicht mehr vollständig angereichert werden, die ergibt sowohl das Experiment, als auch die theoretische Vorhersage. Im umgekehrten Fall zeigt z.B. Tetradecan bei 35°C und 250 mL/min Fluss ein theoretisch abgeschätztes Durchbruchvolumen von 1152 mL auf. Dementsprechend lässt es sich aus 1 L Luftvolumen noch sicher anreichern und auch im Experiment beträgt die Wiederfindungsrate für diese Probenahmebedingungen noch 100 %.

Einzig die Wiederfindungsrate für Hexadecan bei 5 L Probevolumen ist recht hoch, hier hätte das abgeschätzte Durchbruchvolumen von ca. 2,5 L einen deutlicheren Verlust vermuten lassen. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass alle Versuche nur einmal durchgeführt wurden, diese Ungereimtheit kann also evtl. ihre Ursache in der nicht untersuchten Streuung der Einzelwerte haben.

Der Trend über alle Alkane ist allerdings sehr deutlich. Für die hier untersuchten n-Alkane kann das Durchbruchverhalten mit dem vorgestellten, theoretischen Modell mit einer hohen Sicherheit abgeschätzt werden. Dementsprechend ließe sich auch eine Probenahmekampagne für n-Alkane ohne experimentellen Aufwand sehr gut planen.

Für die Carbamate ergibt sich allerdings ein ganz anderes Bild. Die experimentelle Ermittlung der sicheren Sammelvolumina (s. Kapitel 9.3.1) führte zu der Aussage, dass selbst unter „worst case“ Bedingungen, also 35°C Probenahmetemperatur, aus 10 L Luftvolumen mit einem Fluss von 1 L/min der flüchtigste Modellanalyt Propamocarb ohne Substanzdurchbruch angereichert werden kann. Dieses experimentelle Ergebnis stimmt nicht mit den aus dem theoretischen Modell abgeschätzten Durchbruchvolumina überein. Wie Tabelle 31 zu entnehmen ist, sollten Propamocarb, Propoxur, Carbofuran und Pirimicarb für diese Probenahmebedingungen Substanzdurchbrüche aufweisen, da ihre theoretisch abgeschätzten Durchbruchvolumina deutlich kleiner als 10 L sind.

Das theoretische Modell liefert also für die n-Alkane sehr gute und für die Carbamate deutlich zu kleine Werte für die Durchbruchvolumina. Um Erklärungen für dieses widersprüchliche Ergebnis zu erhalten, soll zunächst die Gültigkeit der in das theoretische Modell eingehenden Größen überprüft werden.

Überprüfung der Kovats-Retentionsindices für die Abschätzung der Durchbruchvolumina der Carbamate

Die Berechnung der Durchbruchvolumina nach Gleichung 11 beruht auf einer Bestimmung der theoretischen Bodenzahl N und der Bestimmung der Retentionsfaktoren k für das PDMS-Sammelröhrchen. Die Bestimmung von N erfolgt für die Alkane und Carbamate gleichermaßen, wohingegen die Bestimmung der Retentionsfaktoren für die Alkane nach einer Abschätzung von Millen und Hawkes erfolgt, die Bestimmung für die Carbamate aber mit Hilfe ihrer Kovats-Retentionsindices vorgenommen wird. Die Retentionsindices der Carbamate mussten bei 125°C bzw. 138°C Säulentemperatur bestimmt werden, um überhaupt auswertbare Peaks zu erhalten. Bei der Durchbruchbestimmung herrschen allerdings deutlich niedrigere Temperaturen von 15 – 35°C. Demzufolge muss zunächst gezeigt werden, dass die bei den erhöhten Temperaturen bestimmten Retentionsindices auch für die niedrigen Temperaturen bei der Probenahme gelten. Dabei darf keine Verschiebung der Retentionsreihenfolgen von Alkanen und Carbamaten aufgrund der veränderten Säulentemperatur vorliegen, diese hätte falsch bestimmte Kovats-Retentionsindices und damit falsch abgeschätzte Durchbruchvolumina zur Folge.

Um einen solchen Effekt auszuschließen, wurden die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen bei verschiedenen Säulentemperaturen bestimmt. Abbildung 37 zeigt den Verlauf der Retentionszeiten für isotherme Säulentemperaturen von 110°C bis 220°C. Bei tieferen Temperaturen waren weitere Experimente nicht mehr möglich, da die gerade für die schwerflüchtigen Substanzen immer stärker werdende Peakverbreiterung eine Auswertung der Chromatogramme zu sehr erschwerten.

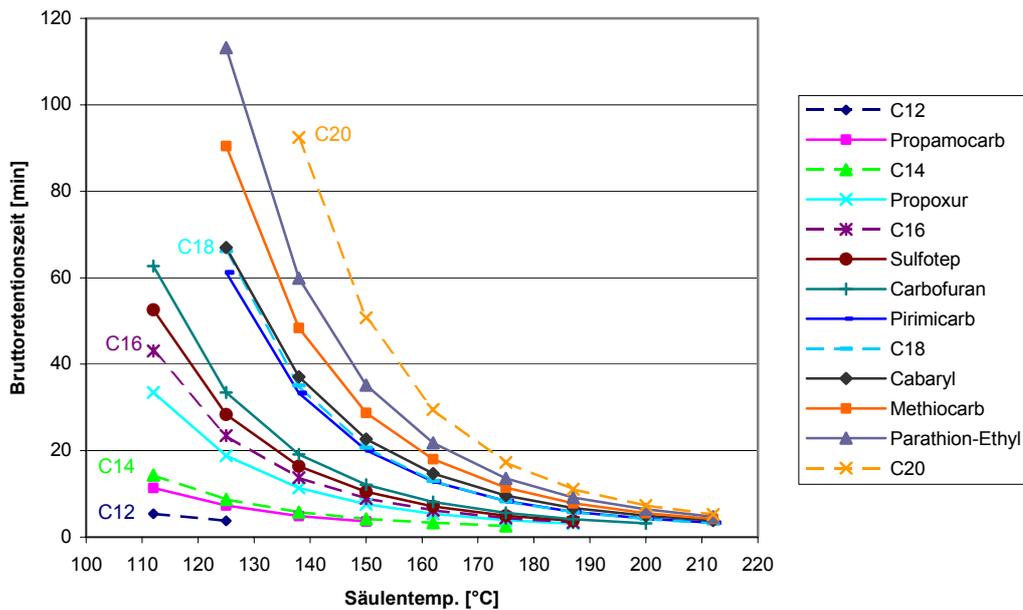


Abbildung 37: Abhängigkeit der Retentionszeiten der n-Alkane und Carbamate von der Säulentemperatur (HP Ultra 1; 25m x 0,32mm ID x 0,52 µm film)

Es ist zunächst nicht zu erkennen, dass sich die Elutionsreihenfolgen der n-Alkane und Carbamate mit der Säulentemperatur dramatisch verändern. Nur für Carbaryl und Pirimicarb ergibt sich im Vergleich zu $C_{18}H_{38}$ eine Änderung. Bei sehr hohen Säulentemperaturen eluieren sowohl Carbaryl als auch Pirimicarb nach $C_{18}H_{38}$, ihr Kovats-Retentionsindex ist größer 1800. Unter ca. $160^{\circ}C$ eluiert Pirimicarb vor $C_{18}H_{38}$ und unter ca. $125^{\circ}C$ gilt dieses auch für Carbaryl, ihre Retentionsindices sind dann kleiner als 1800. Insgesamt sind diese Verschiebungen aber sehr gering und reichen nicht als Erklärung für die großen Diskrepanzen zwischen experimentell ermittelten und theoretisch abgeschätzten Durchbruchvolumina.

Ob diese Aussage so auch für Temperaturen zwischen 15 und $35^{\circ}C$ gilt, muss durch eine Extrapolation der Retentionszeiten auf Raumtemperatur ermittelt werden. Die Retentionszeiten scheinen exponentiell mit der Säulentemperatur abzufallen. In der Tat lassen sich durch Regressionsrechnung mittels mathematischer Programme (hier Origin 5.0) auf der Basis einer abfallenden Exponentialfunktion zweiter Ordnung sehr gute Anpassungen der experimentellen Werte finden. In Abbildung 38 sind die experimentell ermittelten Retentionszeiten und die auf $293,15\text{ K}$ und $308,15\text{ K}$ extrapolierten Retentionszeiten aufgetragen. Die zugrundegelegte Exponentialfunktion zeigt Gleichung 24.

$$y = y_1 + A_1 \exp\left(\frac{-(x - x_0)}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-(x - x_0)}{t_2}\right) \quad \text{Gleichung 24}$$

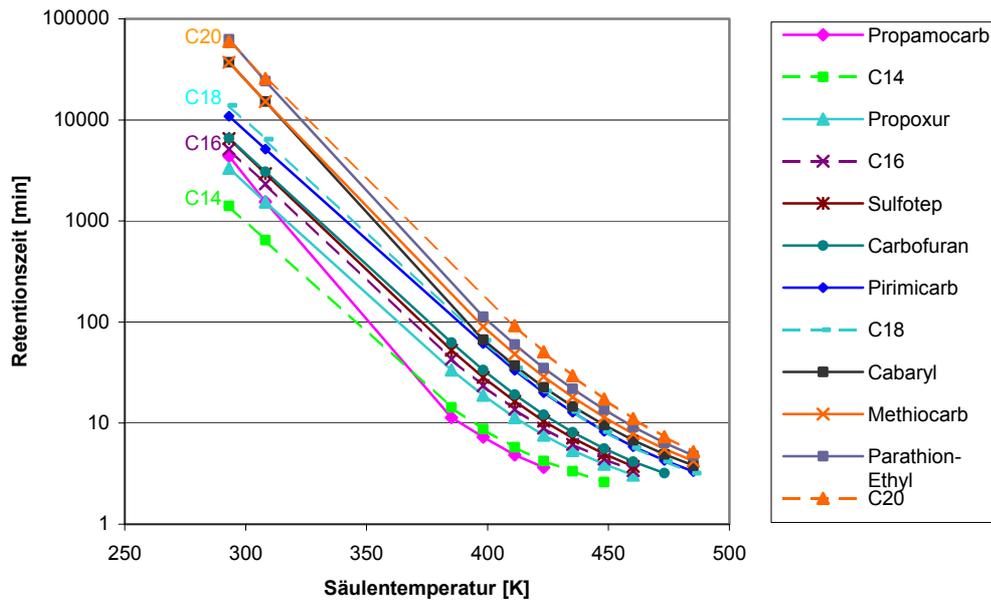


Abbildung 38: Abhängigkeit der experimentell ermittelten Retentionszeiten der n-Alkane und Carbamate von der isothermen Säulentemperatur und Extrapolation auf 293,15 K und 308,15 K auf Basis einer abfallenden Exponentialfunktion 2. Ordnung (HP Ultra 1; 25m x 0,32mm ID x 0,52 μ m Filmdicke); die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen lediglich der Übersichtlichkeit und stellen nicht die Ausgleichsfunktionen dar.

Auch eine Extrapolation der experimentell ermittelten Retentionszeiten der Carbamate und n-Alkane für die 100%-Methylsiliconphase auf Raumtemperatur zeigt nur für Propamocarb eine Verschiebung in der Elutionsreihenfolge. Im Fall von Propamocarb lagen nur sehr wenige experimentelle Datenpunkte vor, die Extrapolationsrechnung ist also sehr ungenau, wodurch das vom allgemeinen Schema abweichende Ergebnis verursacht sein kann.

Abschließend bleibt festzustellen, dass Kovats Retentionsindices eine gewisse Abhängigkeit von der Säulentemperatur zeigen, bei denen sie bestimmt wurden. Diese Abhängigkeit ist allerdings nur minimal und führt für die hier untersuchten Carbamate nicht zu einer fehlerhaften Bestimmung der Retentionsfaktoren für das PDMS Sammelröhrchen.

Überprüfung der Bestimmung der theoretischen Bodenzahl für die Abschätzung der Durchbruchvolumina der Carbamate

Die theoretische Bodenzahl N ist die zweite Größe, die in die Berechnung der Durchbruchvolumina nach Gleichung 11 eingeht. Die Berechnung der theoretischen Bodenzahl N erfolgte in Kapitel 9.3.2 nach der statistischen Theorie der Chromatographie. Dies hat den Vorteil, dass kein experimenteller Aufwand betrieben werden muss, sondern dass die Berechnung nur auf den Dimensionen des Sammelröhrchens und auf stoffspezifischen Größen wie den Diffusionskoeffizienten beruht. Es werden allerdings einige Voraussetzungen gemacht, wie z.B. das Vorliegen einer idealen Packung. Dies ist gerade

für das hier verwendete Sorbens PDMS schwer zu erfüllen, da es mit einem Partikeldurchmesser von 0,63 mm gemessen am Röhrchendurchmesser von 1,6 mm recht grob gekörnt ist. Um sicherzustellen, dass die Voraussetzung der idealen Packung dennoch für die verwendeten Sammelröhrchen erlaubt sind, sollte beispielhaft eine experimentelle Bestimmung der theoretischen Bodenzahl für die PDMS-Sammelröhrchen mit Hilfe des theoretischen Trennstufenmodells der Chromatographie erfolgen (vergl. z.B. [150]) und mit den berechneten Bodenzahlen nach Kapitel 9.3.2 verglichen werden. Zur Bestimmung der Anzahl der theoretischen Böden N nach dem Trennstufenmodell für eine chromatographische Säule wird ein Chromatogramm aufgenommen und aus den resultierenden Peaks nach Gleichung 25 N ermittelt [129].

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad \text{Gleichung 25}$$

t_R = Retentionszeit [min]

w = Basispeakbreite [min]

(Abstand der Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Basislinie)

Zur Durchführung der Bestimmung wurde ein PDMS-Sammelröhrchen in den PTV-Injektor eingesetzt und mit einer kurzen, unbelegten Transferkapillare mit einem FID verbunden. Danach wurde 0,1 μL einer Dodecan-Lösung in Pentan injiziert und das Chromatogramm aufgezeichnet. Die Injektortemperatur und damit die Temperatur des PDMS-Betts betrug 60°C (isotherm), der Fluss durch das Sammelröhrchen betrug 95,4 mL/min (Helium). Nach dem PDMS-Bett wurde der Fluss ca. 1:4 gesplittet, so dass nur ca. 25 mL/min zum Detektor gelangten. Abbildung 39 zeigt drei auf diese Weise erhaltene Chromatogramme mit steigendem Dodecangehalt der injizierten Lösung (10 – 25 %).

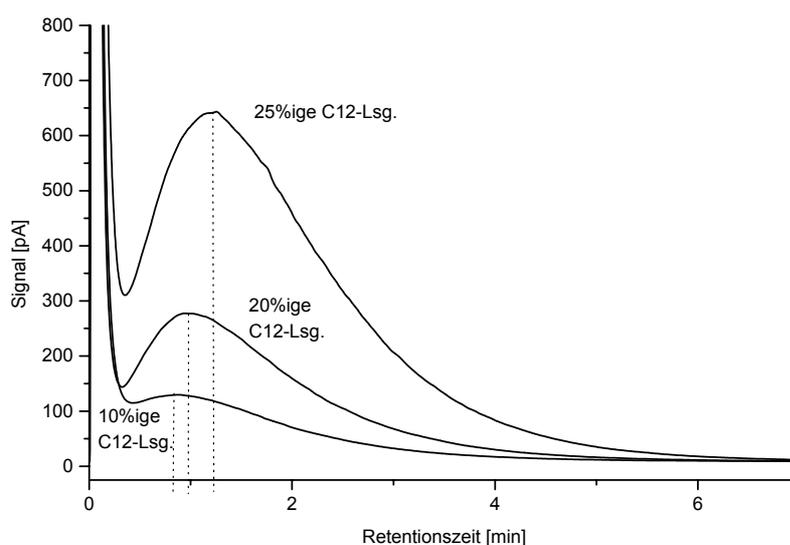


Abbildung 39: Chromatogramme zur Bestimmung der theoretischen Bodenzahl N für ein PDMS-Sammelröhrchen (23mg), das Röhrchen wurde direkt mit dem FID verbunden (60°C, 95,4 mL/min He, Injektion 0,1 μL 10 – 25 %iger Lösungen von Dodecan in Pentan)

Scharfbandige Peaks sind bei dem PDMS-Sammelröhrchen aufgrund der sehr kleinen Bodenzahl nicht zu erwarten. Demzufolge mussten die Lösungen sehr konzentriert angesetzt werden, da ansonsten ein Substanzpeak neben dem Lösungsmittelpeak nicht auszumachen ist. Abbildung 39 zeigt, dass die Retentionszeiten größer werden, je höher konzentriert die injizierten Lösungen sind. Eventuell sind die aufgegebenen Mengen an Dodecan schon so hoch, dass der Gasstrom gesättigt ist und es zu einer verzögerten Verdampfung kommt. Die größer werdenden Retentionszeiten wirken sich auch auf die Bestimmung von N aus, wie Tabelle 32 zeigt.

Tabelle 32: Bestimmung der theoretischen Bodenhöhe aus den Chromatogrammen in Abbildung 39

	Chromatogramm 1 10 %ige Dodecanlsg.	Chromatogramm 2 20 %ige Dodecanlsg.	Chromatogramm 3 25 %ige Dodecanlsg.
t_R	0,888 min	0,951 min	1,255 min
w	nicht bestimmbar	2,76 min	4,21 min
Bodenzahl	--	$N = 1,9$	$N = 1,4$

Aus dem Chromatogramm nach Injektion der 10 %igen Dodecanlösung ist die Basispeakbreite w nicht bestimmbar, da die geringe Menge an Dodecan hier nur zu einer kleinen Schulter auf dem abfallenden Lösungsmittelpeak führt. Die Chromatogramme, die nach Injektion von 20 %igen und 25 %igen Dodecanlösungen erhalten werden, lassen schon eine genauere Basispeakbreitenbestimmung zu. Allerdings treten hier schon die Sättigungseffekte auf, die sich auch in der kleiner werdenden Bodenzahl zeigen. Zum Vergleich ergibt die Berechnung der theoretischen Bodenhöhe analog zu Kapitel 9.3.2 für die hier geltenden chromatographischen Bedingungen den Wert $N = 1,66$ (für Dodecan). Dies zeigt, dass trotz der chromatographischen Schwierigkeiten, beide Methoden zu Bodenzahlen führen, die zumindest in der Größenordnung übereinstimmen. Eine Optimierung der experimentellen Ermittlung wurde nicht weiter angestrebt. Die Art der Ermittlung der theoretischen Bodenzahl führt nicht zu so dramatischen Fehlern, dass hiermit die erheblichen Abweichungen zwischen beobachtetem Durchbruchverhalten der Carbamate für die PDMS-Sammelröhrchen und den in Kapitel 9.3.2 vorgestellten theoretischen Abschätzungen erklärbar wären.

9.3.4 Fazit zu den Untersuchungen des Durchbruchverhaltens für PDMS-Liner

Die experimentelle Bestimmung sicherer Sammelvolumina ergab, dass alle Modellanalyte aus 10 L Luft bei bis zu 35°C Umgebungstemperatur sicher auf den mit ca. 20 mg PDMS gefüllten Linern gesammelt werden können. Entsprechende theoretische Betrachtungen, aufbauend auf mathematischen Beschreibungen von Durchbruchkurven von Lövkvist *et al.*, bestätigten diese Ergebnisse jedoch nicht für alle Substanzen. Hier zeigten nur n-Alkane eine perfekte Übereinstimmung von theoretischen Vorhersagen und experimentellen

Befunden. Für die Carbamate ergab sich ein anderes Bild. Die aus diesem Modell gewonnenen Durchbruchvolumina liegen erheblich unter den experimentell ermittelten, sicheren Sammelvolumina. Z.B. ist für Propamocarb bei einer Umgebungstemperatur von 35°C das Durchbruchvolumen schon nach ca. 1 L erreicht (100 mL/min Probenahmefluss). Eine Überprüfung der Berechnung bzw. der eingehenden Größen N und k führte leider nicht zu einer Identifikation der Fehlerquelle.

Die Simulation der Probenahme zur Ermittlung der sicheren Sammelvolumina erfolgte durch Dotieren der PDMS-Röhrchen und anschließendem Durchsaugen einer Luftmenge, die dem Probevolumen entsprach. Das theoretische Modell fußt allerdings auf einem kontinuierlichem Anreichern eines beladenen Luftstroms. Dementsprechend wurden auch Versuche durchgeführt, die Durchbruchvolumina im Sinne der Frontalchromatographie (s. Kapitel 5.2) zu bestimmen. Leider ergaben sich dabei ähnliche Sättigungsprobleme wie bei den Versuchen zur Bestimmung der Nachvollziehbarkeit der theoretischen Bodenhöhe (s. Kapitel 9.3.3). Es bleibt festzustellen, dass ohne die Möglichkeit, definierte Testatmosphären dieser schwerflüchtigen Modellanalyte mit geringen Konzentrationen im Bereich einiger ng/L bereitzustellen, eine realistische Bestimmung von Durchbruchvolumina nicht möglich ist.

Dennoch kann auch ohne die Kenntnis exakter Durchbruchvolumina festgehalten werden, dass die Methode der Anreicherung der Modellanalyte auf Sammelröhrchen, gefüllt mit ca. 20 mg PDMS, für die hier gestellte Aufgabe geeignet ist. Die Forderung, mindestens 1 L Luftprobe bei bis zu 35°C Umgebungstemperatur anzureichern, ohne dass ein Substanzdurchbruch der ausgewählten N-Methylcarbamate und Organophosphorpestizide auftritt, wird erfüllt.

Auch das theoretische Modell kann wertvoll sein, da es Anhaltspunkte liefert, mit welchen Durchbruchvolumina zu rechnen ist.

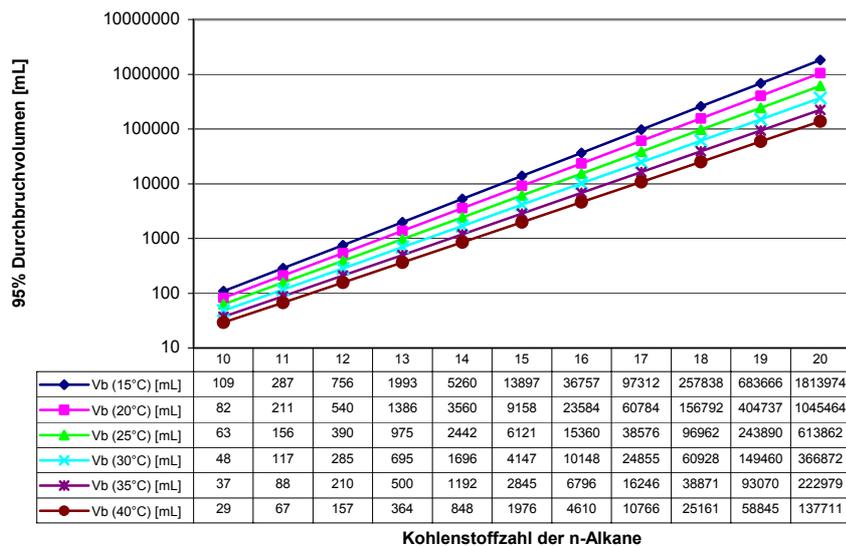


Abbildung 40: Vergleichsschema zur Bestimmung von Durchbruchvolumina für Adsorptionsröhrchen mit ca. 20 mg PDMS-Füllung; aufgespannt durch Durchbruchvolumina der n-Alkane im Bereich C10-C20 bei verschiedenen Temperaturen (Probenahmefluss 100 mL/min)

Abbildung 40 zeigt ein Vergleichsschema, aufgebaut aus Durchbruchvolumina der n-Alkane bei verschiedenen Temperaturen, in diesem Beispiel für einen Probenahmefluss von 100 mL/min. Ein Einsortieren der zu untersuchenden Analyten ist durch Aufnahme eines einfachen Chromatogramms von n-Alkanen und Analyten auf einer Säule mit einer PDMS Phase möglich. Analyte und n-Alkane werden nach ihrer Retentionszeit sortiert und die entsprechenden Durchbruchvolumina der Analyte können durch Vergleich mit den nächsteluirenden Alkanen aus Abbildung 40 abgeschätzt werden. Eine solche Vorgehensweise ist dann möglich, wenn die Elutionsreihenfolgen nicht zu sehr von der Säulentemperatur abhängen bzw. durch eine Temperaturprogrammierung beeinflusst werden. In dem Beispiel der N-Methylcarbamate ist das nicht der Fall, wie die Experimente zur Überprüfung der Kovtas-Retentionsindizes zeigen (s. Kapitel 9.3.3).

Diese simple, aber auch einfach durchzuführende Abschätzung der Durchbruchvolumina würde für die N-Methylcarbamate wie beschrieben zu einer zu vorsichtigen Planung einer Probenahmekampagne führen. Für andere Substanzklassen wie z.B. PAHs, Nitro-PAHs oder auch Nicotin oder Phthalate verspricht die Übereinstimmung besser zu sein, wie Arbeiten von *Baltussen et al.* [142] [118] [119] und *Tienpont et al.* [120] zeigen. Hier wurden Thermodesorptionsröhrchen mit der 10 bis 20-fachen Menge PDMS gefüllt und das Durchbruchverhalten untersucht. Ob die Ergebnisse auch auf die deutlich kleineren, in dieser Arbeit verwendeten PDMS-Röhrchen mit ihren deutlich geringeren Bodenzahlen übertragbar sind, müsste überprüft werden.

9.4 Wiederfindungsraten für die Thermodesorption von PDMS-Linern

Die Wiederfindungsrate der entwickelten Thermodesorptionsmethode, also der Anreicherung der Pestizide auf PDMS Linern und der sich anschließenden Thermodesorption, ist ein Maß für die Verlässlichkeit. So sollen z.B. eventuelle Substanzverluste entdeckt werden. Solche Substanzverluste, z.B. während der Anreicherung aufgrund von Durchbrüchen, wurden im vorangegangenen Kapitel ausführlich untersucht, allerdings immer im Hinblick auf ein zu optimierendes sicheres Sammelvolumen. Im Gegensatz dazu soll die Bestimmung von Wiederfindungsraten den Substanzverlust einer gegebenen Methode quantifizieren. Dieser Schritt gehört damit zur Methodvalidierung und nicht mehr zur Methodenentwicklung.

Zur Bestimmung sicherer Sammelvolumina wurde häufig mit einem FID gearbeitet. Dieses geschah, um mit höheren Substanzmengen arbeiten zu können bzw. um n-Alkane als Referenzsubstanzen einzusetzen, aber auch, um auf der Detektionsseite mit einem robusten Detektor zu arbeiten, wodurch die Interpretation der Ergebnisse erleichtert wurde (s. Kapitel 7). Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate muss jetzt ein NPD verwendet werden, da für den angestrebten Arbeitsbereich 0,1 bis 10 ng/L Luftkonzentration der Carbamate bei 1 L Probevolumen die Nachweisstärke des NPD benötigt wird.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wird wie zur Bestimmung sicherer Sammelvolumina die eigentliche Probenahme simuliert, da Testatmosphären mit einem definierten Gehalt nicht zur Verfügung stehen. Die mit PDMS gefüllten Liner werden hierzu mit 1 μL einer Lösung der Modellanalyte in Aceton beaufschlagt, danach wird die dem eigentlichen Sammelvolumen entsprechende Menge Luft gemäß der zu validierenden Methode durch das Sammelröhrchen gesaugt, hier 1 L mit 0,25 L/min. In Kapitel 9.3.1 konnte gezeigt werden, dass bis 35°C Umgebungstemperatur alle Modellanalyte aus 1 L Luft sicher auf den PDMS-Linern angereichert werden können. Die Wiederfindungsrate sollte trotz dieses Ergebnisses bei verschiedenen Temperaturen überprüft werden. Substanzdurchbrüche während der Anreicherung würden sich bei höheren Umgebungstemperaturen in einer geringer werdenden Wiederfindungsrate bemerkbar machen. Um zu zeigen, dass im angestrebten Arbeits- und Einsatzbereich der entwickelten Methode eine sichere Anreicherung erfolgt, wurden demzufolge Wiederfindungsexperimente mit Probenahmesimulationen bei 20°, 30° und 35°C Umgebungstemperatur durchgeführt. An die Simulation der Probenahme schließt sich die der Methode entsprechende Probenaufbereitungs- und Analysenprozedur an. Die Sammelröhrchen wurden dementsprechend mit der, wie in Kapitel 9.1.4 aufgeführt, optimierten Thermodesorption-GC-Methode analysiert.

Die Abbildung 41 und die Abbildung 42 zeigen die so erzielten Wiederfindungsraten. In einer Versuchsreihe wurden je 5 Röhrchen mit ca. 10 ng der Carbamate und ca. 2 ng der Organophosphorpestizide beaufschlagt. In der zweiten Versuchsreihe betrug die beaufschlagte Menge ca. 0,2 ng für die Carbamate und ca. 0,025 ng für die Organophosphorpestizide. So sollte für die obere und untere Grenze des angestrebten Arbeitsbereiches die Wiederfindungsrate bestimmt werden. Für die quantitative Auswertung wurde vor jeder Versuchsreihe eine Tageskalibration durchgeführt. Trotz dieser externen Kalibration wurde nach den Probenahmesimulationen und direkt vor der Thermodesorption noch 1 μL einer Aceton-Lösung des internen Standards 4-Nitrobenzylbromid auf die Liner gegeben, um Unregelmäßigkeiten bei der Thermodesorption, also z.B. Undichtigkeiten, aber auch Schwankungen des Detektorresponses aufdecken zu können (vergl. Kapitel 7). Die entsprechende Darstellung des Peakflächenverlaufs ist hier nicht aufgeführt. Da alle Lösungen, auch die für die externe Kalibration, mit der gleichen Spritze injiziert bzw. aufgegeben wurde, war hier eine wie in Kapitel 8.4.2 beschriebene Pipettierkorrektur nicht notwendig.

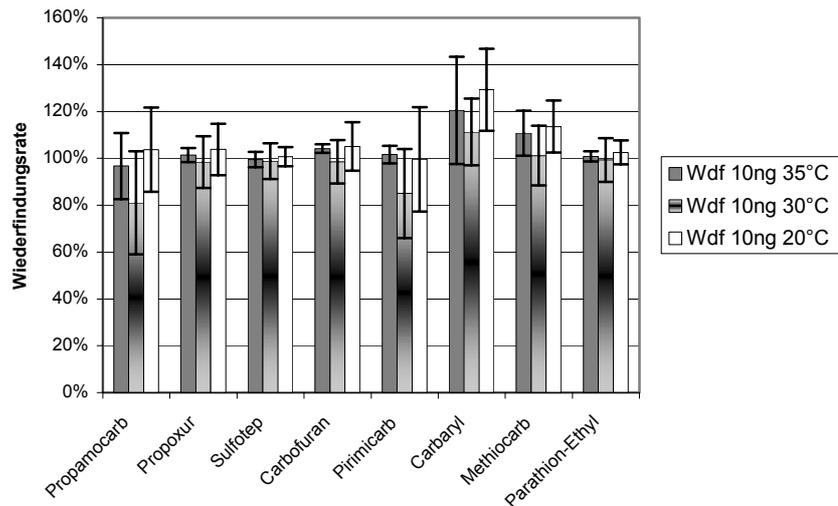


Abbildung 41: Wiederfindungsraten der Carbamate und Organophosphorpestizide für die Thermodesorption von mit PDMS gefüllten Linern; die Liner wurden mit ca. 10 ng der Carbamate und 2 ng der Organophosphorpestizide beaufschlagt, dann 1 L Luft mit 0,25 L/min bei 20°, 30° und 35°C hindurchgesaugt; vor der Thermodesorption wurde noch 15,75 ng 4-Nitrobenzylbromid als interner Standard zudotiert; die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung (n = 5)

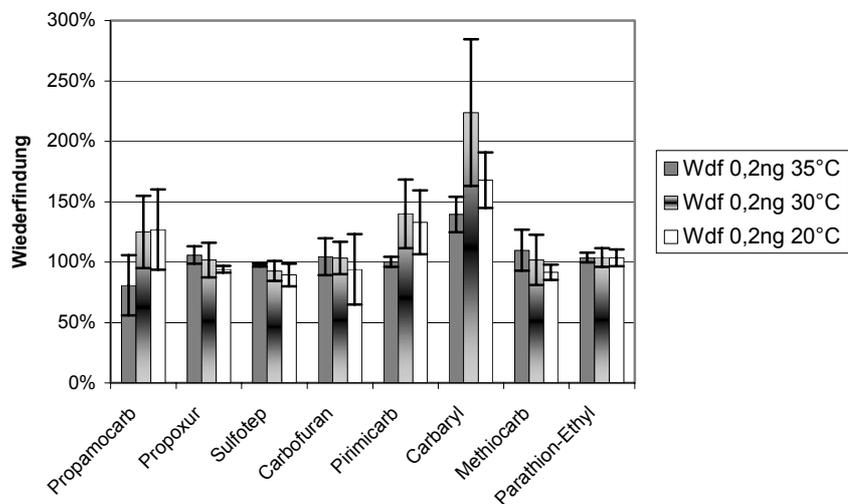


Abbildung 42: Wiederfindungsraten der Carbamate und Organophosphorpestizide für die Thermodesorption von mit PDMS gefüllten Linern; die Liner wurden mit ca. 0,2 ng der Carbamate und 0,025 ng der Organophosphorpestizide beaufschlagt, dann 1 L Luft mit 0,25 L/min bei 20°, 30° und 35°C hindurchgesaugt; vor der Thermodesorption wurde noch 15,75 ng 4-Nitrobenzylbromid als interner Standard zudotiert; die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung (n = 5)

Bei Betrachtung der Abbildung 41 und der Abbildung 42 fällt auf, dass die Unsicherheiten der Wiederfindungsraten, welche hier als Schätzwert der Standardabweichung dargestellt ist, teilweise sehr groß sind. Für Carbaryl z.B. beträgt der relative Schätzwert der Standardabweichung über 30 % bei einer beaufschlagten Menge von ca. 0,2 ng (Abbildung

42). Ausreißer konnten in keiner der Versuchsreihen ermittelt werden. Die großen Unsicherheiten sind wohl zum Teil auf die Auswertung der Chromatogramme zurückzuführen. Gerade Propamocarb als auch Methiocarb und Carbaryl zeigen teilweise stark tailende Peaks, wodurch die Peakintegration erschwert wird. Die nicht immer eindeutige Wahl der Integrationsgrenzen resultiert dann in großen Standardabweichungen für die Peakflächen und damit für die berechneten Wiederfindungsraten. Hier hätte eventuell eine Auswertung über die Peakhöhen sinnvoll sein können. Dieser Effekt ist für die Versuchsreihe mit den nur mit geringen Substanzmengen beaufschlagten Linern am ausgeprägtesten, da hier die resultierenden Peaks kleiner und damit schwerer auswertbar sind. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Versuchsreihen zur Bestimmung der Wiederfindungsraten und die nachfolgenden Reihen zur Bestimmung der Lagerstabilität die letzten Messungen mit der hier verwendeten NPD-Perle waren. Die Perle war schon länger im Einsatz und dementsprechend der Detektorresponse nicht mehr so hoch. Wenn jedoch der Schätzwert der Standardabweichung dieser Messungen als Grundlage für die Unsicherheit einer Quantifizierung herangezogen wird, dann ist für Propamocarb und Carbaryl festzustellen, dass quantitative Messungen einen großen Fehler haben werden. Relative Standardabweichungen der Wiederfindungsergebnisse von bis zu 30 % sind aber im Rahmen des Erwartbaren, wenn berücksichtigt wird, dass die Unsicherheit einer Wiederfindungsbestimmung 20 % betragen kann, wie in Kapitel 8.4.2 durch Unsicherheitsbetrachtung aller eingehenden Größen wie Kalibration, Volumenmessungen usw. gezeigt wurde.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass für die Anreicherung und anschließende Thermodesorption der Carbamate und Organophosphorpestizide im Rahmen der Unsicherheiten eine nahezu vollständige Wiederfindung gegeben ist. Auch hängen die Wiederfindungsraten im hier untersuchten Bereich bis 35°C nicht von der Umgebungstemperatur ab und sind im angestrebten Arbeitsbereich von ca. 0,1 bis 10 ng/L Carbamat in Luft unabhängig von der Luftkonzentration des jeweiligen Pestizids. Dies ist Grundvoraussetzung für eine sichere Quantifizierung.

9.5 Lagerstabilität beaufschlagter PDMS-Liner

Die Bestimmung der Lagerstabilität beaufschlagter PDMS-Liner hat zum Ziel, festzustellen, ob PDMS-Liner nach der Probenahme ohne Substanzverlust gelagert werden können, bevor die eigentliche Analyse durchgeführt wird. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der Lagerstabilität war dementsprechend fast identisch mit der Vorgehensweise zur Bestimmung der Wiederfindungsraten (s. Kapitel 9.4), mit dem Unterschied, dass die Liner nach der Probenahmesimulation nicht sofort analysiert wurden. Stattdessen wurden die Liner zur Lagerung in Aluminiumfolie eingeschlagen und dann über Nacht in einem Gefrierschrank bei -18°C gelagert. Beachtet werden sollte, dass die Probenahmesimulation jeweils morgens erfolgte, danach wurden die Liner in Aluminiumfolie eingeschlagen und erst abends in den Gefrierschrank gelegt. Dieses Vorgehen entspricht einem realen Laboralltag. Die Probenahme erfolgt an der Messstelle, die Proben müssen in das Labor gebracht werden und können im ungünstigsten Fall erst abends gekühlt gelagert werden.

Vorherige Versuche zeigten, dass Substanzverluste bei Lagerung beaufschlagter PDMS-Liner sehr schnell auftreten. Dies ist aufgrund der geringen Sorbensmenge nicht weiter verwunderlich. Deshalb wurde zunächst nur für die Dauer von einem Tag die Lagerstabilität überprüft. Ein Tag Lagerstabilität ist die Minimalanforderung an eine solche Analysenmethode. Falls es notwendig wäre, die Röhren direkt zu vermessen, wäre die Methode für die Routine in einem realen Laboralltag ungeeignet. Abbildung 43 zeigt das Ergebnis dieser ersten Experimentserie. Wie zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden in einer ersten Versuchsreihe je 5 Liner mit ca. 10 ng der Carbamate und ca. 2 ng der Organophosphorpestizide beaufschlagt. In einer zweiten Versuchsreihe betrug die beaufschlagte Menge ca. 0,2 ng für die Carbamate und ca. 0,025 ng für die Organophosphorpestizide. Es wurde jeweils 1 L Luft mit 0,25 L/min bei 35°C hindurchgesaugt, dann die Röhren wie beschrieben gelagert und am nächsten Tag mit dem internen Standard versetzt und entsprechend der Vorgehensweise zur Bestimmung der Wiederfindungsrate analysiert. Sollten durch die Lagerung Substanzverluste auftreten, so ließen sich diese durch geringere Wiederfindungsraten quantifizieren.

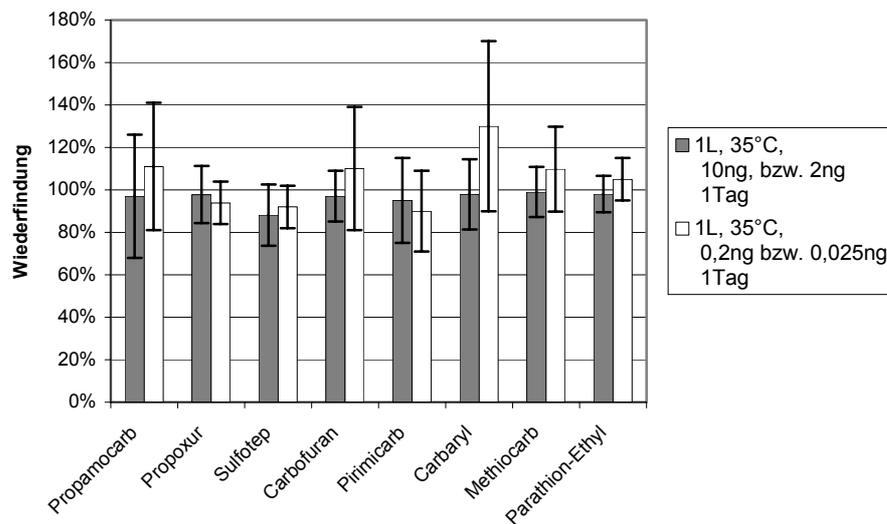


Abbildung 43: Untersuchung der Lagerstabilität beaufschlagter PDMS-Liner, Lagerdauer 1 Tag (über Nacht bei -18°C); die Liner wurden einmal mit ca. 10 und einmal mit ca. 0,2 ng der Carbamate bzw. ca. 2 und ca. 0,025 ng der Organophosphorpestizide beaufschlagt, dann 1 L Luft mit 0,25 L/min bei 35°C hindurchgesaugt; vor der Thermodesorption wurde noch 15,75 ng 4-Nitrobenzylbromid als interner Standard zudosiert; die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung ($n = 5$)

Auch bei diesen Versuchsreihen zeigte sich, dass die Unsicherheiten der Wiederfindungsraten, ausgedrückt durch den Schätzwert der Standardabweichungen, recht hoch sind. Sie sind vergleichbar mit jenen aus den Versuchsreihen zur Bestimmung der reinen Wiederfindungsraten (s. Abbildung 41 u. Abbildung 42). Am ausgeprägtesten zeigt sich das Phänomen größerer Unsicherheiten auch hier für Propamocarb und Carbaryl bei ca. 0,2 ng Beaufschlagung. Insgesamt lässt sich aber durch Vergleich der Wiederfindungsraten nach einem Tag Lagerung (Abbildung 43) mit den direkt nach Beaufschlagung erhaltenen

Wiederfindungsraten (s. Abbildung 41 u. Abbildung 42) feststellen, dass durch einen Tag Lagerung keine Substanzverluste auftreten. Die Lagerstabilität für einen Tag ist also gegeben. Alle Wiederfindungsraten bewegen sich im Rahmen der Unsicherheiten um 100 %. Allerdings ist die Interpretation der Daten aufgrund der hohen Unsicherheiten schwierig. Um die Aussage abzusichern, wurden die Experimente noch einmal mit höher beaufschlagten Substanzmengen von je 50 ng wiederholt. Außerdem wurde zur Detektion ein FID genommen, da es sich in den vorangegangenen Arbeiten gezeigt hat, dass die Unsicherheit bei Verwendung eines FID kleiner ist. Die Abbildung 44 zeigt die nach einem und drei Tagen erzielten Wiederfindungsraten.

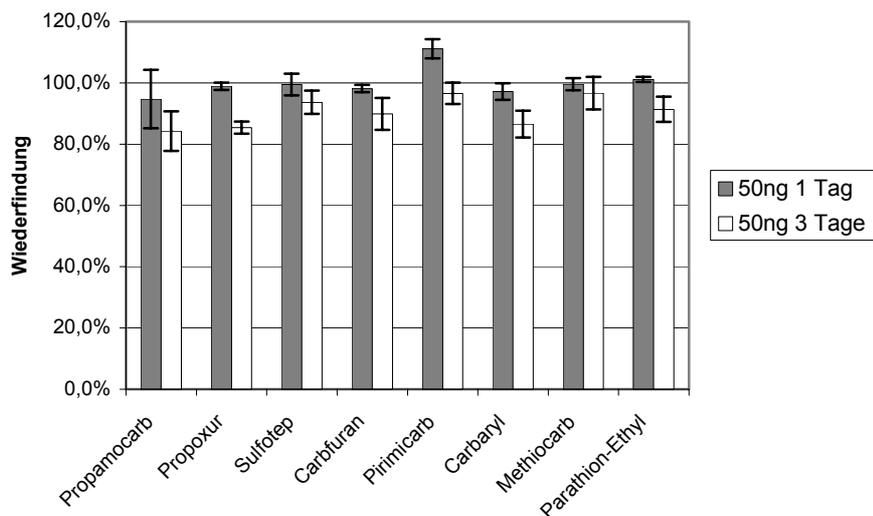


Abbildung 44: Untersuchung der Lagerstabilität beaufschlagter PDMS-Liner, hier Detektion mittels FID, Lagerdauer 1 und 3 Tage (über Nacht bei -18°C); die Liner wurden einmal mit ca. 50 ng der Carbamate und ca. 50 ng der Organophosphorpestizide beaufschlagt, dann 1 L Luft mit 0,25 L/min bei 20°C hindurchgesaugt; vor der Thermodesorption wurde noch 15,75 ng 4-Nitrobenzylbromid als interner Standard zudosiert; die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren den Schätzwert der Standardabweichung ($n = 5$)

Wie erwartet sind die Unsicherheiten bzw. die Schätzwerte der Standardabweichungen der Wiederfindungsraten durch Verwendung höherer Substanzmengen und durch Verwendung des FID deutlich kleiner geworden. Nach einem Tag Lagerung sind die Wiederfindungsraten im Rahmen dieser Unsicherheiten immer noch nahezu 100 %. Ein Substanzverlust durch eine eintägige Lagerung kann also ausgeschlossen werden. Nach drei Tagen Lagerung der beaufschlagten Liner im Gefrierschrank bei -18°C sind schon geringere Wiederfindungsraten zu verzeichnen. So wird nur noch ca. 82 % von Propamocarb und ca. 90 % von Parathion-Ethyl wiedergefunden. Es scheint, als würden nach drei Tagen schon Substanzverluste auftreten. Allerdings könnte erwartet werden, dass sich Substanzverluste durch Verdampfung und Diffusion während der Lagerung am stärksten bei den leichter flüchtigen Verbindungen durch eine geringere Wiederfindungsrate bemerkbar machen sollte. Ein solcher Trend ist hier nicht eindeutig auszumachen. Die Unterschiede der Wiederfindungsraten von Propamocarb als hier flüchtigste Verbindung und Parathion-Ethyl als hier schwerflüchtigste Verbindung liegen in der Größenordnung der Unsicherheiten.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass bei einem Tag Lagerung der in Aluminiumfolie eingeschlagenen PDMS-Liner keine Substanzverluste bei den hier untersuchten Carbamaten (0,2 bis 10 ng insgesamt angereicherte Menge) und Organophosphorpestiziden (0,025 bis 2 ng insgesamt angereicherte Menge) auftreten. Die Liner sollten aber über Nacht bei -18°C gelagert und dann zügig vermessen werden.

9.6 Fazit der Entwicklung der Thermodesorptionsmethode von PDMS-Linern

Es ist gelungen, eine Analysenmethode für die Carbamat- und Organophosphor-Pestizide basierend auf einer Anreicherung auf mit wenigen Milligramm PDMS gefüllten Sammelröhrchen zu entwickeln. Zur eigentlichen Bestimmung schließt sich ein Thermodesorptionsschritt sowie eine gaschromatographischer Trennung und Detektion an. Die Herausforderung der Beherrschung der thermischen Zersetzung der eigentlich schwerflüchtigen und thermolabilen Analyten gelang durch Auswahl und Optimierung geeigneter Probenüberführungsparameter. Die anfänglich formulierten Anforderungen bezüglich des Arbeits- und Einsatzbereiches konnten erfüllt werden. In der folgenden Aufstellung sind die wichtigsten Parameter und Geräteeinstellungen der Methode zusammengefasst.

Probenahme:

Sorbensröhrchen	KAS 4 Liner (Gerstel) gefüllt mit ca. 20 mg (max. 24mg) gekörntem Polydimethylsiloxan, Partikeldurchmesser 0,63 mm, PDMS –Schlaufen zur Packungsfixierung
Probenahme-Parameter	Probenvolumen: 1 L Probenahmefluss: 0,25 L/min
Lagerung	Einschlagen der Röhrchen in Aluminiumfolie, über Nacht bei -18° lagern maximale Lagerzeit: 1 Tag

Gaschromatographische Analyse / Geräteeinstellungen:

Interner Standard	4-Nitrobenzylbromid, ca. 15 ng/ μL in Aceton Dotierung der Liner mit 1 μL direkt vor der Analyse
Säule*	HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 μm Film), Vorsäule 1 m desaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 5 mL/min constant flow (43 cm/sec), Trägergas Helium Temp.: 60°C (0 min), $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 100°C (2 min), $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 190°C (3 min), $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 240°C (0 min), $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 280°C (3 min)
Thermodesorption*	Injektion Pulse Splitless Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), desaktivierter Liner mit 20 mg PDMS Temp.: 30°C (1 min), $12^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ auf 100°C (0 min), $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ auf 230°C (5 min) Injection Pulse 150 kPa für 2 min splitless, dann 70 mL/min split;
Detektion	NPD; Temp. 300°C ; Wasserstoffversorgung „off“ für 4,5 min

Arbeitsbereich / Methodenvalidierung:

Arbeitsbereich	Carbamate: 0,2 – 10 ng/L Luftkonzentration Organophosphorpestizide: 0,025 – 2 ng/L Luftkonzentration
Umgebungstemp. für Probenahme	20° bis 35°C
Nachweisgrenzen	< 0,02 ng absolut für die untersuchten N-Methylcarbamate < 0,001 ng absolut für die untersuchten Organophosphorpestizide
Bestimmungsgrenzen	0,02 – 0,03 ng absolut für die untersuchten N-Methylcarbamate ca. 0,002 ng absolut für die untersuchten Organophosphorpestizide

* *In der Auflistung der Geräteparameter ist die Ofenstarttemperatur mit 60°C und die PTV-Injektor-Starttemperatur mit 30°C angegeben. Dies dient zur Schonung der Säule und des Packungsmaterials der Liner. Beim Linerwechsel gelangt Luft und Luftfeuchtigkeit in das System, welche zunächst bei den niedrigen Starttemperaturen mit dem Trägergas angetrieben wird. Danach werden durch schnelle Rampen die Startbedingungen für die optimierte Probenüberführung eingestellt (Säulenofen 100°C, PTV-Injektor 100°C).*

10 Die LVI – Konkurrenz bzw. Ergänzung zur Thermodesorption

Der große Vorteil der Verwendung von Thermodesorptionsmethoden in der Luftanalytik besteht darin, dass die gesamte, auf einem Adsorbens angereicherte Probe der Analyse zugeführt wird. Dementsprechend kann entweder das Probenvolumen klein gehalten werden, wodurch sich die Probenahmezeit verkürzt und die ganze Methode praktikabel bleibt, oder es kann mit weniger nachweisstarken, dafür aber robusteren Detektoren gearbeitet werden. Diese Überlegungen gelten auch für Methoden, die auf einer Lösungsmitteldesorption der Adsorbentien beruhen, wenn mittels Techniken der Large Volume Injection (LVI) ein großer Anteil des Extrakts zur Analyse eingesetzt wird. Somit lässt sich in der Luftanalytik die LVI als ergänzende bzw. konkurrierende Probenüberführungstechnik zur Thermodesorption verwenden. Der Vorteil besteht darin, dass mit inzwischen üblichen Flüssigautosamplern gearbeitet werden kann. Klassische Thermodesorptionsmethoden bedürfen eines zusätzlichen, speziellen Autosamplers.

10.1 Strategie zur Methodenentwicklung

Der größte Nachteil aller bislang in dieser Arbeit entwickelten Methoden ist die Verwendung des unzuverlässigen NPD als Detektor. Deswegen sollte eine Alternative zur Thermodesorptionsmethode, wie sie in Kapitel 9 beschrieben ist, auf einer Detektion mittels FID beruhen. Damit bietet sich die Entwicklung einer Analysenmethode an, die auf der Anreicherung der Modellanalyte auf Tenax[®], einer anschließenden Lösungsmitteldesorption und nachfolgend einer Large Volume Injection-Technik zur Probenüberführung in den Gaschromatographen basiert.

Die Probenahme und die Probenaufbereitung sollten also gleich bzw. ähnlich sein wie die Prozeduren, die in der Referenzmethode vorgesehen sind (s. Kapitel 8). Bei der Referenzmethode wird allerdings vom Extrakt nur 2 µL zur gaschromatographischen Analyse entnommen, woraus ein notwendiges Probenvolumen von 720 L und gleichzeitig die Notwendigkeit der Verwendung eines nachweisstarken NPD mit den entsprechenden in Kapitel 6 und Kapitel 7 diskutierten Problemen resultiert. Bei der LVI-Methodenentwicklung sollte ein sehr viel größeres Aliquot entnommen werden, um mit kleineren Probenvolumina bzw. mit dem robusteren FID arbeiten zu können. Wie schon in den Voruntersuchungen (s. Kapitel 6.2) gezeigt wurde, ist PDMS als Füllmaterial für Liner sehr gut geeignet, um auch große Lösungsvolumen mit den thermolabilen und schwerflüchtigen Analyten in den GC zu überführen.

Damit sollte eine Methode zur Verfügung stehen, die in allen kritischen Schritten, also sowohl bei der Probenahme, als auch bei der Probenüberführung und bei der Detektion auf völlig andere Techniken setzt, als die in Kapitel 9 vorgestellte Thermodesorptionsmethode. Sie soll so eine echte Alternative zur Thermodesorptionsmethode bieten.

In Tabelle 33 sind ausgehend von einem geforderten Arbeitsbereich von 0,1 – 10 ng/L Luftkonzentration, wie er auch für die Thermodesorptionsmethode gefordert wurde, die resultierenden nötigen Probenvolumina und Aliquotvolumina dargestellt. Üblicherweise darf

davon ausgegangen werden, dass ca. 0,5 ng Substanzmenge nötig sind (absolut; splitless aufgegeben), um bei Verwendung eines FID einen noch sicher auswertbaren Peak zu erhalten. Dies gilt jedoch nur für sehr saubere Proben ohne interferierende Matrix. In diesem Fall ist schon alleine durch die Extraktion des Tenax[®] mit erheblichen Störpeaks in den Chromatogrammen zu rechnen, so dass es vernünftig ist, auch bei Untersuchungen im unteren Arbeitsbereich mindestens ca. 5 ng je Substanz aufzugeben. Bei einem maximalen Injektionsvolumen von 200 µL für die Large-Volume-Injection (s.u.) ergibt sich ein notwendiges Probevolumen von ca. 700 L. Damit ist es naheliegend, die Probenahme genau wie bei der Referenzmethode (s. Kapitel 8) zu gestalten und 720 L Luft über einen Zeitraum von 6 h zu sammeln. Der Vorteil liegt darin, dass Durchbruchvolumina und z.B. die Lagerstabilität der beaufschlagten Adsorptionsröhrchen schon untersucht wurden und für die LVI-Methode übernommen werden können.

Tabelle 33: *Betrachtung der Erfordernisse bzgl. Probevolumen und linearem Arbeitsbereich der LVI-Methode*

Arbeitsbereich:	0,1 - 10 ng/L Luftkonz.	
Probevolumen	720 L	Bedingungen: 2 L/min, 6 h
	⇒ 72 – 7200 ng	angereicherte Analytmenge
Extraktionsvolumen	3 mL Aceton	
	⇒ 0,024 - 2,4 ng/µL	Extraktkonz.
Injektionsvolumen	200 µL	Gewählt! s.u.
	⇒ 4,8 - 480 ng absolut	geforderter linearer Kalibrationsbereich

Wie die Voruntersuchungen gezeigt haben, ist Aceton ähnlich wie n-Butylacetat ein geeignetes Lösungsmittel, um sowohl die Carbamate, als auch die Organophosphorpestizide von Tenax[®] zu desorbieren. Es hat allerdings den entscheidenden Vorteil, dass es leichtflüchtiger ist. Somit ist es für die LVI bzw. den Schritt der Lösungsmittelausblendung viel besser handhabbar. Aufgrund des größeren Siedepunktunterschieds zwischen Aceton und dem flüchtigsten Analyten Propamocarb sind Verluste von Propamocarb beim Verblasen des Acetons einfacher zu vermeiden. Ein weiterer, wichtiger Vorteil ist, dass handelsübliches n-Butylacetat einen höheren Anteil an schwerflüchtigen Substanzen aufweist, der sich gerade bei der Injektion großer Lösungsmittelmengen störend im Chromatogramm bemerkbar macht (s. Kapitel 6.1).

Die Wahl, das Injektionsvolumen auf 200 µL zu begrenzen, erfolgte aus rein praktischen Erwägungen. Es sollte im Gegensatz zu den Extraktionen mit Butylacetat auf eine Filtration der Extrakte verzichtet werden. Es zeigte sich, dass bei der Verwendung von Spritzenfiltern eine Verdampfung des sehr flüchtigen Lösungsmittels Aceton nicht auszuschließen war. Allerdings sind bei einer Large-Volume-Injektion kleine Partikel vom Tenax[®] oder Staubpartikel aus der Probeluft in der zu injizierenden Lösung sehr störend, da sie im Liner des Kaltaufgabesystems angereichert werden. Partikel im Liner können die Analyten

adsorbieren, was zu einem verzögerten Transport auf die chromatographische Säule und dementsprechend zu Peak tailing im Chromatogramm führt. Dies erschwert die Auswertung des Chromatogramms erheblich oder kann sie gar unmöglich machen, wenn es so zu überlappenden Peaks bei kurz nacheinander eluierenden Substanzen kommt. Schlimmer als dieses rein chromatographische Problem sind Partikel im Liner mit aktiven Oberflächen, da es an diesen Oberflächen zur thermischen Zersetzung der Analyten kommen kann.

Aus diesen Gründen muss gerade bei der LVI auf eine Partikelfreiheit der Extrakte geachtet werden. Wenn eine Filtration aufgrund der Flüchtigkeit des Lösungsmittels nicht möglich ist, kann dies nur gewährleistet werden, wenn nach erfolgter Extraktion eine kurze Wartezeit eingehalten wird, in der sich Partikel absetzen können. Danach wird nur die oberste Schicht der überstehenden Lösung abgenommen und in ein 2 mL Autosamplervial überführt. Bei 100 mg Tenax[®] und 3 mL Extraktionsmittel sind so bestenfalls 1000 µL Extrakt überführbar, teilweise wesentlich weniger. Da aus einem Extrakt mindestens 3 Injektionen erfolgen sollen, kann das Injektionsvolumen nicht viel mehr als 200 µL betragen.

Die Methodenentwicklung gestaltet sich für die diskutierte LVI-Methode sehr viel einfacher, da verschiedene Elemente aus der on-column-Referenzmethode und der Thermodesorptionsmethode übernommen werden. So entspricht die Probenahme auf Tenax[®]-Röhrchen der Referenzmethode, so dass hier nicht mehr auf Substanzdurchbrüche getestet werden muss und auch die Lagerstabilität der beaufschlagten Adsorbensröhrchen vorausgesetzt werden kann. Von der Thermodesorptionsmethode können die optimierten Probenüberführungsparameter, wie der Injection Pulse und das Temperaturprogramm des PTV-Injectors übernommen werden. Denn auch hier werden die mit PDMS-gefüllten Liner eingesetzt, um die Analyten während der Lösungsmittelausblendung im Liner zu halten. Optimiert werden muss natürlich die Large-Volume-Flüssiginjektion bezüglich der Injektionsgeschwindigkeit bzw. bezüglich der Lösungsmittelausblendung ohne Substanzverlust. Des Weiteren muss getestet werden, inwieweit Aceton zur Flüssigdesorption der Analyten von Tenax[®] geeignet ist. Es soll insbesondere bei der Extraktion auf die Verwendung eines Ultraschallbads, wie es noch bei der Desorption mit n-Butylacetat zur Anwendung kam, verzichtet werden, weil dabei das Adsorbens sehr fein verteilt wird. Eine partikelfreie Überführung des Extrakts ohne Filtration ist dann nicht mehr möglich. Da die Extraktionsausbeute ohne Ultraschallunterstützung möglicherweise geringer ist, muss die Wiederfindung der Flüssigdesorption erneut bestimmt werden.

Da der FID ein unselektiver Detektor ist, wird es entscheidend für die Anwendbarkeit der Methode sein, Chromatogramme zu erhalten, die möglichst wenige Störpeaks von Matrixbestandteilen aufweisen. Wichtig hierfür ist unter anderem, möglichst „reines“ Tenax[®] zu verwenden. Ein erster Schritt in der Methodenentwicklung ist also, eine Aufreinigungsprozedur für das Tenax[®] zur Verfügung zu stellen, da eine ungestörte, chromatographische Trennung die Basis aller weiteren Entwicklungsschritte darstellt.

10.2 Aufreinigung von Tenax®

Vor der Verwendung als Adsorbens muss Tenax® aufgereinigt werden. Eine Extraktion von 100 mg Tenax® mit 3 mL Aceton durch einfaches Schütteln für 3 min führt zu einer deutlichen Gelb-Färbung der Acetonlösung. Gerade für eine Large-Volume-Injektion führt dies zu Problemen, da beim Verblasen des Lösungsmittels im Liner nicht nur die Zielanalyte sondern auch alle mitextrahierten Komponenten angereichert werden, wobei es zu Koelutionen bzw. Überlagerungen der Zielanalyte mit dem starken Untergrund im Chromatogramm kommen kann.

Zur Aufreinigung wurden jeweils 100 mg Tenax® von Chrompack, sowohl 20 - 35 mesh (grob) als auch 60 - 80 mesh (fein), in Glasröhrchen eingewogen und entweder mit 5 mL Aceton oder mit jeweils 5 mL Pentan und Methanol im Durchfluss gereinigt. Anschließend wurden die Lösungsmittelreste bei 80°C im Helium-Strom verblasen. Zur Kontrolle der Aufreinigung wurde das Tenax® mitsamt der Glaswollepropfen in 5 mL Schraubdeckelgläschen überführt und mit 3 mL Aceton durch 3 min Schütteln erneut extrahiert. Die überstehende Aceton-Lösung musste dann zügig in 2 mL Autosamplervials überführt werden, woraus jeweils 200 µL in den Gaschromatographen injiziert wurden.

Zusätzlich wurde auch ein vorkonditioniertes, verschweißtes Tenax®-Röhrchen der Günther-Karl OHG (Geisenheim) mit 3 mL Aceton extrahiert, um die Qualität der Aufreinigung vergleichen zu können.

Die Aufreinigung sowohl mit Aceton als auch mit Pentan und Methanol führt zu Blindextrakten, ähnlich zu denen, wie sie mit den verschweißten, kommerziell erhältlichen Tenax®-Röhrchen erhalten werden (s. Abbildung 45). Nicht aufgereinigtes Tenax® ist hingegen aufgrund des sehr starken Untergrundes nicht zu gebrauchen.

Letztendlich zeigte das 20 - 35 mesh Tenax® bei einer Aufreinigung mit Pentan und Methanol die besten Ergebnisse. Ein Vergleich mit einer Injektion eines 0,5 ng/µL Standards der Carbamate und Organophosphorpestizide zeigt, dass hierbei im Retentionsfenster der Zielanalyten die wenigsten Störpeaks liegen. Des Weiteres wurde dieses grobe Tenax® auch bei den on-column-Versuchen eingesetzt, so dass die dort erzielten Ergebnisse bzgl. Durchbruchvolumina und Probenahmeflüsse für die Methodenentwicklung der LVI übernommen werden können.

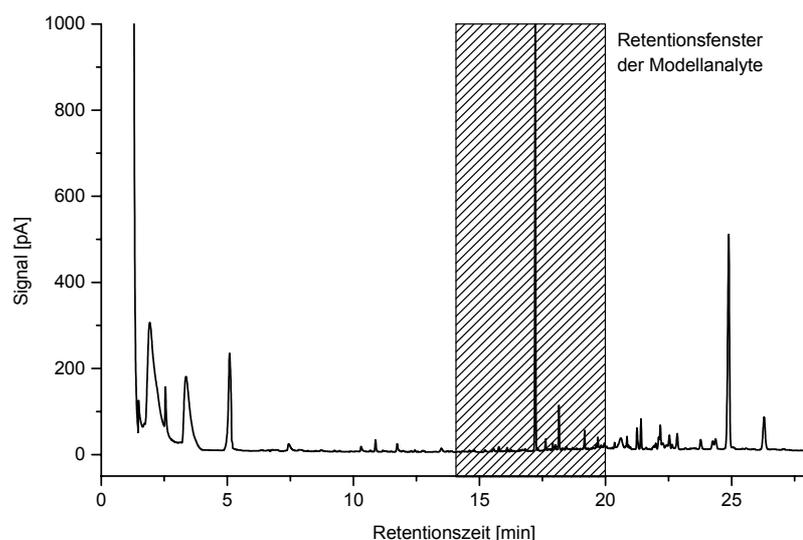


Abbildung 45: Chromatogramm einer Blindextraktion von 100 mg Tenax[®] 20 - 35 mesh, gereinigt mit 3 mL Aceton; der Retentionsbereich der Carbamate und Organophosphorpestizide liegt zwischen 14 und 20 min; Injektionsmethode: 200 μ L LVI mit 100 kPa Injection Pulse, PDMS-Liner, 100 mL/min solvent vent Fluss bei 30 kPa

10.3 Einstellung der chromatographischen Bedingungen

Die Abbildung 46 zeigt den Vergleich zweier Chromatogramme. In beiden Fällen wurden 200 μ L einer Lösung von ca. 0,5 ng/ μ L je Pestizid einmal bei 80°C und einmal bei 100°C Säulenofenstarttemperatur injiziert. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei 80°C Ofenstarttemperatur die Peaks erheblich schmaler sind.

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, fußt die Entwicklung der hier vorgestellten Methode für eine Large-Volume-Injection auf der Annahme, dass nach Verblasen des Lösungsmittels im Injektor die gleichen Bedingungen vorliegen, wie zu Beginn einer Thermodesorptionsmethode. Somit könnten die für die Thermodesorption optimierten chromatographischen Bedingungen für die hier untersuchten Carbamat- und Organophosphor-Pestizide für die Large-Volume-Injection-Methode übernommen werden können. Dieser Annahme liegt zugrunde, dass das injizierte Lösungsmittelvolumen vollständig verblasen wird, was jedoch nicht der Fall ist. Reste des Lösungsmittels verbleiben in der PDMS-Phase des Liners und können demzufolge sowohl die Probenüberführung aus dem Injektor auf die Trennsäule, als auch die nachfolgende, chromatographische Trennung aufgrund des Lösungsmittelleffektes beeinflussen.

Die in Abbildung 46 gezeigte Peakverbreiterung bei der Large-Volume-Injection bei 100°C Ofenstarttemperatur wird durch einen verzögerten Proben transfer aus dem Injektor verursacht. Größere Mengen an Lösungsmittel kühlen während des Verdampfungs-

prozesses den Injektor. Das Trägergas bzw. hier auch das PDMS-Bett wird nicht mehr so schnell aufgeheizt, wodurch der Transfer der Analyten verzögert wird. Um eine hieraus resultierende Peakverbreiterung abzufangen, kann die Starttemperatur des Säulenofens herabgesetzt werden, um eine stärkere Fokussierung der Analyten am Säulenbeginn durch einen kombinierten Effekt aus „cold trapping“ und „solvent effect“ zu erreichen (vergl. auch Kapitel 4.2).

Bei den Versuchen zur Optimierung der Parameter der Thermodesorption wurden 100°C Starttemperatur für den Säulenofen als brauchbarer Kompromiss für eine gute Fokussierung der desorbierten Analyten am Anfang der Trennsäule und kurzen GC-Zykluszeiten gefunden. Diese Anfangstemperatur liegt aber über dem druckkorrigierten Siedepunkt des Lösungsmittels Aceton (vergl. Kapitel 10.4.1). Das Lösungsmittel kann nicht mehr am Säulenbeginn rekondensieren, weshalb der beschriebene Lösungsmittelleffekt nicht auftritt. Eine Fokussierung wird nur durch den Effekt des „cold trapping“ erreicht.

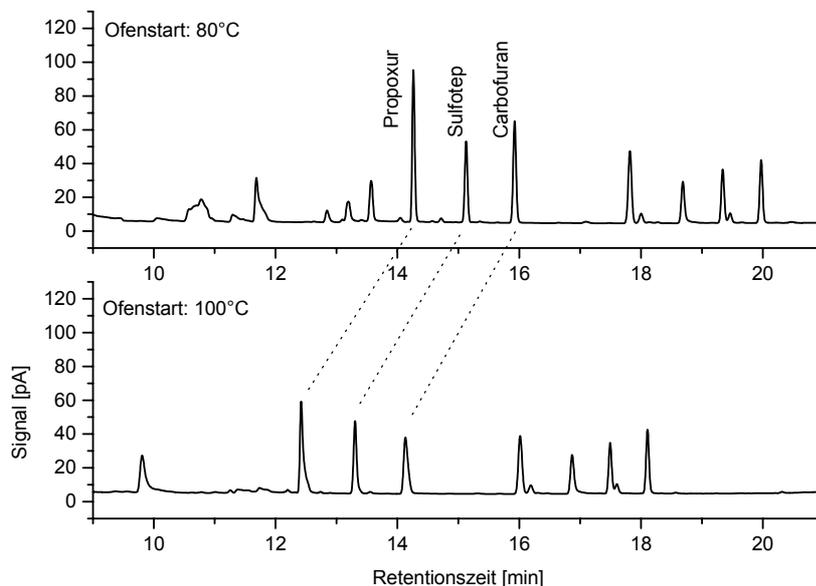


Abbildung 46: Vergleich zweier 200 μL Injektionen eines Pestizid-Standardgemisches, einmal bei 80°C und einmal bei 100°C Ofenstarttemperatur; Injektionsmethode: 200 μL LVI mit 100 kPa Injection Pulse, PDMS-Liner, solvent vent 30 kPa 100 mL/min, PTV-Programm mit 60°C Start- und 230°C Endtemperatur (30kPa Überdruck während des Solvent vent wurden gewählt, damit immer reproduzierbare Druckverhältnisse vorliegen. Beste Überführungsergebnisse würde man evtl. bei 0 kPa Überdruck erzielen. 0 kPa lassen sich aber aufgrund des Druckabfalls über die Linerpackung nicht einstellen. Es baut sich dann ein von Packung zu Packung unterschiedlicher Druck auf.)

Der Vergleich der Chromatogramme in Abbildung 46 zeigt deutlich, dass die chromatographischen Bedingungen für die Large-Volume-Injection angepasst werden müssen. Im Vergleich zu der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Thermodesorption, bei der kein oder durch das Dotieren der Liner nur sehr wenig Lösungsmittel im Injektor vorhanden ist, muss für die Large-Volume-Injection die Starttemperatur für den Säulenofen etwas herabgesetzt werden. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Arbeiten zur

Entwicklung der LVI-Methode die Starttemperatur des Säulenofens auf 80°C gesetzt. Bei 150 kPa Injection Pulse liegt der druckkorrigierten Siedepunkt des Lösungsmittels bei ca. 85°C. Da beim Proben transfer mit Injection Pulse auch Reste des Lösungsmittels auf die Säule überführt werden, ist die verbesserte Fokussierung sowohl auf ein verstärktes „cold trapping“ als auch auf den „solvent effect“ zurückzuführen (s. Kapitel 10.4.2).

10.4 Optimierung der Injektionsparameter – Injektionsgeschwindigkeit

Wie schon in Kapitel 4.2 ausführlicher dargestellt, zeichnet sich die Large-Volume-Injection Technik dadurch aus, dass eine große Menge an Probe langsam injiziert wird, wobei die Injektortemperatur unterhalb des druckkorrigierten Siedepunktes des Lösungsmittels gehalten wird. Das Lösungsmittel verdampft und wird mit dem Trägergas durch den Splitausgang des Injektors abgeführt. Im Injektor verbleiben die Substanzen bzw. die Analyten, die deutlich schwerflüchtiger sind als das Lösungsmittel. Durch Aufheizen des Injektors nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Analyten bei geschlossenem Splitausgang auf die Trennsäule überführt.

Die Injektion der Probe und das Abführen des Lösungsmitteldampfes sind die kritischen Schritte der Large-Volume-Injection Technik. Um diesen Prozess zu beherrschen, sollten die Vorgänge im Injektor möglichst umfassend kontrollierbar sein. Zum Verständnis der Technik wird in den folgenden beiden Abschnitten zunächst eine Methode zur Berechnung der Abdampf rate des Lösungsmittels vorgestellt. Nachfolgend werden diesen berechneten Werten experimentelle Ergebnisse gegenübergestellt.

10.4.1 Die Lösungsmittelabtransportrate

Die entscheidende Größe für die Lösungsmittelabtransportrate ist das aus dem injizierten Lösungsmittel resultierende Dampf volumen, welches mit dem Trägergas über den Splitausgang abgeführt werden muss. Die Injektionsbedingungen (Druck und Temperatur) müssen so gewählt werden, dass das Lösungsmittel nicht siedet, sondern langsam verdampft (s. Kapitel 4.2). Solange der Partialdruck des Lösungsmittels unter dem eingestellten Injektordruck liegt (dieser entspricht bei ungepackten Injektoren dem Säulenvordruck), werden die Lösungsmitteldämpfe entsprechend dem Verhältnis des Partialdruckes zum Injektordruck mit dem Trägergas verdünnt. Aus diesem Grund wird, wenn die aus injizierten Lösungsmitteln resultierenden Dampf volumina betrachtet werden, oft von „gesättigten Dampf volumina“ gesprochen. Nach *Staniewski et. al.* [151] lässt sich das gesättigte Dampf volumen in Anlehnung an die ideale Gasgleichung folgendermaßen beschreiben:

$$V_g = \frac{V_i \rho R T_i}{M p_j} \quad \text{Gleichung 26}$$

- V_g = gesättigtes Dampfvolumen [mL]
 V_i = Injektionsvolumen des Lösungsmittels [mL]
 ρ = Dichte des Lösungsmittels bei Raumtemperatur [g/mL]
 R = allgemeine Gaskonstante $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T_i = Injektortemperatur [K]
 M = Molare Masse des Lösungsmittels [g/mol]
 p_j = Partialdruck des Lösungsmittels im Injektor [kPa]

Bei der Anwendung dieser Gleichung wird vorausgesetzt, dass sich die Lösungsmitteldämpfe wie ideale Gase verhalten. Die Partialdrücke für verschiedene Temperaturen lassen sich über die bekannte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung berechnen [152]:

$$\frac{dp}{p dT} = \frac{\Delta H_{\text{verd}}}{RT^2} \quad \text{Gleichung 27}$$

- p = Dampfdruck
 ΔH_{verd} = Verdampfungsenthalpie

Hier wird allerdings nicht berücksichtigt, dass die Verdampfungsenthalpie auch temperaturabhängig ist. Diese Temperaturabhängigkeit kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\Delta H_{\text{verd}} = \Delta H_{\text{verd}}^0 - eT \quad \text{Gleichung 28}$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung und Integration ergibt sich:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{verd}}}{RT} - e \ln T + C \quad \text{Gleichung 29}$$

Eine Umstellung führt zur Antoine-Gleichung in der folgenden Form:

$$\log p = A - \frac{B}{t^{\gamma} + C} \quad \text{Gleichung 30}$$

Die Konstanten A , B und C lassen sich üblichen Labortabellen entnehmen [153]. Die Antoine-Gleichung erlaubt die Berechnung von $p(v)$ in torr (= 133,322 Pa) als eine Funktion von v in °C.

In der folgenden Tabelle 34 sind alle substanzspezifischen Konstanten für die weitere Berechnung zusammengestellt. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Aceton wurden zum besseren Verständnis die Berechnungen auch für n-Pentan als leichtflüchtigem und unpolarem Lösungsmittel, als auch für Methanol als leichtflüchtigem und polarem Lösungsmittel durchgeführt.

Tabelle 34: Antoine-Konstanten für die Berechnung des Dampfdrucks von Aceton, n-Pentan und Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur [153]

	Sdp. [°C]	$\rho_{(20^\circ\text{C})}$ [g/mL]	M [g/mol]	Antoine-Konstanten		
				A	B	C
Aceton	56,10	0,791	58,08	7,11714	1210,595	229,664
n-Pentan	36,07	0,626	72,15	6,84471	1060,793	231,541
Methanol	64,55	0,791	32,04	8,08097	1582,271	239,726

In Abbildung 47 sind die nach der Antoine-Gleichung berechneten Dampfdruckkurven dargestellt. Aceton und Methanol zeigen sehr ähnliche Dampfdruckwerte, während n-Pentan wie erwartet deutlich höhere Dampfdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur aufweist.

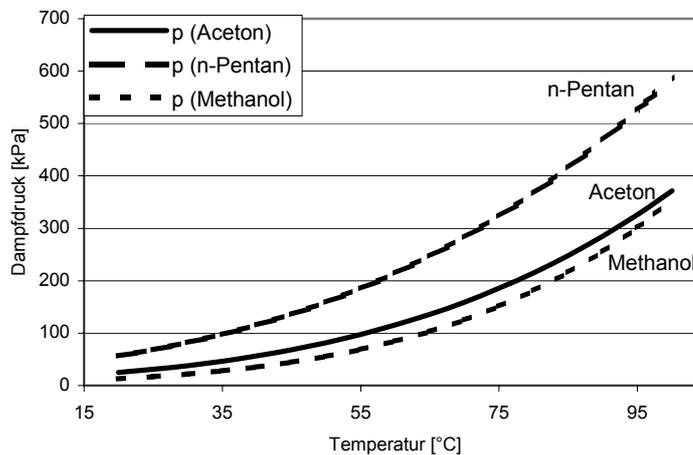


Abbildung 47: Dampfdruckkurven von Aceton, n-Pentan und Methanol, berechnet nach der Antoine-Gleichung.

Mit den so erhaltenen Dampfdrücken lassen sich jetzt die gesättigten Dampfvolumenta nach Gleichung 26 berechnen. In Tabelle 35 sind für jeweils 1 μL injiziertes Aceton, n-Pentan und Methanol die im Injektor resultierenden Dampfvolumenta für verschiedene Injektortemperaturen dargestellt.

Tabelle 35: Korrespondierende gesättigte Dampfvolumenta von je 1 μL Aceton, n-Pentan und Methanol für verschiedene Injektortemperaturen

	gesättigte Dampfvolumenta		
	20°C	40°C	60°C
Aceton	1,34 mL	0,63 mL	0,33 mL
n-Pentan	0,37 mL	0,20 mL	
Methanol	4,63 mL	1,81 mL	0,81 mL

Für tiefe Injektortemperaturen sind die Partialdrücke der Lösungsmittel niedrig. Dementsprechend nimmt das gesättigte Dampfvolumen einen großen Raum ein. Bei steigenden Temperaturen steigen auch die Partialdrücke der Lösungsmittel, die Konzentration der Lösungsmittel im Trägergas werden entsprechend größer und das gesättigte Dampfvolumen wird demzufolge bei steigenden Injektortemperaturen immer kleiner.

Für n-Pentan sind die gesättigten Dampfvolumina hauptsächlich aufgrund seiner hohen Dampfdrücke deutlich kleiner als für Aceton und Methanol. Auch für Aceton, das eine zu Methanol ähnliche Dampfdruckkurve als auch eine zu Methanol ähnliche Dichte aufweist, nehmen die gesättigten Dampfvolumina deutlich weniger Raum ein, als die von Methanol. Wie die Tabelle 34 zeigt, hat Methanol die im Vergleich zu Aceton geringere Molmasse, welche hier bei der Berechnung der Dampfvolumina das Resultat entscheidend beeinflusst.

Diese Betrachtung gilt so nur bis zum druckkorrigierten Siedepunkt des entsprechenden Lösungsmittels. Aus diesem Grund wurde in Tabelle 35 für n-Pentan bei 60°C Injektortemperatur kein resultierendes gesättigtes Dampfvolumen angegeben, da bei 60°C der Dampfdruck von n-Pentan ca. 214 kPa beträgt und damit deutlich über dem in dieser Arbeit gewählten Solvent-Vent Injektordruck von 131 kPa (also 30 kPa Überdruck) liegt. Als Injektorstarttemperatur wurden in dieser Arbeit 60°C gewählt, da das verwendete Lösungsmittel Aceton bei 131 kPa und 60°C einen Dampfdruck von 115,5 kPa aufweist und somit gerade noch nicht siedet.

Für die Injektion großer Lösungsmittel- bzw. Probevolumen gilt, dass die Injektionsgeschwindigkeit nur so groß gewählt werden darf, dass die pro Zeiteinheit entstehenden gesättigten Dampfvolumina mit dem Splitfluss abtransportiert werden können. So ergibt sich ein stationärer Zustand, in dem der Massenfluss an flüssigem Lösungsmittel in den Injektor gleich dem Massenfluss an gasförmigen Lösungsmittel am Splitausgang des Injektors ist. Die Masse an Lösungsmittel sowie die Volumina an flüssigem und gasförmigem Lösungsmittel im Injektor bleiben während der Flüssiginjektion konstant. Diese Technik der LVI, bei der Injektion und Abführen der entstehenden Lösungsmitteldämpfe gleichzeitig erfolgt, wird in der Literatur als „concurrent solvent evaporation“ bezeichnet.

Die maximale Injektionsgeschwindigkeit bzw. der Injektionsfluss $V_{inj, max}$ ist also gleich der Lösungsmittelleabtransportrate $V_{abtrans}$ und kann unter der Annahme, dass isotherme Verdampfungsbedingungen vorliegen und das Trägergas am Splitausgang mit Lösungsmitteldampf gesättigt ist, folgendermaßen beschrieben werden.

$$V_{inj, max} = V_{abtrans} = \frac{M p_j}{\rho R T_i} \times \left(\frac{T_i}{T_0} \cdot \frac{p_0}{p_i} \cdot V_0 \right) = \frac{M p_j}{\rho R} \times \left(\frac{1}{T_0} \cdot \frac{p_0}{p_i} \cdot V_0 \right) \quad \text{Gleichung 31}$$

$V_{inj, max}$ = maximale Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{L}/\text{min}$]

$V_{abtrans}$ = Lösungsmittelleabtransportrate [$\mu\text{L}/\text{min}$]

V_0 = Gesamtgasfluss (Liner- + Säulenausgang) unter Umgebungsbedingungen (p_0 u. T_0) gemessen [L/min]

p_i = Injektordruck bzw. Säulenvordruck [kPa]

p_j = Partialdruck des Lösungsmittels im Injektor [kPa]

$p_o =$	Umgebungsdruck [kPa]
$T_i =$	Temperatur im Liner [K]
$T_o =$	Umgebungstemperatur [K]

Der Gesamtgasfluss im Liner ergibt sich aus dem Splitfluss und dem Säulenfluss. Üblicherweise werden diese beiden Flüsse jeweils am Splitausgang und am Säulenausgang unter Umgebungsbedingungen gemessen, so dass für die Berechnung des Volumenstroms im Liner die dort vorliegenden Bedingungen (Temperatur T_i und Druck p_i) berücksichtigt werden müssen. Der Gesamtgasfluss im Liner selbst ergibt sich deshalb temperatur- und druckkorrigiert durch $[T_i/T_o \cdot p_o/p_i \cdot V_o]$. Auch bei Gaschromatographen, die mit einer elektronischen Druckregelung (EPC = electronic pressure control) ausgestattet sind, erfolgt die Angabe des Splitflusses und des Säulenflusses für Umgebungsbedingungen. Zu beachten ist, dass der Gesamtgasfluss im Liner nicht mit dem üblicherweise angegebenen „total flow“ (Gesamtgasfluss durch die Pneumatik) gleichzusetzen ist. Der „total flow“ enthält neben dem Splitfluss und dem Säulenfluss auch noch den Septumspülgasfluss (septum purge).

Gleichung 31 zeigt, dass die maximale Injektionsgeschwindigkeit direkt proportional zum Gasfluss im Liner selbst ist. Bei einer Verdopplung des Gasflusses durch den Liner verdoppelt sich auch die maximale Injektionsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der maximalen Injektionsgeschwindigkeit bzw. der Lösungsmittelabtransportrate ist in Abbildung 48 wieder für die drei Lösungsmittel Aceton, n-Pentan und Methanol wiedergegeben. Die Kurven wurden jeweils mit Gleichung 31 berechnet.

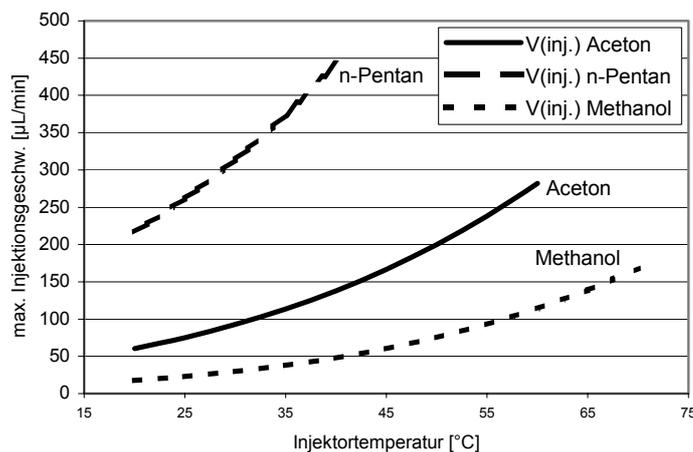


Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit der maximalen Injektionsgeschwindigkeit für Aceton, n-Pentan und Methanol, berechnet für 105 mL/min Linerfluss (solvent-vent und Säulenfluss), 30 kPa Injektorüberdruck.

Die Berechnungen der Kurven für die drei Lösungsmittel wurden für 131,25 kPa Injektordruck (30 kPa Überdruck) und 105 mL/min Gesamtfluss im Liner (100 mL/min Splitfluss und 5 mL/min Säulenfluss) jeweils von 20°C bis ungefähr zum druckkorrigierten Siedepunkt der einzelnen Lösungsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse korrelieren wie

erwartet mit den gesättigten Dampfvolumina der drei Lösungsmittel. Je kleiner das gesättigte Dampfvolumen ist, desto größer ist die Lösungsmittelabtransportrate und damit auch die maximale Injektionsgeschwindigkeit. n-Pentan erlaubt daher bei sonst gleichen Bedingungen eine ca. 3-4 mal so hohe Injektionsgeschwindigkeit wie Aceton. Im Vergleich zu Methanol darf n-Pentan sogar ca. 8 mal so schnell injiziert werden.

Beim Aceton, dem in dieser Arbeit für die LVI benutzten Lösungsmittel, beträgt die nach Gleichung 31 berechnete maximale Injektionsgeschwindigkeit für die eingestellten Bedingungen 282 $\mu\text{L}/\text{min}$. Diese theoretische Betrachtung wurde im weiteren experimentell durch Vergleich der resultierenden Peakflächen und auch der Peakbreiten bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten im Bereich von 50 bis 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ überprüft.

10.4.2 Ermittlung der maximalen Injektionsgeschwindigkeit

Die Berechnung der maximalen Injektionsgeschwindigkeit aus den gesättigten Dampfvolumina für Aceton bei 60°C Injektortemperatur und dem für die Entwicklung der LVI-Methode gewählten Gesamtfluss im Liner von 105 mL/min ergibt bei einem Injektordruck von 131,25 kPa eine maximale Injektionsgeschwindigkeit von 282 $\mu\text{L}/\text{min}$. Diese Berechnung basiert, wie in Kapitel 10.4.1 ausführlich dargestellt, auf mehreren Annahmen:

- die Lösungsmitteldämpfe verhalten sich wie ideale Gase,
- die Verdampfung des injizierten Lösungsmittels erfolgt unter isothermen Bedingungen,
- das Trägergas ist am Splitausgang des Injektors mit Lösungsmitteldampf gesättigt.

Für die Entwicklung der LVI-Methode wurden mit ca. 24 mg PDMS gepackte Liner verwendet. Aceton ist in geringen Mengen in PDMS löslich, so dass die Packung des Liners eine wenn auch geringe Retention auf das Aceton ausübt. Damit stimmt die Annahme nicht mehr, dass während der Flüssiginjektion das Trägergas mit Acetondämpfen gesättigt ist, und zwar vom Beginn der Injektion bis zur Sättigung der PDMS-Phase mit Aceton. Auch die Annahme, dass isotherme Bedingungen vorliegen, ist kritisch zu sehen, da die Verdampfung von Lösungsmitteln ein stark endothermer Prozess ist, so dass sich der Liner während der Verdampfung trotz der sehr leistungsstarken Injektorheizung höchstwahrscheinlich abkühlt. Aus diesem Grund wird die tatsächliche maximale Injektionsgeschwindigkeit unter den gegebenen Bedingungen höchstwahrscheinlich geringer sein, als der errechnete Wert.

Diese Überlegungen wurden überprüft, indem 200 μL einer Lösung der Carbamate und Organophosphorpestizide in Aceton mit einer Konzentration von 0,5 ng/ μL (entsprechend 100 ng absolut) je Komponente mit verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten im Bereich von 50 bis 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ bei ansonsten gleichen Bedingungen injiziert wurden. In dieser Versuchsreihe sollte ermittelt werden, wie sich die Peakflächen und die Peakbreiten bei steigenden Injektionsgeschwindigkeiten verändern. Für eine möglichst hohe Nachweisstärke sollten die Peakflächen möglichst groß sein. Für eine gute chromatographische Auflösung werden geringe Peakbreiten verlangt. Des Weiteren wurde versucht, den Anteil der thermischen Zersetzung der Carbamate bei den verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten

zu ermitteln. Es konnte davon ausgegangen werden, dass sich die Verhältnisse im Injektor, insbesondere die Verteilung der Analyten, bei steigenden Injektionsgeschwindigkeiten stark verändern und sich dementsprechend auch der Anteil der thermischen Zersetzung ändern wird.

Die Einstellungen des Gaschromatographen während dieser Versuchsreihe entsprachen bis auf die von 100°C auf 80°C erniedrigte Ofenstarttemperatur den Einstellungen, die auch für die Thermodesorptionsmethode verwendet wurden.

Die Einstellungen des Injektors wurden den Bedingungen der LVI-Injektion angepasst. Die Injektortemperatur betrug während der Injektion 60°C, der Injektordruck betrug 30 kPa (131,25 kPa Gesamtdruck). Der Splitfluss während der Injektion (= solvent vent flow) wurde auf 100 mL/min gesetzt. Die Einstellungen des solvent vent wurden nach Beendigung der Injektion noch 1 min gehalten, um möglichst alle Reste des Lösungsmittels zu vertreiben. Abbildung 49 zeigt die Einstellungen der Geräteparameter während einer Large Volume Injektion und der nachfolgenden gaschromatographischen Analyse im Überblick.

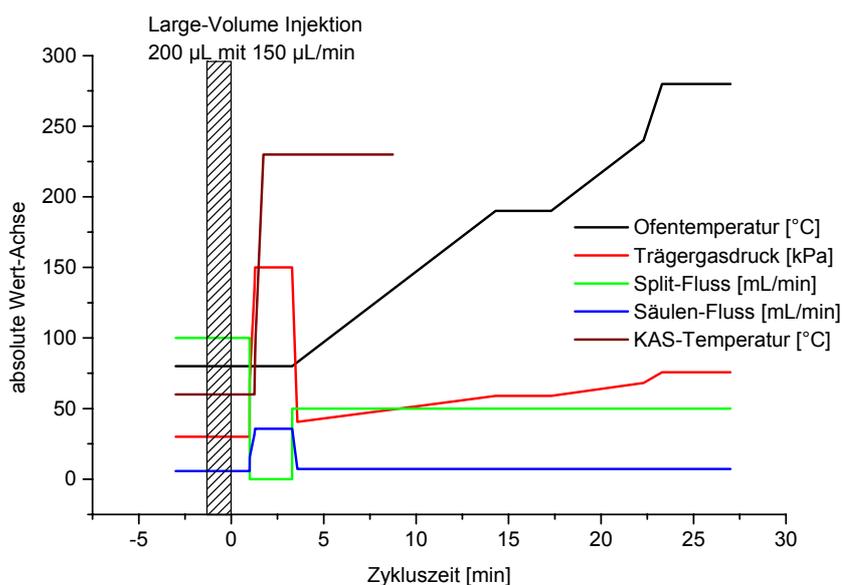


Abbildung 49: Geräteeinstellungen und Programmablauf einer LVI und nachfolgenden gaschromatographischen Analyse; hier als Beispiel eine 200 µL Injektion bei 150 µL/min Injektionsgeschwindigkeit; alle Flussangaben entsprechen den Auslasswerten.

Nach Vertreiben des Lösungsmittels bis 1 min nach Beendigung der Injektion startet die Überführung der Analyten aus dem Injektor auf die chromatographische Trennsäule. Hierzu wird der Splitausgang geschlossen und der Injektordruck auf 150 kPa Überdruck gesteigert (Injection Pulse), danach wird die Injektortemperatur auf 230°C erhöht. Die Überführung der Analyten erfolgt aufgrund des hohen Drucks mit einem sehr hohen Säulenfluss von 26,8 mL/min (korrigiert für p_i und T_i). Bei 150 kPa Druck kondensiert Aceton am Säulenanfang [$Sdp. (150 \text{ kPa}) = 85,3^\circ\text{C}$], da die Ofentemperatur während der Überführung der

Analyten bei 80°C gehalten wird. Die überführten Analyten werden also aufgrund des „cold trapping“ und „solvent effect“ am Säulenanfang fokussiert. Nach Beendigung der Überführung wird der Injektordruck abgesenkt und der chromatographische Prozess erfolgt druckprogrammiert mit einem konstanten Säulenfluss von ca. 7 mL/min. Gleichzeitig wird der Splitausgang geöffnet und der PDMS-Liner mit einem Splitfluss von ca. 50 mL/min ausgeheizt.

Überführung der Analyten: Abhängigkeit von der Injektionsgeschwindigkeit

In Abbildung 50 ist dargestellt, wie sich bei diesem Prozessablauf die Peakflächen und Peakbreiten bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten im Bereich von 50 bis 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ ändern. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung hier zunächst für das flüchtigste Carbamat Propamocarb, sowie für das aus der thermischen Zersetzung von Methiocarb entstehende Phenol und für das sehr schwerflüchtige Organophosphorpestizid Parathion-Ethyl. Die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen der Mittelwerte aus jeweils drei Injektionen. Die Darstellungen für alle anderen Beispielanalyten erfolgen im Anhang.

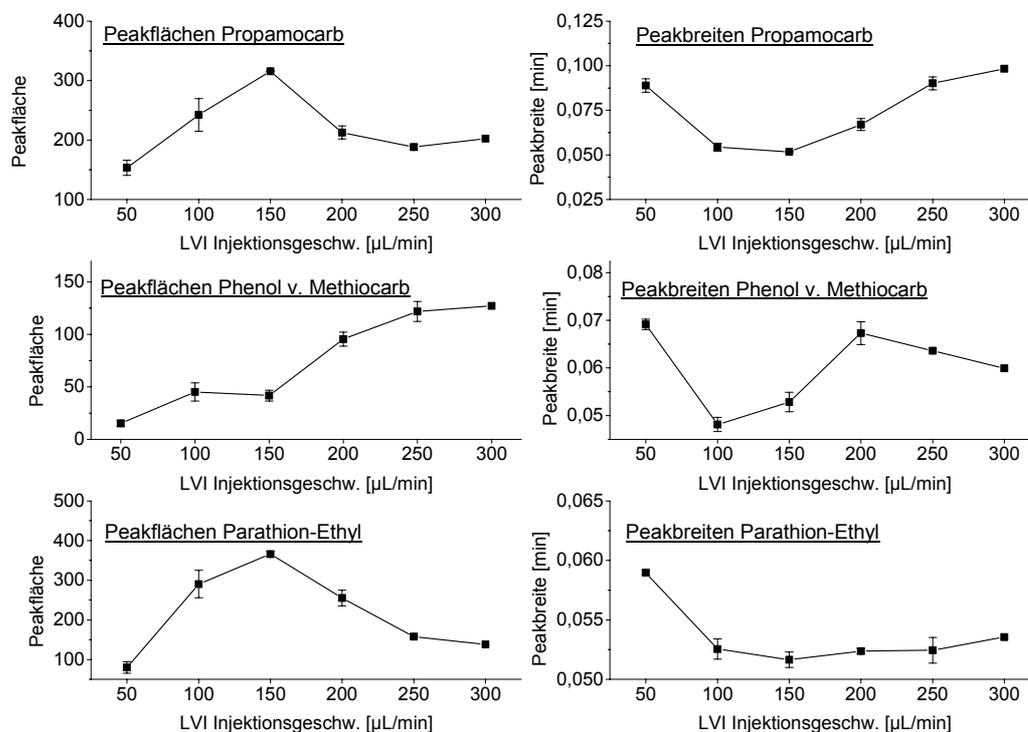


Abbildung 50: Peakflächen und Peakbreiten von Propamocarb, Parathion-Ethyl und vom phenolischen Zersetzungsprodukt von Methiocarb bei steigenden Injektionsgeschwindigkeiten, Injektionsvolumen 200 μL , 0,5 ng/ μL je Substanz in Aceton.

Abbildung 50 zeigt deutlich, dass bei 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ Injektionsgeschwindigkeit die Peakflächen für die Analyten maximal werden. Umgekehrt sind die Peakbreiten dann am geringsten. Dieses Verhalten ist um so ausgeprägter, je schwerflüchtiger die Analyten sind. Für die phenolischen Zersetzungsprodukte zeigt sich ein anderes Bild. Hier steigen die Peakflächen bei steigenden Injektionsgeschwindigkeiten kontinuierlich an, während die Peakbreiten bei 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ ein Minimum aufweisen, also ähnlich verlaufen, wie die der Analyten.

Die Veränderung der thermischen Zersetzung der Carbamate bei steigenden Injektionsgeschwindigkeiten zeigt Abbildung 51. Hier sind für die Carbamate Carbaryl und Methiocarb jeweils die Verhältniss der Peakflächen der phenolischen Zeretzungsprodukte zu der Summe der Peakflächen der Carbamate und den Zeretzungsprodukten für die verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten in [%] aufgetragen. Da zur Detektion ein FID verwendet wurde, geben diese Verhältnisse ungefähr das Ausmaß der thermischen Zersetzung an. Bei der Berechnung der Verhältnisse wurde für die Fehlerfortpflanzung die vereinfachte Regel, dass sich bei Multiplikation und Division die relativen Fehler addieren, angewandt. Als Maß für die Fehler wurden die relativen Standardabweichungen der Peakflächen der phenolischen Zersetzungsprodukte und der eigentlichen Analyten herangezogen. Grundlage waren auch hier die Mittelwerte aus drei Injektionen.

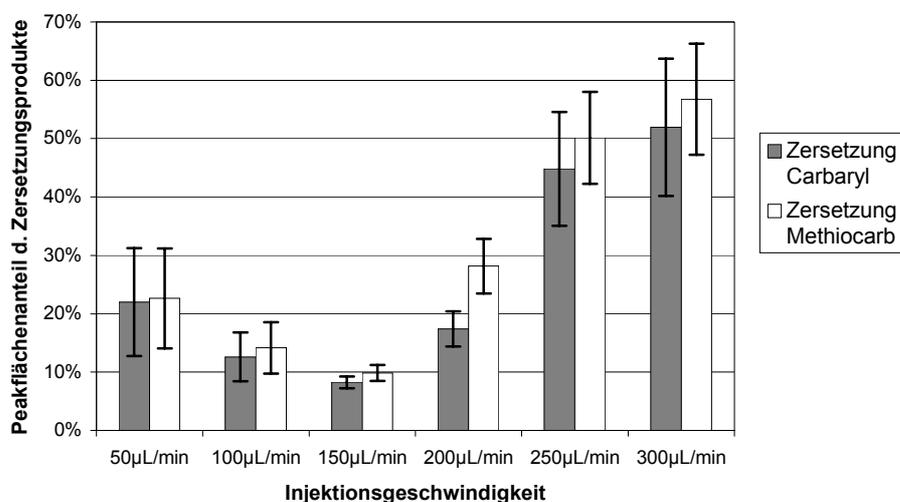


Abbildung 51: Verhältniss der Peakflächen der phenolischen Zeretzungsprodukte zur Summe der Peakflächen der eigentlichen Carbamate und der Zeretzungsprodukte bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten.

Aus Abbildung 51 ist deutlich zu erkennen, dass bei 150 μL Injektionsgeschwindigkeit die thermische Zersetzung der Carbamate weitestgehend unterdrückt ist. Das der thermischen Zersetzung beträgt bei dieser Injektionsgeschwindigkeit nur ca. 10 %, wohingegen bei kleineren Injektionsgeschwindigkeiten z. B. bei 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ der Anteil ca. 20 % beträgt und bei höheren Injektionsgeschwindigkeiten bis zu 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ der Anteil auf ca. 50 % anwächst. Diese Beobachtung gilt sowohl für die thermische Zersetzung von Carbaryl als auch von Methiocarb. Für alle anderen thermisch instabilen Carbamate wie Propamocarb, Propoxur

und Carbofuran konnten bei dieser Versuchsreihe die Chromatogramme für die Zersetzungsprodukte nicht sicher ausgewertet werden, da sie entweder mit dem Lösungsmittel oder mit Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel koeluierten.

Damit zeigt die Betrachtung der thermischen Zersetzung, wie auch schon vorher die Betrachtung der Peakflächen der Pestizide, dass 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ Injektionsgeschwindigkeit ein Optimum darstellt, das deutlich unter dem berechneten Optimum von 282 $\mu\text{L}/\text{min}$ liegt.

Das Abweichen des experimentell ermittelten Optimums der Injektionsgeschwindigkeit vom berechneten Wert zeigt, dass die Annahmen, die für die Berechnung gemacht wurden, für die vorliegenden Verhältnisse nicht zutreffen. *Stanjiewski et al.* [151] haben durch Temperaturmessungen an verschiedenen Positionen im Liner gezeigt, dass sich durch die Verdampfung des Lösungsmittels der Liner bzw. die Packung des Liners abkühlt und die Temperaturen letztlich 10 bis 20°C unterhalb des eingestellten Wertes liegen. Da hier ein Injektor ähnlicher Bauart verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass auch bei dieser Versuchsreihe die Injektortemperatur nicht, wie eingestellt, 60°C betrug, sondern eher bei 40 bis 50°C lag. Durch das Abkühlen des Liners sinkt der Dampfdruck des Acetons, wodurch das Volumen des mit Aceton gesättigten Trägergases deutlich ansteigt. Die Abbildung 48 zeigt, dass bei 40 bzw. 50°C die maximale Injektionsgeschwindigkeit für Aceton nur noch 138 bzw. 199 $\mu\text{L}/\text{min}$ beträgt. Diese Werte stimmen deutlich besser mit dem experimentellen Ergebnis überein.

Offensichtlich ist die Abkühlung des Injektors durch das Verdampfen des Lösungsmittels die Hauptursache für die Abweichung des experimentell ermittelten Optimums gegenüber dem berechneten Wert. Berücksichtigt man allerdings, dass die Injektortemperatur in einer Größenordnung von 10 bis 20°C unterhalb des eingestellten Wertes liegt, und berechnet für diese Temperatur den Dampfdruck des Lösungsmittels und darüber dann das gesättigte Dampfvolmen, so kommt man zu recht präzisen Vorhersagen für die maximale Injektionsgeschwindigkeit.

Dass die Injektionsgeschwindigkeit ein sehr ausgeprägtes Optimum zeigt, ist allerdings generell ein recht überraschendes Ergebnis. Insbesondere sind die großen Verluste an Analyten bei geringen Injektionsgeschwindigkeiten überraschend. In der Literatur wird zwar auch dieses Verhalten beschrieben, allerdings wurde dort nicht mit einer Packung aus Adsorbentien oder Sorbentien im Liner, sondern nur mit einer Glaswollefüllung gearbeitet. Dass bei kleinen Injektionsgeschwindigkeiten Verluste an Analyten zu beobachten sind, wird daher in der Literatur damit erklärt, dass die Glaswolle eine zu geringe Retention auf die Analyten ausübt und diese mit dem Trägergas ausgetrieben werden. Dieser Effekt ist natürlich umso stärker ausgeprägt, je leichtflüchtiger die Analyten sind und je länger die Verweilzeit im Injektor ist, bedingt durch geringe Injektionsgeschwindigkeiten.

In dieser Arbeit waren die Liner mit PDMS gefüllt. Die Rechnungen aus Kapitel 9.3.2 für Helium als mobile Phase, Temperaturen von 60°C und 105 mL/min Fluss ergeben ein Durchbruchvolumen für z.B. Methiocarb von 16 L. Demnach sollte es unter diesen Bedingungen nahezu 2,5 h auf der Packung zurückgehalten werden können. Bei der kleinsten hier gewählten Injektionsgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ beträgt die geforderte

Verweildauer der Analyten auf der Packung 5 min, inklusive der zusätzlichen Spülzeit von 1 min zum Vertreiben von Lösungsmittelresten. Verluste durch Verblasen mit dem Splitfluss bei längeren Splitzeiten, bedingt durch kleine Injektionsgeschwindigkeiten, sollten hier also auszuschließen sein. Des Weiteren waren die Verluste bei den leichtflüchtigen Verbindungen geringer als bei den schwerflüchtigen Verbindungen. Das Verhältniss der Peakflächen bei einer Injektionsgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ zu den Peakflächen bei 150 μL beträgt für das relativ leichtflüchtige Propamocab ca. 0,5 und für das schwerflüchtige Parathion-Ethyl nur 0,2.

Diese Überlegungen und Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Verluste nicht durch einen Abtransport der Analyte mit dem Splitfluss erklärt werden können. Bei langsamen Injektionsgeschwindigkeiten unter 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ konnte bei Versuchen außerhalb des Injektors beobachtet werden, dass die Lösung die Spritze nicht in einem scharfen Strahl verlässt, sondern sich an der Öffnung der Spritzennadel durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit nur ein langsam größer werdender Tropfen bildet. Dies bedeutet, dass bei langsamen Injektionsgeschwindigkeiten die injizierte Lösung überhaupt nicht auf die Füllung oder Packung des Liners gelangt, sondern das Lösungsmittel vielmehr direkt von der Spritzennadel verdampft. Eine Anreicherung der Analyten findet also nur zum Teil auf der Packung des Injektors statt. Insbesondere die schwerer flüchtigen Analyten verbleiben an der Öffnung der Spritzennadel im Lösungsmittel. So werden die Analyten nach Beendigung der Injektion mit der Spritze aus dem Injektor gezogen. Je schwerer flüchtig die Verbindungen sind, desto weniger gelangen sie auf die Packung und desto größer sind die Verluste. Diese Überlegung deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen, so dass mit einiger Sicherheit geschlossen werden kann, dass die Verluste an Analyten bei geringen Injektionsgeschwindigkeiten durch einen ungenügenden Transport der Injektionslösung von der Spritze auf die Injektorpackung herrühren.

Bei hohen Injektionsgeschwindigkeiten, hier ab 150 $\mu\text{L}/\text{min}$, nehmen die Verluste an Analyten mit steigender Injektionsgeschwindigkeit wieder deutlich zu. Wie die oben ausgeführten Berechnungen zeigen, werden größere Mengen als 150 μL pro Minute injiziertes, flüssiges Aceton nicht mehr als Dampf aus dem Injektor abgeführt. Dies führt letztendlich dazu, dass der Injektor recht schnell mit Lösungsmittel geflutet wird, da nur ca. 10 – 20 μL unter diesen Bedingungen als flüssiger Film von der PDMS-Packung (ca. 24 mg) gehalten werden. Das überschüssige Aceton und die darin gelösten Analyten werden mit dem Trägergas in den Splitgasweg des Injektors gedrückt und verdampfen von dort aus nach Beendigung der Injektion. Die Größe an Verlusten richtet sich hierbei nicht mehr nach der Flüchtigkeit der Analyten, sondern nach ihrer Polarität bzw. ihrem Verteilungskoeffizienten zwischen Aceton und PDMS. Da die Aceton-Lösung durch das PDMS-Bett hindurch in den Splitausgang gelangt, erfolgt hier letztendlich eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (das PDMS verhält sich diesbezüglich wie eine Flüssigkeit). Die größten Verluste sind hier bei Carbaryl und die geringsten Verluste bei Sulfotep zu beobachten, was zeigt, dass sie unabhängig von der Flüchtigkeit der Analyten sind.

Gerade bei diesen hohen Injektionsgeschwindigkeiten waren Memory-Effekte erwartet worden. Diese traten aber nicht auf. Zwischen den einzelnen Injektionen der Analytlösungen

wurden reine Lösungsmittelinjektionen durchgeführt. Hierbei konnten keine Blindwerte beobachtet werden. Offensichtlich reicht die Spülung des Injektors bei 50 mL/min Splitfluss nach dem Transfer der Analyten auf die Trennsäule aus, um alle Lösungsmittelreste und die Analyten aus der Splitleitung zu entfernen (vergl. Abbildung 49).

Auch der Verlauf der Peakbreiten zeigt ein deutlich ausgeprägtes Optimum, zumindest für die flüchtigeren Analyte (s. Abbildung 50). Die Peaks von Propamocarb sind bei einer Injektionsgeschwindigkeit von 150 μ L/min deutlich am schärfsten. Die Breite der Peaks des schwerer flüchtigen Parathion-Ethyl ist dagegen fast unbeeinflusst von der Injektionsgeschwindigkeit. Diese Beobachtung spricht dafür, dass aufgrund der längeren Verweilzeiten im Injektor bei geringen Injektionsgeschwindigkeit die flüchtigeren Analyten tiefer in das PDMS-Bett getragen werden und demzufolge auch beim Transfer auf die GC-Säule nicht in einer schmalen Bande überführt werden. Bei höheren Injektionsgeschwindigkeiten könnte die größere Restmenge an Lösungsmittel im Injektor dafür sorgen, dass die vom Lösungsmittel geflutete Zone der Säule beim Transfer der Analyten auf die GC-Säule länger ist. Daraus resultiert eine breitere Startbande und damit breitere Peaks der Analyten. Die schwerer flüchtigen Analyten werden hiernach durch den „Solvent Effect“, das Aufkonzentrieren zu einer schmalen Bande durch die durch Verdampfung immer kleiner werdende geflutete Lösungsmittel-Zone, auch bei den hohen Injektionsgeschwindigkeiten wieder zu schmalen Startpeaks zusammengeschoben. Hierdurch entsteht der Eindruck, dass ihre Peakbreite und damit ihr Verhalten im Injektor nicht durch die Injektionsgeschwindigkeit beeinflusst wäre.

Beobachtung des Lösungsmittelpeaks zur Optimierung einer LVI

Zum besseren Verständnis der Verhältnisse im Injektor sind in Abbildung 52 für die verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten Beispielchromatogramme gezeigt. Der Maßstab ist so gewählt, dass die Lösungsmittelpeaks deutlich zu erkennen sind, da diese die Verdampfung und den Abtransport des Lösungsmittels während und nach der eigentlichen Injektion widerspiegeln.

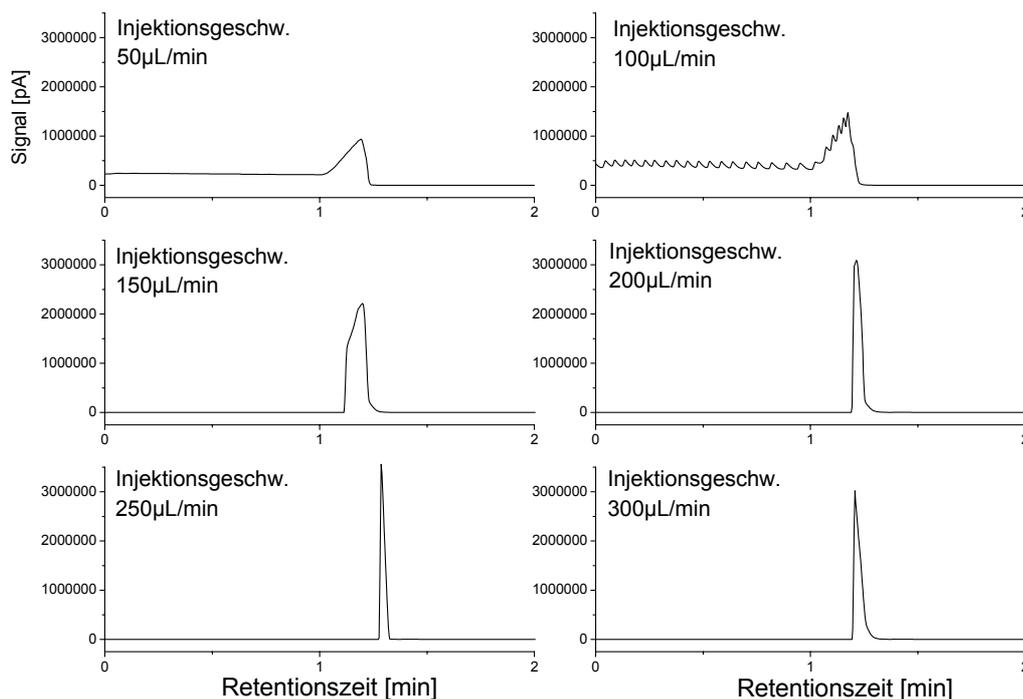


Abbildung 52: Lösungsmittelpeaks bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten in der LVI.

Bei 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ Injektionsgeschwindigkeit ergibt sich das erwartete Bild. Während der Verdampfung des Lösungsmittels im Injektor (bis 1 min nach Beendigung der Injektion) wird auch ein Teil des Lösungsmitteldampfes entsprechend dem Splitverhältnisses über die Trennsäule abgeführt und erzeugt ein erhöhtes Detektorsignal. 1 min nach Beendigung der Injektion wird der Injektordruck stark erhöht, was zu einem erhöhten Säulenfluss führt. Gleichzeitig wird der Splitausgang geschlossen. Demzufolge werden die Lösungsmittelreste auf der PDMS-Phase des Injektorliners ausschließlich und auch schneller über die Säule abgeführt. Auch die noch in der Säule verbliebenen Reste des Lösungsmittels werden mit dem deutlich erhöhten Säulenfluss sehr viel schneller zum Detektor transportiert, was in Summe zu einem starkem Anstieg des Detektorsignals führt. Nach ca. 1,25 min sind alle im GC-System verbliebenen Lösungsmittelreste ausgetrieben und das Detektorsignal fällt wieder auf die Grundlinie ab.

Ein prinzipiell ähnliches Bild ergibt sich bei 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ Injektionsgeschwindigkeit. Die absoluten Detektorsignalwerte sind allerdings erhöht, was auf den höheren Lösungsmittelintrag pro Zeiteinheit zurückzuführen ist. Des Weiteren zeigt das Detektorsignal ein starkes periodisches Schwanken, welches dem Anschein nach einem schwankendem Regelverhalten der EPC zugeordnet werden kann.

Ab 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ scheint während der Verdampfung des Lösungsmittels im Injektor, also während und nach der Injektion, kein Lösungsmittel über die Säule abgeführt zu werden, was nur damit erklärt werden kann, dass in dieser Zeit kein Trägergasfluss über die Säule erfolgt. Mit Beginn der Druckstoß-Überführung der Analyten auf die Trennsäule erscheint, um die Durchflusszeit der Säule vermindert, wieder ein Lösungsmittelpeak. Das gleiche Bild

zeigt sich auch bei einer weiteren Steigerung der Injektionsgeschwindigkeit. Während der Injektion bis zum Beginn des Druckstoßes scheint der Trägergasfluss über die Trennsäule unterbrochen zu sein. Erst mit Beginn des Druckstoßes scheint der Fluss wieder anzusteigen, denn das Detekorsignal zeigt einen stark ausgeprägten Lösungsmittelpeak, der mit steigender Injektionsgeschwindigkeit immer größer und schärfer wird, aber auch eine größer werdende Retentionszeit aufweist. Erst bei 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ wird dieser Lösungsmittelpeak wieder breiter und eluiert auch deutlich früher.

In der Kapillarsäulengaschromatographie wird der Trägergasfluss über die Trennsäule nur durch den Druck am Beginn der Trennsäule (Säulenvordruck) bestimmt. Ein verminderter oder gar unterbrochener Säulenfluss kann also nur durch eine Verringerung dieses Säulenvordruckes verursacht werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gaschromatographen mit elektronischer Drucksteuerung (EPC = electronic pressure control) wird der Druck in der zuführenden Leitung zum Injektor hin gemessen. Der Gesamtfluss durch den Injektor wird durch ein Proportionalventil vor diesem Drucksensor geregelt. Im Split-Zustand regelt ein Split-Proportionalventil am Ausgang der Splitleitung den Splitfluss, also den Gasfluss aus dem Injektor hinaus. Somit regelt dieses Split-Proportionalventil im Split-Zustand auch den Injektordruck. Solange der Druck in der zum Injektor führenden Leitung einem vorgegebenen Wert entspricht, bleibt das Split-Proportionalventil geöffnet. Sinkt der Druck, so schließt das Ventil entsprechend. Im Laufe dieser Versuchsreihe konnte während der Durchführung der Injektionen kein Säulenvordruckabfall an der Anzeige des Gaschromatographen beobachtet werden. In der zum Injektor führenden Gasleitung lag also immer der vorgegebene Überdruck von 30 kPa an. Am Säulenanfang muss aber ein stark verminderter Druck angelegen haben, da wie die Chromatogramme zeigen, während der Injektion kein Trägergasfluss über die Säule ging. Die PDMS-Packung des Liners muss also während der Injektion eine genügend hohe Restriktion darstellen, so dass vor der Packung (in der Trägergaszuführung) ein Überdruck von 30 kPa gehalten werden kann, während hinter der Packung (am Säulenanfang) nahezu Atmosphärendruck vorlag. Dies ist vorstellbar, wenn man bedenkt, dass ab einer genügend hohen Injektionsgeschwindigkeit nicht nur die Packung des Liners, sondern zusätzlich das Lösungsmittel und natürlich auch der Dampfdruck des Lösungsmittels einem ungehindertem Trägergasfluss entgegensteht. Das flüssige Lösungsmittel erhöht also die Restriktion des Liners erheblich. Dieser Effekt wird um so größer, je größer die Injektionsgeschwindigkeit ist, was die schärfer werdenden Lösungsmittelpeaks erklärt. Ein zusätzlicher Effekt ist, dass rekondensierendes Lösungsmittel in der Splitleitung den Druck am Säulenanfang vermindert. Bei größer werdenden Injektionsgeschwindigkeiten wird der Trägergasstrom zunehmend mit Lösungsmitteldampf gesättigt. Die Injektortemperatur liegt allerdings trotz der Abkühlung durch die Verdampfung des Lösungsmittels ca. 20 bis 30° höher als die Temperatur der Splitleitung. Demzufolge kondensiert Lösungsmittel in der Splitleitung, wodurch das Gesamtgasvolumen verringert und damit der Säulenvordruck erniedrigt wird.

Bei 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ Injektionsgeschwindigkeit scheint der Liner schon soweit mit Lösungsmittel geflutet zu sein, dass flüssiges Lösungsmittel durch Kapillarkräfte in die Trennsäule gelangt, was den wieder breiter werdenden und früher eluierenden Lösungsmittelpeak erklären könnte.

Diese Überlegungen und die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Form des Lösungsmittelpeaks als diagnostisches Hilfsmittel zur Beurteilung der Injektionsgeschwindigkeit bzw. zur Beurteilung der Sättigung des Trägergases mit Lösungsmitteldampf bei einer LVI-Methodenentwicklung genutzt werden kann. Solange noch ein Abtransport des Lösungsmittels über die Trennsäule erfolgt, ist eine Sättigung und damit auch die optimale Injektionsgeschwindigkeit noch nicht erreicht. Diese ist erst dann erreicht, wenn der Druck des verdampfenden Lösungsmittels zusammen mit der Restriktion der Linerfüllung dem Trägergasfluss entgegensteht. Gleichzeitig erniedrigt kondensierendes Lösungsmittel in der kühleren Splitleitung den Säulenvordruck hinter der Linerfüllung. Beide Effekte führen zu einem stark erniedrigten Säulenvordruck und damit einer Unterbrechung des Lösungsmitteldampftransportes über die Säule. Das Chromatogramm zeigt eine glatte Basislinie während der Injektion. Dies ist ein Hinweis, darauf dass die Menge an zugeführtem, flüssigem Lösungsmittel im Gleichgewicht steht mit der abtransportierten Menge gasförmigen Lösungsmittels, so dass immer ein flüssiger Film an Lösungsmittel im Liner verbleibt. Wenn nur ein scharfer Lösungsmittelpeak ohne eine von Beginn an erhöhte Basislinie (durch kontinuierlich abgeführte Lösungsmitteldämpfe) im Chromatogramm zu erkennen ist, dann liegt eine hohe Sättigung des Trägergases im Injektor vor und die Injektionsgeschwindigkeit ist höchstwahrscheinlich schon zu hoch. Eine Verringerung der Injektionsgeschwindigkeit, bei der sich der Lösungsmittelpeak wieder deutlich verbreitert, aber immer noch als diskreter Peak von Basislinie zu Basislinie vorliegt, stellt dann das Optimum dar.

10.5 Optimierung der Injektionsparameter – Injektionsvolumen

In Kapitel 10.4 wurde gezeigt, dass die Güte einer Large-Volume-Injection sehr stark von der Injektionsgeschwindigkeit abhängt. Bei der Einstellung der Injektionsgeschwindigkeit muss sehr genau darauf geachtet werden, dass der Massenfluss an flüssigem Lösungsmittel in den Injektor dem Massenfluss an gasförmigem Lösungsmittel aus dem Injektor heraus entspricht. Bei den angelegten Bedingungen (60°C Injektortemperatur, 30 kPa Überdruck im Injektor, 105 mL/min Gasfluss durch den Injektor) wurde ein Optimum für die Peakflächen und auch für die thermische Zersetzung der Carbamate bei einer Injektionsgeschwindigkeit der Acetonlösungen von 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ ermittelt. Injiziert wurden hierbei jeweils 200 μL . In einem weiteren Schritt sollte überprüft werden, ob dieses Optimum abhängig vom injizierten Volumen ist, also ob tatsächlich bei diesen Bedingungen ein stabiles Gleichgewicht zwischen Zu- und Abführung des Lösungsmittels eingestellt wurde. Zu erwarten wäre eine lineare Abhängigkeit der Peakflächen vom injizierten Volumen, wenn die Konzentration der Analyten in der Injektionslösung konstant gehalten wird. Dieses würde sicherzustellen, dass bei 150 $\mu\text{L}/\text{min}$ Injektionsgeschwindigkeit der Prozess der Abdampfung des Lösungsmittels bzw. die Anreicherung der Analyten auf der PDMS-Packung des Liners wirklich kontrolliert erfolgt. Auch die Anteile der Peakflächen der phenolischen Zersetzungsprodukte der Carbamate im

Vergleich zu den Peakflächen der Carbamate selbst sollten dementsprechend weitestgehend unabhängig vom injizierten Volumen sein und deshalb gleich bleiben.

Für diese Untersuchung wurden 50 bis 500 μL einer Lösung, die ca. 0,5 $\text{ng}/\mu\text{L}$ der Carbamate und Organophosphorpestizide in Aceton enthielt, mit den optimierten Bedingungen injiziert. In Abbildung 53 sind die Peakflächen und Peakbreiten in Abhängigkeit vom Injektionsvolumen wieder aus Gründen der Übersichtlichkeit zunächst für das flüchtigste Carbat Propamocarb sowie für das aus der themischen Zersetzung von Methiocarb entstehende Phenol und für das sehr schwerflüchtige Parathion-Ethyl dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen der Mittelwerte aus jeweils drei Injektionen. Die Darstellung für alle anderen Beispielanalyten erfolgt im Anhang. Unglücklicherweise ließ sich der gewählte Injektionsvolumenbereich in Verbindung mit dem vorhandenen Autosampler nicht mit einer Spritze abdecken, so dass für die Injektionsvolumina von 50 bis 200 μL eine 250 μL fassende Spritze und für die Injektionsvolumina von 300 bis 500 μL eine 1000 μL fassende Spritze verwendet wurde.

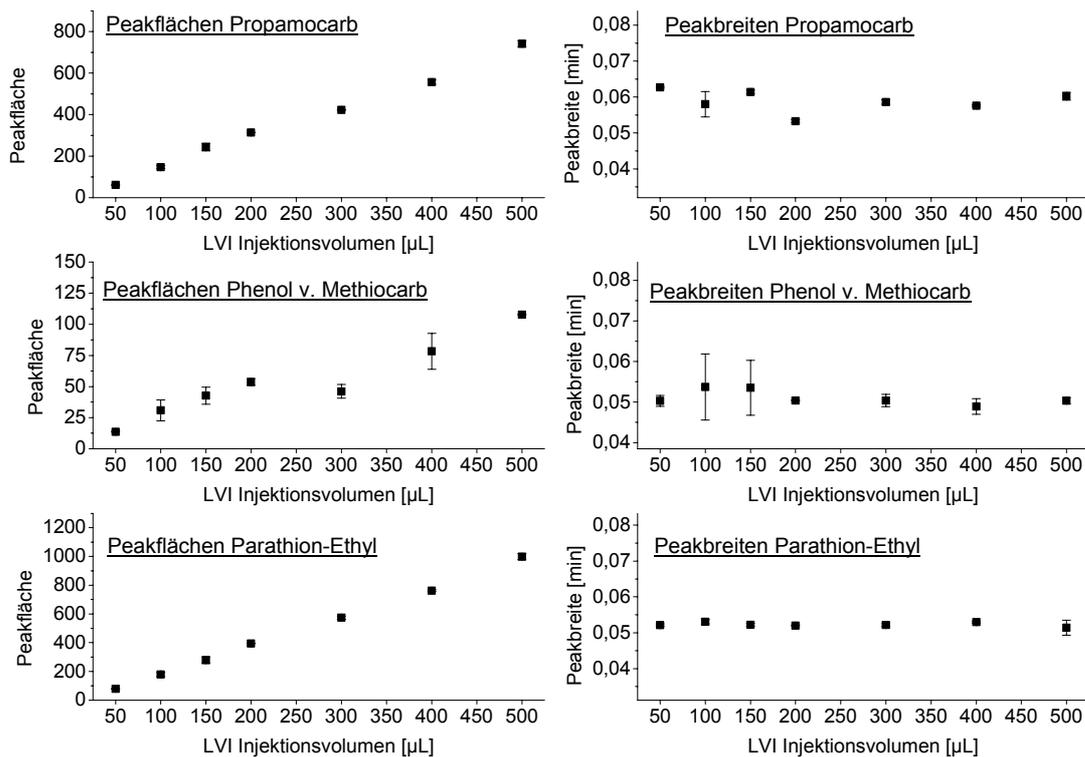


Abbildung 53: Abhängigkeiten der Peakflächen und Peakbreiten von Propamocarb, dem phenolischen Zersetzungsprodukt von Methiocarb und Parathion-Ethyl vom Injektionsvolumen.

Abbildung 53 zeigt, dass bei steigendem Injektionsvolumen die Peakflächen für die Carbamate und Organophosphorpestizide wie erwartet linear ansteigen. Es ist allerdings ein kleiner Versatz der Peakflächen für 50 bis 250 μL Injektionsvolumen gegenüber denen von 300 bis 500 μL Injektionsvolumen festzustellen. Dieser Versatz ist höchstwahrscheinlich auf

den Spritzenwechsel zurückzuführen, also durch einen Volumenfehler der Injektion und nicht durch einen Effekt der Lösungsmittelausblendung im Liner bedingt. Dies zeigt auch der Verlauf der Peakbreiten, die weitestgehend unabhängig vom Injektionsvolumen sind.

In Abbildung 54 ist das Peakflächenverhältnis der phenolischen Zersetzungsprodukte der Carbamate Carbaryl und Methiocarb zur Summe der Peakflächen der Zersetzungsprodukte und den Carbamaten selbst bei steigenden Injektionsvolumina dargestellt. Auch hier wurde für die Angabe der Fehler die vereinfachte Regel, dass sich bei der Division und Multiplikation die relativen Fehler addieren, angewandt. Basis sind jeweils die Mittelwerte und zugehörigen Schätzwerte der Standardabweichungen aus drei Injektionen.

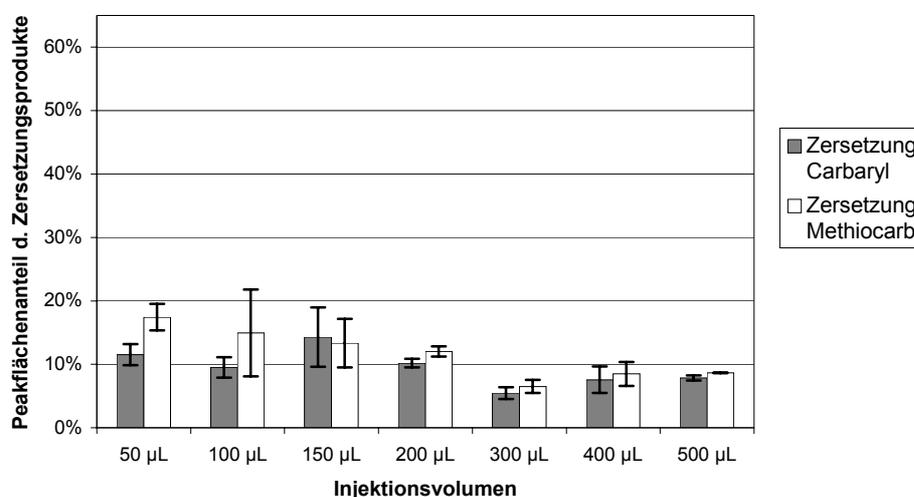


Abbildung 54: Peakflächenverhältniss der phenolischen Zersetzungsprodukte von Carbaryl und Methiocarb zur Summer der Peakflächen der Zeretzungsprodukte und den Carbamaten selbst bei steigenden Injektionsvolumina.

Eine Integration der Peaks der phenolischen Zersetzungsprodukte ist nur schwer durchführbar. Da die Phenole erst beim Aufheizen des Injektors entstehen, ergeben sie keine scharfen Peaks, wie die Carbamate selbst, sondern weisen ein relativ starkes Tailing auf. Hieraus resultieren zum großen Teil starke Schwankungen der Peakflächen der Zersetzungsprodukte. Demzufolge ist auch die Bestimmung der Peakflächenverhältnisse der phenolischen Zersetzungsprodukte nicht sehr exakt, was auch in Abbildung 54 deutlich wird. Mit diesem Hintergrund lässt sich aus Abbildung 54 keine Abhängigkeit der thermischen Zersetzung der Carbamate vom Injektionsvolumen ableiten. Das Ausmaß der thermischen Zersetzung liegt für alle Injektionsvolumina im Bereich von 8 bis 15 % und weist damit die gleiche Größenordnung auf, wie sie auch bei der Optimierung der Injektionsgeschwindigkeit bei 150 µL/min und 200 µL Injektionsvolumen erhalten wurde (siehe Kapitel 10.4.2, Abbildung 51).

Fazit:

Die Untersuchungen zeigen, dass die Peakflächen der in dieser Arbeit gewählten Analyten bei den optimierten Bedingungen der Large-Volume-Injection linear mit dem Injektionsvolumen ansteigen. Des Weiteren sind die Peakbreiten und die thermische Zersetzung weitestgehend unabhängig vom Injektionsvolumen. Unter den optimierten Bedingungen ist also der Prozess der Lösungsmittelausblendung bei der Large-Volume-Injection bzw. die Anreicherung der Analyten im Liner vollständig beherrschbar.

Es kann festgestellt werden, dass die Injektionsgeschwindigkeit und auch die Parameter Injektortemperatur, Injektordruck und Gasfluss durch den Injektor genau eingehalten werden müssen, dass aber unter diesen Bedingungen das Injektionsvolumen zumindest in den Grenzen von 50 bis 500 μL frei gewählt werden kann.

10.6 Grundkalibration

Nach der Optimierung der Injektionsparameter für die Large-Volume-Injection kann die grundsätzliche Kalibration und damit die Ermittlung von Kenndaten wie den Nachweis- bzw. Erfassungsgrenzen und den Bestimmungsgrenzen erfolgen. Für die Kalibration wurden Lösungen der Wirkstoffe in Aceton im Bereich von 0,002 – 0,5 $\text{ng}/\mu\text{L}$ angesetzt. Als Injektionsvolumen wurde 200 μL gewählt, wie in Kapitel 10.1 dargestellt. Demzufolge betrug die absolut aufgegebene Menge je Wirkstoff ca. 0,4 – 100 ng.

Die Abbildung 55 zeigt beispielhaft die Kalibrationsfunktion von Carbofuran, wie sie mit den optimierten Bedingungen erhalten wird. Die Funktionen der weiteren Substanzen sind im Anhang aufgeführt. In der Tabelle 36 sind für alle Substanzen die wichtigsten Kenndaten in Anlehnung an DIN 32645 zusammengefasst.

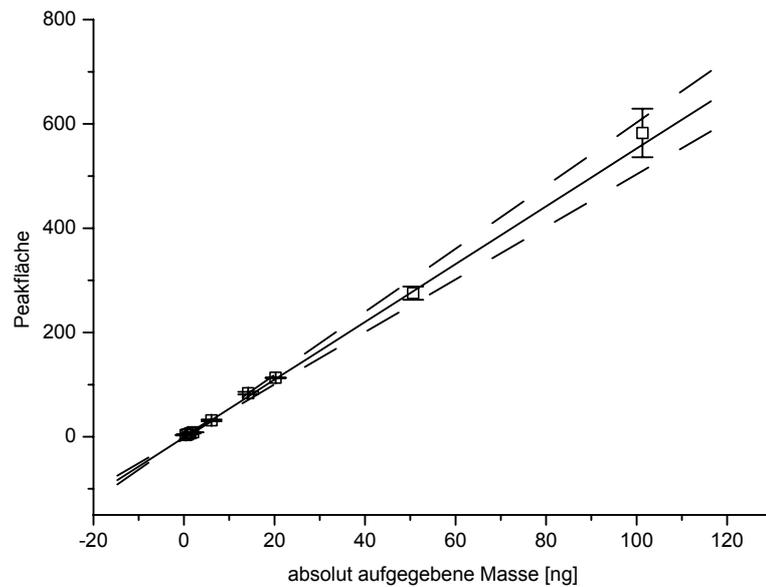


Abbildung 55: Kalibrationsfunktion für die 200 µL LVI von Carbofuran auf PDMS-Liner; Bereich 0,5 - 100 ng absolut, die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über drei Injektionen; die Regressionsfunktion ergibt sich aus einer gewichteten linearen Regressionsanalyse; zusätzlich dargestellt ist der 95 %-Vertrauensbereich

Tabelle 36: Zusammenfassung der Kenndaten der Grundkalibration für die 200 µL LVI auf PDMS-Liner; Kalibration über externe Standards, die Angabe der Grenzen bezieht sich auf die absolut aufgebrauchte Masse je Analyt

Substanz	Nachweisgrenze [ng]	Erfassungsgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]	Reststandardabweichung s_y [AREA]	Verfahrensstandardabweichung s_{x0} [ng]	Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} [%]
Propamocarb	0,4*	0,48	0,99	3,50	0,625	2,90
Propoxur	0,45*	0,63	1,03	6,74	0,999	4,23
Sulfotep	0,65	1,3	2,51	11,28	2,746	12,51
Carbofuran	0,4*	0,65	1,40	7,76	1,399	6,39
Pirimicarb	0,4*	0,50	1,01	4,71	0,862	3,98
Carbaryl	0,50	0,70	1,08	5,21	1,030	4,67
Methiocarb	0,4*	0,774	1,72	13,93	3,257	14,35
Parathion-Ethyl	0,1*	0,2*	0,4*	1,42	0,302	1,40

* Die aus der Kalibrationsfunktion ermittelte Grenze liegt unterhalb der Konzentration des kleinsten Standards und wurde hochgesetzt, da das Erscheinungsbild des Chromatograms die Auswertung kleinerer Substanzmengen nicht zulässt.

Die Bestimmungsgrenzen, wie sie in Tabelle 36 aufgelistet wurden, liegen erwartungsgemäß aufgrund der Verwendung eines FIDs bei ca. 1 ng absolut aufgegebener Wirkstoffmenge.

Auf den ersten Blick verwundert, dass die Bestimmungsgrenzen der beiden Organophosphorpestizide Sulfotep und Parathion-Ethyl um den Faktor 6 voneinander abweichen. Dieses ist hauptsächlich auf die chromatographische Auflösung zurückzuführen. In Abbildung 56 ist ein Beispielchromatogramm mit dem geringstdosierten Standard dargestellt. Aufgrund der großen Menge Lösungsmittel bei der LVI (hier 200 μ L) werden aus dem Lösungsmittel größere Mengen verschiedenster Verunreinigungen in das chromatographische System eingebracht, wie die vielen Blindpeaks belegen. Aus der zum Teil nur geringen Auflösung für die Substanzpeaks resultiert dann eine höhere Bestimmungsgrenze. Eine Unterscheidung einer gesuchten Substanz von Blindpeaks ist nur bei sehr stabilen Retentionszeiten sicher möglich. Aus diesem Grund wurden die Nachweisgrenzen, die aus den Kalibrationsfunktionen ermittelt wurden, teilweise manuell höher gesetzt. Hierbei wurde mindestens das Niveau des kleinsten Kalibrierstandards gewählt, da auf diesem Niveau eine Identifizierung möglich ist

Die kleinste gewählte Konzentration für die Kalibrationsstandards mit der dann insgesamt aufgetragenen Menge je Wirkstoff von ca. 0,4 ng absolut entspräche als Extrakt eines Adsorbens, zurückgerechnet auf die Luftkonzentration, einem Gehalt von ca. 0,01 ng/L Wirkstoff in Luft. Dies ist sehr viel geringer, als die angestrebte untere Arbeitsbereichsgrenze von 0,1 ng/L Wirkstoff in Luft. Die untere Grenze des Arbeitsbereichs entspricht einer absolut aufgegebenen Wirkstoffmenge von 4,8 ng. Die geforderten, unteren Grenzen sind demzufolge ca. um den Faktor 5 höher als die tatsächlichen Bestimmungsgrenzen, mit der Ausnahme der Bestimmungsgrenze von Sulfotep. Es ergibt sich ein Sicherheitspolster, das trotz der chromatographischen Probleme, welche die LVI mit sich bringt, eine mehr als ausreichende Leistungsfähigkeit der Methode gewährleistet.

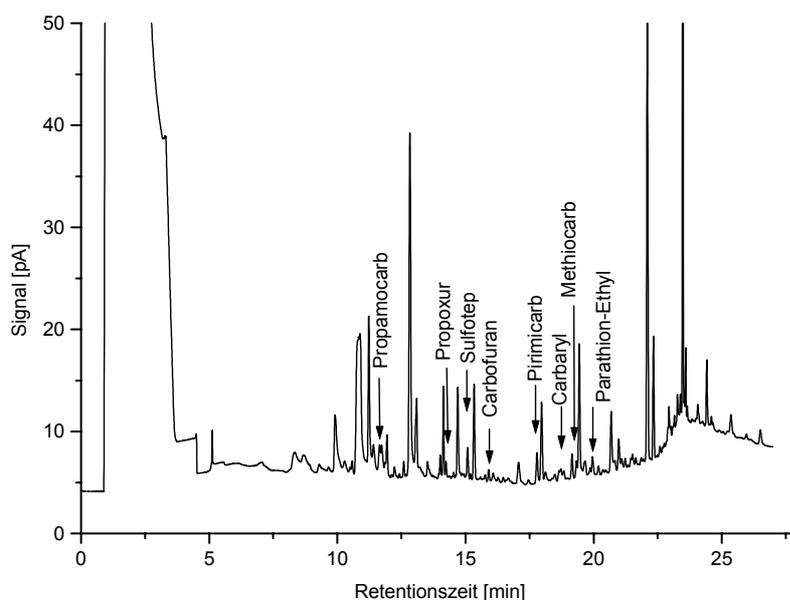


Abbildung 56: Beispielchromatogramm des geringstdosierten Kalibrierstandards für die 200 μ L LVI der N-Methylcarbamate und Organophosphorpestizide in Aceton; aufgegebenen Menge je Substanz ca. 0,5 ng absolut

10.7 Wiederfindungsraten für die Extraktion von Tenax®

Wie eingangs erwähnt, kann bei der Entwicklung einer Methode zur Flüssigextraktion des Adsorbens und einer nachfolgenden Large-Volume-Injection auf einen mit PDMS gefüllten Liner viel von den vorangegangenen Methoden übernommen werden. Die Probenahme ist z.B. absolut identisch. Auch soll, wie bei der on-column-Referenzmethode, das Adsorbens flüssig extrahiert werden, wobei hier allerdings Aceton statt n-Butylacetat als Extraktionsmittel verwendet werden muss. Für die LVI ist n-Butylacetat einfach zu schwerflüchtig und auch die erhältlichen Reinheiten sind nicht ausreichend. Somit können die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche aus Kapitel 8 nicht übernommen werden. Für Aceton als Extraktionsmittel muss die Extraktionseffizienz erneut in Wiederfindungsversuchen ermittelt werden.

Planung der Wiederfindungsversuche:

Für den angestrebten Arbeitsbereich sollte eine Luftkonzentration von 0,1 ng/L je Analyt als untere Grenze quantifizierbar sein. Bei einem Probenahmenvolumen von max. 720 L entspricht diese Grenze einer angereicherten Menge von 72 ng je Analyt. Die Tenax®-Röhrchen wurden mit einer entsprechende Menge der Analyten in 2 µL Aceton gespiked. Um festzustellen, dass die Wiederfindung unabhängig von der beaufschlagten Menge ist, wurden auch Tenax®-Röhrchen mit der 10-fachen Menge, also ca. 720 ng, beaufschlagt und extrahiert. Bei einer Extraktion mit 3 ml Aceton und 200 µL Injektionsvolumen bedeutet dies, dass unter der Annahme einer 100%igen Extraktionsausbeute ca. 4,8 ng bzw. 48 ng absolut je Analyt in das chromatographische System injiziert wurden.

Vorgehensweise zur Bestimmung der Wiederfindungsraten

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate der Extraktion der Pestizide nach einer Anreicherung auf Tenax® wurden 100 mg Tenax® (20 - 35 mesh) in handelsübliche Glasröhrchen eingewogen, wobei das Tenax®-Bett jeweils durch abschließende Glaswollepfropfen (pesticidegrade, Chromapack) gehalten wurde. Das Tenax® wurde wie oben beschrieben mit Pentan und Methanol gereinigt. Zur Beaufschlagung mit den Pestiziden wurden Lösungen der Pestizide in Aceton hergestellt (ca. 0,35 ng/µL und ca. 0,035 ng/µL). Jeweils 3 Tenax®-Röhrchen wurden mit 2 µL dieser Lösungen beaufschlagt, wobei gleichzeitig 1 L Luft durch das Röhrchen gesaugt wurden, um die flüchtigeren Komponenten von der Glaswolle direkt auf das Tenax® zu überführen und so Verdampfungsverluste zu vermeiden. Die Herstellung von Blindproben erfolgte genauso mit Beaufschlagung von 2 µL Aceton.

Zur Extraktion wurde das Tenax® und die Glaswolle der Spike- und der Blindproben in Schraubdeckelgläschen überführt, 3 mL Aceton zugesetzt und anschließend 3 min geschüttelt. Die Acetonzugabe musste jeweils nach erfolgter Extraktion zurückgewogen werden, um Pipettierfehler und Verdampfungsverluste mit berücksichtigen zu können. Zur gaschromatographischen Analyse wurde ca. 1 mL der überstehenden Lösung des Extraktes

in 2 mL-Autosamplervials überführt. Die verwendete Injektions- und GC-Methode ist im Kapitel 10.8 zusammengefasst.

Kalibration

Zur Kalibration des gaschromatographischen Systems wurden täglich 3 – 5 Punkt Arbeitskalibrationen angesetzt, deren Gehalte den jeweiligen Arbeitsbereich abdeckten, also Gehalte im Bereich von 0,05 bis 0,5 ng/ μ L und 0,002 bis 0,02 ng/ μ L der Pestizide in Aceton aufwiesen. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte hierbei unter Verwendung der Kalibrationsfunktionen der Steuersoftware des Gaschromatographen (GC-ChemStation, Agilent Technologies).

Spike-Kontrollösungen und Auswertung

Die Kalibrationslösungen wurden zweckmäßiger Weise so angesetzt, dass zunächst die festen oder öligen Reinsubstanzen in einen Messkolben eingewogen und dann mit dem Lösungsmittel Aceton gelöst bzw. verdünnt wurden. Diese Stammlösung wurde noch einmal verdünnt. Die einzelnen Kalibrationsstandards ergaben sich dann durch Auffüllen steigender Volumina an Aliquoten aus der so erhaltenen zweiten Standardlösung auf 1 mL. Für diesen letzten Schritt wurden kalibrierte Eppendorff-Pipetten verwendet, da nur so zügig gearbeitet werden kann, was gerade bei Verwendung von leichtflüchtigen Lösungsmitteln, wie in diesem Fall Aceton, äußerst wichtig ist. Im Gegensatz dazu muss die Dosierung der aus der gleichen Stammlösung hergestellten Spikestandards auf die Adsorptionsröhrchen mittels Mikroliterspritzen erfolgen. Anders ist es nicht möglich, die Spikelösung direkt auf das Tenax[®]-Bett zu applizieren, da der Durchmesser der Röhrchen nur ca. 3 mm beträgt.

Die Ergebnisse der on-column-Versuche lassen vermuten, dass dieser Unterschied in der Dosierung der Kalibrationsstandards und der Spikestandards zu systematischen Fehlern führen kann. Entscheidend ist hierbei wahrscheinlich nicht nur, dass unterschiedliche Volumenmessgeräte (Eppendorff-Pipetten und Mikroliterspritzen) verwendet wurden, sondern auch, dass die Spikestandards direkt in den Glaswollepfropfen über dem Tenax[®]-Bett der Adsorptionsröhrchen injiziert wurden. Hierbei kann es durch Abstreifen von außen an der Nadel haftender Standardlösung und durch die Kapillarkräfte der Glaswolle zu geringfügigen Höherdosierungen kommen. Aus diesem Grund sollte eine Kontrolle des beim Spiken der Adsorbensröhrchen tatsächlich zugesetzten Volumens erfolgen.

Hierzu wurde ein Glaswollepfropfen in ein leeres Schraubdeckelgläschen gegeben und ebenso wie die Adsorbensröhrchen mit der Spikelösung beaufschlagt. Anschließend wurden 3 ml Aceton wie für die Extraktion des Tenax[®] zugesetzt. Die Acetonzugabe wurde auch hier zurückgewogen. Eine so hergestellte Spikekontrolllösung sollte die tatsächliche „Sollkonzentration“ bei 100 %iger Extraktionsausbeute widerspiegeln, da alle Volumenfehler berücksichtigt sind.

Tatsächlich zeigt die Auswertung der Spikekontrolllösungen, dass ca. 5 % mehr beaufschlagt wurden, als sich rechnerisch aus den Einwaagen und Verdünnungen der Pestizide ergeben hätten. Zur Berechnung der Wiederfindungsraten wurde die, sich aus Einwaage und Verdünnungen ergebende, dotierte Pestizidmenge um diesen Faktor korrigiert.

Interpretation der Ergebnisse

In Abbildung 57 und Abbildung 58 sind die Wiederfindungsraten für die verschiedenen Pestizide bei ca. 0,1 und 1 µg beaufschlagter Menge je Pestizid dargestellt. Es zeigt sich, dass mit der hier vorgestellten Methode sowohl für die Carbamate als auch für die Organophosphorpestizide eine nahezu quantitative Wiederfindung erzielt werden kann, wobei auch eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei den beiden Versuchsreihen mit verschiedenen dotierten Mengen vorliegt.

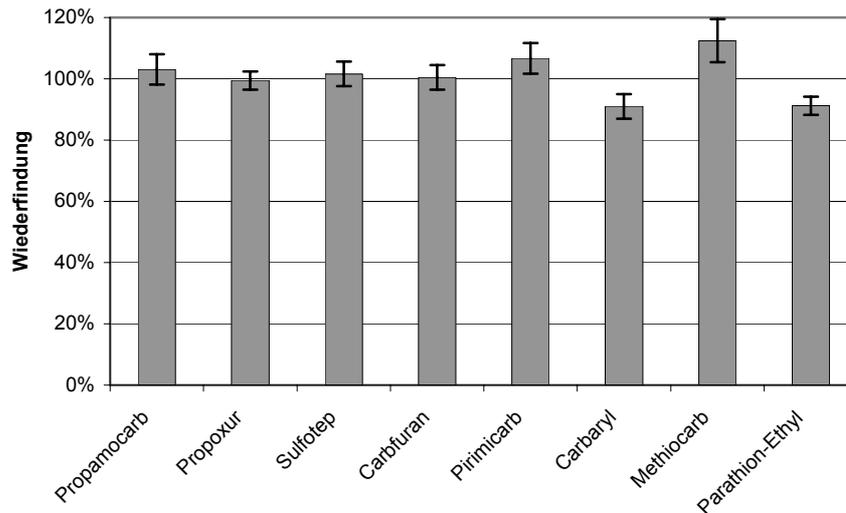


Abbildung 57: Wiederfindung der Extraktion von 100 mg Tenax[®] nach Spiken mit jeweils ca. 0,1 µg der Pestizide. Die Extraktion erfolgte mit 3 mL Aceton, zur Bewertung der Wiederfindung wurde eine Spikekontrolle herangezogen. Die Analyse erfolgte mittels LVI in einem PDMS-Liner, die Detektion erfolgte mittels FID

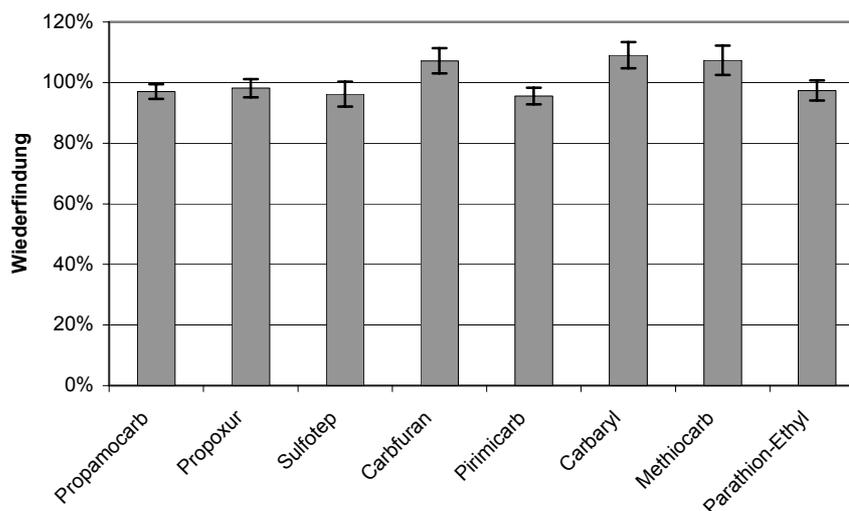


Abbildung 58: Wiederfindung der Extraktion von 100 mg Tenax[®] nach Spiken mit jeweils ca. 1 µg der Pestizide. Die Extraktion erfolgte mit 3 mL Aceton, zur Bewertung der Wiederfindung wurde eine Spikekontrolle herangezogen. Die Analyse erfolgte mittels LVI in einem PDMS-Liner, die Detektion erfolgte mittels FID

Die dargestellten Fehlerbalken spiegeln die Schätzwerte der Standardabweichungen der Mittelwerte wider, wobei jeweils drei Adsorbensröhrchen dotiert und dann extrahiert wurden. Jeder Extrakt wurde wiederum zwei mal injiziert. Der Schätzwert der Standardabweichung ist hier ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Einzelergebnisse. Die maximal beobachtete Streuung der Mittelwerte der Wiederfindungsraten ist ca. 7 % (bezogen auf die Wiederfindungsrate) für Methiocarb bei ca. 0,1 µg dotierter Menge. Insgesamt ergibt sich bei den Versuchen zur Wiederfindung mit Streuungen von 5 – 7% (relativ) eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Der Schätzwert der Standardabweichung ist natürlich kein Maß für den Fehler der ermittelten Wiederfindungsraten. Hierzu müssen alle in die Ermittlung eingegangenen Größen, die einer zufälligen Streuung unterliegen, berücksichtigt werden. Größen mit einem systematischen Fehler müssen gesondert betrachtet werden. Hierzu zählen zum Beispiel Blindwerte (die hier nicht vorlagen) oder Volumenfehler (die hier durch die experimentelle Spikekontrolle berücksichtigt wurden). Im Kapitel 8.4.2 wurde exemplarisch errechnet, welche Fehlerbreiten experimentell ermittelte Wiederfindungsraten aufweisen können. In Abhängigkeit der Anzahl der nötigen Verdünnungen wurde so ein maximaler Fehler von +/- 20 % ermittelt. Dies ist in der doppelten Auswertung über eine Kalibrationsfunktion (Spikontrollexperiment und Durchbruchexperiment) bedingt und muss in dieser Größenordnung auch für die hier vorgenommenen Wiederfindungsexperimente angesetzt werden.

10.8 Fazit der Methodenentwicklung zur Flüssigextraktion und nachfolgender LVI

Es konnte eine alternative Analysenmethode zur Bestimmung der Carbamat- und Organophosphor-Pestizide in Luft entwickelt werden, welches nicht auf die Verwendung eines nachweisstarken, aber unzuverlässigen NPD angewiesen ist. Da die Methode auf der Probenahme der Referenzmethode aufbaut, also der Anreicherung auf Tenax[®]-Röhrchen, brauchten diese Arbeiten nicht mehr wiederholt zu werden. Die Ergebnisse der Durchbruchexperimente wie auch die der Lagerexperimente sind gleichermaßen gültig. Anstelle des NPD wurde ein nachweisschwächerer FID eingesetzt. Da trotzdem der gleiche Arbeitsbereich möglich sein sollte, wurden gegenüber der Referenzmethode mittels Large-Volume-Injection die 100-fache Menge der Flüssigextrakte, also 200 µL, injiziert. Auch hierbei wurden mit PDMS gefüllte Liner eingesetzt, um einerseits die Anreicherung im Liner zu ermöglichen und andererseits eine genügend hohe Inertheit zu erreichen, um die Thermolabilität der Analyten zu beherrschen. Hierbei konnte natürlich auf die Erfahrungen aus der Entwicklung der Thermodesorptionsmethode zurückgegriffen werden. Allerdings musste der Einfluss von Größen wie der Injektionsgeschwindigkeit, des Injektionsvolumens und weiterer chromatographischer Parameter noch verstanden und optimiert werden. In der folgenden Aufstellung sind die wichtigsten Parameter und Geräteeinstellungen der Methode zusammengefasst.

Probenahme:

Sorbensröhrchen	100 mg Tenax [®] 20-35 mesh, Günther Karl OHG
Probenahme-Parameter	Probevolumen: 720 L Probenahmefluss: 2 L/min
Lagerung	Verschlossene Röhrchen, im Kühlschrank maximale Lagerzeit: 12 Tage

Probenvorbereitung:

Lösungsmittel	Aceton, zur Rückstandsanalyse, Merck
Flüssigdesorption	Überführung des Tenax [®] samt Glaswollpfropfen in Schraubdeckelgläschen Zugabe von 3 mL Aceton, 3 min schütteln, Überführung von 1 mL überstehender Extraktionslösung in Autosamplervial

Gaschromatographische Analyse / Geräteeinstellungen:

Säule	HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 µm Film), Vorsäule 1 m deaktiviert Fused Silica (0,53 mm ID); Fluss: 7,1 mL/min constant flow, Trägergas Helium Temp.: 80°C (3,3 min), 10°C/min auf 190°C (3 min), 10°C/min auf 240°C (0 min), 40°C/min auf 280°C (3,7 min)
Injektion	Injektionsvolumen 200 µL, Injektionsgeschwindigkeit 150 µL/min Lösungsmittelausblendung: Druck 30 kPa, Fluss 100 mL/min
Probenüberführung	Injection Pulse Splitless Kaltaufgabesystem 4 (Gerstel), deaktivierter Liner mit 20 mg PDMS Temp.: 60°C (1,25 min), 12°C/sec auf 100°C (0 min), 5°C/sec auf 230°C (7 min) Injection Pulse nach 1 min 150 kPa für 2 min splitless, dann 50 mL/min split;
Detektion	FID; Temp. 300°C; H ₂ 40 mL/min, Luft 450 mL/min, Make-up 38 mL/min (N ₂)

Arbeitsbereich / Methodvalidierung:

Arbeitsbereich	Carbamate: 0,1 – 10 ng/L Luftkonzentration Organophosphorpestizide: 0,1 – 10 ng/L Luftkonzentration
Umgebungstemp. für Probenahme	Raumtemperatur, weitere Bedingungen wurden nicht getestet
Nachweisgrenzen	ca. 0,4 ng absolut für die untersuchten N-Methylcarbamate 0,65 ng absolut für Sulfotep und 0,1 ng absolut für Parathion-Ethyl
Bestimmungsgrenzen	1– 2 ng absolut für die untersuchten N-Methylcarbamate 2,5 ng absolut für Sulfotep und 0,4 ng absolut für Parathion-Ethyl

11 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt zwei neue Gaschromatographie-Methoden zur Luftanalytik schwerflüchtiger und thermolabiler Verbindungen in Luft vor. Eine Methode basiert auf der Anreicherung der Analyten auf einem Sorbens und anschließender thermischer Desorption zur Analyse. Bei der zweiten Methode werden die Analyten zur Probenahme auf Tenax[®] angereichert, zur Analyse mit Aceton extrahiert und nachfolgend mittels einer Large-Volume-Injection-Technik (LVI) gaschromatographisch bestimmt. Für beide Methoden gilt, dass sie entweder die gesamte oder einen großen Teil der angereicherten Probe zur Analyse verwenden, wodurch ein kleines Probenahmenvolumen oder die Verwendung eines nachweisschwächeren, dafür aber robusteren Detektors möglich ist. Mit der Thermodesorptionsmethode ist eine manuelle Probenvorbereitung zur Analyse nicht notwendig, wodurch das gesamte Analysenverfahren schnell und einfach durchzuführen ist.

Als Modellsubstanzen wurden N-Methylcarbamatepestizide und zwei Organophosphorpestizide eingesetzt. Die Methoden ermöglichen die Bestimmung der Substanzen in Innenraumluft in Konzentrationen von ca. 0,03 bis 20 ng/L bei geringen Probenahmenvolumina (1 L für die Thermodesorptionsmethode) und entsprechend schneller und flexibler Probenahme von wenigen Minuten. Erreicht wurde dieses Ziel durch Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS) als Anreicherungsmedium einmal für die Thermodesorptionsmethode und als Rückhalte- bzw. Anreicherungsmedium in einem GC-PTV-Injektor für die LVI-Methode. Die Verwendung von Polydimethylsiloxan als Anreicherungsmedium erlaubt schonendere Bedingungen für die Freisetzung der Analyten unter Erwärmung im Inertgasstrom als klassische Adsorbentien. Somit ist erstmalig die Anwendung der Technik der Thermodesorption zur Bestimmung von schwerflüchtigen und thermolabilen Substanzen wie den N-Methylcarbamaten möglich.

Neben den neuartigen Methoden der LVI- und Thermodesorptionsmethoden auf Basis von PDMS als Rückhalte- bzw. Anreicherungsmedium wurde auch eine übliche Technik mit Anreicherung eines großen Probenvolumens von 720 L auf Tenax[®], Flüssigextraktion und klassischer GC-Injektion als Referenzmethode etabliert.

Da von Anfang an bekannt war, dass die Thermolabilität der Modellanalyten die möglichen Probenüberführungstechniken für die Gaschromatographie begrenzt, wurden in Voruntersuchungen mögliche Strategien zur weiteren Vorgehensweise festgelegt. Hierbei zeigte sich schnell, dass als klassische GC-Flüssigaufgabetechnik nur die on-column Injektion einen zersetzungsfreien Transfer der N-Methylcarbamate aus dem Injektor auf die chromatographische Säule erlaubt. Sowohl die einfache Aufgabetechnik der splitless-Injektion, als auch die PTV-Injektion in einen mit desaktivierter Quarzwolle gefüllten Liner, führen zu einer starken Zersetzung der n-Methylcarbamate. Als kritische Parameter für die Zersetzung konnte neben der Inertheit der Injektoroberflächen auch die Aufenthaltsdauer der Analyten in der Verdampferkammer identifiziert werden. Da on-column Injektionen auf Säulen mit PDMS als stationäre Phase nicht zu einer Zersetzung führen, lag der Schluss nahe, PDMS als Packungsmaterial für PTV-Liner zu verwenden. Gekörntes PDMS lässt sich z.B. erhalten, indem PDMS-Medizinschläuche mit flüssig-Stickstoff gekühlt und dann

gemörsert werden. Durch diese Füllung der Verdampferkammer mit PDMS konnte die Inertheit entscheidend verbessert werden. Durch eine kurzfristige Druckerhöhung während der Probenüberführung aus dem Liner auf die Säule wird der Trägergasfluss durch den Liner stark erhöht und die Analyten schneller auf die Säule transportiert. Mit Hilfe dieser Injection-Pulse-Technik und mittels der PDMS Füllung ist die thermische Zersetzung der n-Methylcarbamate bei der PTV Injektion weitestgehend unterdrückt. Dieses konnte als Basis für eine LVI-Injektion genutzt werden.

Da die Rückhaltefähigkeit des PDMS während der Lösungsmittelausblendung einer LVI ausreicht, um die Analyten unter Gasfluss im Liner zu halten, wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, mit PDMS gefüllte Liner direkt zur Anreicherung der Analyten aus Luft zu verwenden. Die mit PDMS gefüllten Liner würden dann wie übliche Adsorbensröhrchen mit einer Probenahmepumpe verbunden und die zu beprobende Luft durch das PDMS-Bett gesaugt. Anschließend kann zur Bestimmung eine thermische Desorption der angereicherten Substanzen in einem PTV-Injektor erfolgen.

Ausgehend von der Überlegung, dass die Bedingungen im Injektor bzw. für die Analyten auf dem PDMS-Liner nach dem Vertreiben des Lösungsmittels bei einer LVI vergleichbar sein müssten zu den Bedingungen nach einer Probenahme aus Luft, sollten alle Probenüberführungsparameter, wie sie für eine LVI gelten, ebenso für die Thermodesorption gelten. Erste Versuche zeigten, dass vergleichbare Ergebnisse erzielt werden, dass also die Thermolabilität der Analyten auch für die Thermodesorption mit Hilfe des PDMS und des Injection-Pulse beherrscht werden kann.

Für die zu entwickelnden Methoden war die Verwendung einfacher Detektoren, wie den FID oder den nachweisstärkeren NPD, vorgesehen. Da der NPD im Betrieb kritisch ist, musste zunächst überprüft werden, wie entweder ein stabiler Betrieb realisiert werden kann oder zumindest eine Drift des Detektorresponse für jeden Analysenlauf überprüfbar ist. Mit der Auswahl einer geeigneteren NPD-Keramik (Blos Analysentechnik, München) lässt sich ein stabilerer Detektorbetrieb realisieren. Letztendlich muss aber durch die Verwendung von internen Standards sichergestellt werden, dass zwischen Kalibration und eigentlichem Analysenlauf keine Drift des Detektorresponse auftritt. Die ausgewählten internen Standards 4-Nitrobenzylbromid und 2,4-Dinitrotoluen dienten im Verlauf der Arbeit deshalb zumeist nicht zur quantitativen Auswertung, sondern hauptsächlich zur Qualitätssicherung. 4-Nitrobenzylbromid hat sich als Injektionsstandard und damit auch zur Überwachung des Detektorresponse bewährt, 2,4-Nitrobenzylbromid wurde für die Extraktionsmethoden als interner Extraktionsstandard eingesetzt, um Pipetier- und andere Volumenfehler aufzuzeigen.

Als Referenz für die neu zu entwickelnden Methoden ist zunächst eine Standardmethode etabliert worden, basierend auf der Anreicherung von 720 L Luft auf handelsüblichen Adsorbensröhrchen gefüllt mit 100 mg Tenax[®] bei einem Probenahmefluss von 2 L/min, also einer Probenahmezeit von 6 h. Nach erfolgter Probenahme wird das Adsorbens mit 3 mL n-Butylacetat durch eine 10-minütige Behandlung im Ultraschallbad extrahiert. Die überstehende Lösung wird mit Hilfe eines Spritzenfilters filtriert. Die gaschromatographische Bestimmung erfolgt mittels on-column Injektion (2 µl) und NPD-Detektion. Die Methode

entspricht im wesentlichen einer Methode der Bayer AG (Pflanzenschutzforschung) zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft, welche für den Arbeitskreis „Luftanalysen“ der DFG überprüft werden sollte. Im Rahmen der Überprüfung konnte gezeigt werden, dass die Methode geeignet ist die N-Methylcarbamate in einem Arbeitsbereich von 0,1 bis 40 ng/L (Luftkonzentration) zu bestimmen. Für die Organophosphorpestizide betrug der Arbeitsbereich 0,03 bis 229 ng/L (Luftkonzentration). Nur Propamocarb ist nicht bestimmbar, da Durchbruchexperimente Wiederfindungen über den Arbeitsbereich von nur 70 - 80 % ergeben. Alle anderen Substanzen zeigen keine Verluste. Die Lagerstabilität der Tenax[®]-Röhrchen nach erfolgter Probenahme ist mit 12 Tagen mehr als ausreichend. Der große Nachteil der Methode liegt in der langen Probenahmezeit, mit der Luftkonzentrationsänderungen in Innenräumen, z.B. in Abhängigkeit von der Lüftung, nicht aufgezeichnet werden können.

Die Entwicklung einer Thermodesorptionsmethode für die N-Methylcarbamate und Organophosphorpestizide, basierend auf einer Anreicherung der Substanzen aus 1 L Luft auf einer kleinen Packung von 20 mg PDMS in handelsüblichen Linern eines PTV-Injektors, war das wichtigste Ziel der vorliegenden Arbeit. Die Thermodesorption erfolgt hierbei in einem PTV-Injektor, die Detektion mittels des NPD. Hierzu mussten zunächst alle gaschromatographischen Parameter, insbesondere die Probenüberführungsparameter für den Transfer der Analyten vom Liner auf die Säule, optimiert werden, um die thermische Zersetzung weitestgehend zu unterdrücken. Hierbei ist ein Kompromiss zwischen guter Desorptionseffizienz und Refokussierung gefunden worden. Die thermische Zersetzung lässt sich zwar so nicht ganz unterdrücken, aber auf ein beherrschbares Maß reduzieren, da, wie gezeigt werden konnte, der Anteil der Zersetzung unabhängig von der Substanzmenge ist. Vor der eigentlichen Thermodesorption wird noch ein 1 µL der Lösung des internen Standards auf den im PTV eingesetzten Liner injiziert, um mittels des internen Standards den Detektorresponse überwachen zu können. Zur Kalibration, auch von Thermodesorptionsmethoden, werden zumeist flüssige Standards aufgegeben. Damit sind die Bedingungen während des Probentransfers bei Kalibration und eigentlicher Probenanalyse aufgrund des Lösungsmittels nicht vergleichbar. Diese generelle Schwierigkeit von Thermodesorptionsmethoden konnte hier durch die Aufgabe des internen Standards auch zur Probenanalyse gelöst werden.

Der Arbeitsbereich der Methode wurde durch eine Grundkalibration ermittelt. Bei 1 L Probevolumen ergibt sich für die N-Methylcarbamate ein Arbeitsbereich von 0,03 bis 20 ng/L (Luftkonzentration) und für die Phosphorsäureester ein Arbeitsbereich von 0,002 bis 2,5 ng/L (Luftkonzentration).

Untersuchungen zum Durchbruchverhalten der PDMS-Sammelröhrchen ergaben für alle Modellanalyten bei Temperaturen bis 35°C ein sicheres Probenahmevolumen von 10 L.

Ausgehend von einer Betrachtung der PDMS-Packung als chromatographische Säule und einer mathematischen Beschreibung der Durchbruchkurven von *Lövkvist et al.* [143] wurde eine theoretische Vorhersage der Durchbruchvolumina versucht. Aus den Dimensionen der Packung sowie den Probenahmebedingungen und, zumeist aus der Literatur zu entnehmenden, substanzspezifischen Parametern lassen sich Durchbruchvolumina für n-Alkane ermitteln. Diese stimmen sehr gut mit experimentellen Ergebnissen überein. Ein

Retentionszeitenvergleich von Analyten und n-Alkanen mit einer PDMS-GC-Säule ergibt das Durchbruchvolumen für die Analyten aus dem Durchbruchvolumen des vor dem Analyten eluierenden n-Alkans. Diese einfache Methode gestattet ohne experimentellen Aufwand die Ermittlung sicherer Sammelvolumina aus den Kovats-Retentionsindices der zu untersuchenden Substanzen. Für die N-Methylcarbamate ergibt dieses Modell allerdings zu vorsichtig abgeschätzte sichere Probenahmeverolumina.

Zur Validierung der Methode wurden Wiederfindungsexperimente für die untere und obere Grenze des Arbeitsbereiches bei verschiedenen, simulierten Probenahmetemperaturen zwischen 20 und 35°C durchgeführt. Für alle Modellanalyte ergibt sich eine vollständige Wiederfindung. Des weiteren wurde die Lagerstabilität der PDMS-Sammelröhrchen nach erfolgter Probenahme ermittelt. Nach einem Tag Lagerung ist noch eine vollständige Wiederfindung gegeben, nach 3 Tagen sind Substanzverluste zu verzeichnen. Auch dieses wurde für die untere und obere Grenze des Arbeitsbereiches überprüft.

Als Alternative zur Thermodesorption ist auch eine LVI-Methode entwickelt worden. Hierbei werden die Analyten wie üblich auf handelsüblichen Tenax®-Röhrchen (100 mg) angereichert und anschließend mit 3 mL Aceton als Lösungsmittel desorbiert. Aceton eignete sich in diesem Fall besser als das in der Referenzmethode verwendete n-Butylacetat, da es weniger Anteile schwerer flüchtiger Substanzen aufweist, die sich bei einer großvolumigen Aufgabe (200 µL) als störend im Chromatogramm erweisen. Als Detektor wurde ein FID verwendet, damit sowohl bezüglich der Anreicherung und Probenaufgabe als auch bezüglich der Detektion eine echte Alternative zur Thermodesorptionsmethode zur Verfügung steht.

Zur Methodenentwicklung mussten die Parameter der LVI wie Injektionsgeschwindigkeit, Injektionsvolumen und weitere chromatographische Parameter optimiert bzw. ihr Einfluss verstanden werden. Theoretische Betrachtungen der Lösungsmittelausblendung ergeben im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen zu hohe Injektionsgeschwindigkeiten. Wenn allerdings beachtet wird, dass die Verdampfung des Lösungsmittels den Liner um ca. 10 bis 20°C abkühlt, kann die Berechnung der maximalen Injektionsgeschwindigkeit, wie gezeigt wurde, präzise Vorhersagen für die optimalen Parametereinstellungen der LVI liefern. Des weiteren lies sich zeigen, wie die Form des Lösungsmittelpeaks bei einer LVI als diagnostisches Hilfsmittel zu Optimierung der LVI-Parameter genutzt werden kann. Bei optimierten Parametern wird ein linearer Zusammenhang zwischen injizierter Lösungsmenge und Peakflächen erzielt. Injektionsvolumina bis 500 µL sind problemlos möglich.

Der Arbeitsbereich der Methode liegt im Bereich 0,01 bis 1 ng/L Wirkstoff in Luft. Die untere Grenze ist also deutlich geringer als gefordert. Die obere Grenze lässt sich durch Verdünnung der Extrakte noch erweitern. Zur Validierung der Methode konnten die Ergebnisse bzgl. Durchbruchverhalten der Substanzen und Lagerstabilität der Adsorbensröhrchen nach erfolgter Probenahme von der Referenzmethode übernommen werden. Einzig die Wiederfindungsrate für die einzelnen Modellanalyten bezüglich der Extraktion von Tenax® mit 3 mL Aceton zur Probenaufbereitung, ohne Ultraschallunterstützung und ohne Filtration der Extrakte, mussten ermittelt werden. Hierbei ergibt sich eine quantitative Wiederfindung unabhängig von der Substanzmenge über den gesamten Arbeitsbereich.

Ausblick

Die Notwendigkeit, schwerflüchtige und thermolabile Verbindungen in Luft zu bestimmen, ist nicht nur auf die Innenraumlufyanalytik bezüglich einer Belastung mit Pestiziden beschränkt. Der Beeinträchtigung des Wohlbefindens durch flüchtige organische Substanzen in der Innenraumluft ist in der Vergangenheit z.B. dadurch begegnet worden, in Bauprodukten (Klebstoffe, Bautextilien, Farben etc.) Lösemittel oder andere leicht flüchtige Bestandteile durch schwerflüchtige Komponenten zu ersetzen. Allerdings gasen auch diese aus, wenn auch langsamer und in verminderten Umfang, und tragen so zu einer eventuellen Beeinträchtigen von Mensch und Umwelt bei.

Auch in der Produktüberwachung oder Prozesskontrolle spielt die Bestimmung von schwerflüchtigen organischen Substanzen eine wichtige Rolle. In der Halbleiterindustrie müssen z.B. Reinräume bezüglich „Condensables“ überwacht werden. Dies sind schwerflüchtige Substanzen, die auf den Halbleiterelementen kondensieren können und damit deren Funktion einschränken. In der Automobilindustrie werden Materialien bezüglich ihrer Emissionen von schwerflüchtigen Substanzen untersucht, da diese sich an den Innenseiten von Autoscheiben niederschlagen, ein Phänomen, das als „Fogging“ beschrieben ist.

Die vorgestellten Methoden können einen wichtigen Beitrag leisten, da die Probenahme und Probenvorbereitung deutlich vereinfacht ist. Dies gilt insbesondere für die Thermodesorptionsmethode. Von Nachteil ist allerdings noch, dass aufgrund der hohen Trägergasflüsse zur Zeit keine massenselektiven Detektoren (MSD) eingesetzt werden können. Dies wäre wünschenswert, da die Verendung von MSD ein viel sicherere Identifizierung und z.B. im Single-Ion-Monitoring (SIM) Betrieb eine sicherere Quantifizierung erlauben. Für die Thermodesorptionsmethode würde wahrscheinlich schon die Verwendung leistungsfähigerer Vorvakuumpumpen ausreichen. Für die LVI-Methode müsste noch die Vakuumkontrolle verändert werden. Es gelangen zwar vergleichbare Stoffmengen Trägergas oder Lösungsmittelgas über die GC-Säule in die Ionisierungskammer, allerdings beeinträchtigt die große Menge an Lösungsmittel bei einer LVI die Messung des Vakuums. Ein anderer Lösungsansatz ist z.B. die LVI mit einer Säulenschaltung, welche die Lösungsmitteldämpfe während der Injektion am MSD vorbeileitet. Diese Technik wird in der Literatur als „Early Vapour Exit“ beschrieben. Solche Lösung bergen allerdings aufgrund der zusätzlichen Säulenanschlüsse chromatographische Probleme, wie Totvolumina bzw. aktive Oberflächen oder auch Dichtigkeitsprobleme.

Ein weiterer Nachteil der vorgestellten Thermodesorptionsmethode ist zur Zeit der manuelle Wechsel der PDMS-Liner, welche als Sammelröhrchen verwendet werden. Lösungsansätze für einen automatisierten Linerwechsel sind allerdings beschrieben [154].

Die Technik der Thermodesorption vermeidet jegliche Probenvorbereitung im Labor. Ein konsequenter Entwicklungsschritt wäre demzufolge, Adsorbensröhrchen mit einer kleinen PDMS-Packung von 20 mg als Probenahmeinheit für mobile Gaschromatographen oder Prozessgaschromatographen zu entwickeln. Mittels eines 6-Wege-Ventils könnte zuerst Probengas und zur anschließenden Thermodesorption Trägergas im Gegenstrom durch das PDMS-Bett geleitet werden. Somit ständen Online-Analysatoren für die Bestimmung schwerflüchtiger und/oder thermolabiler Substanzen in Produktionsprozessen oder zur Produktüberwachung zur Verfügung.

12 Anhang

12.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole

ρ	Dichte des Lösungsmittels bei Raumtemperatur
ΔH_{verd}	Verdampfungsenthalpie
μg	Mikrogramm
μL	Mikroliter
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)
b	Durchbruchlevel (dimensionslos)
C_0	Gaskonzentration am Ausgang des Sammelröhrchens
CAS	Chemical Abstract Services
c_{Extrakt}	Konzentration des Extraktes
C_i	Gaskonzentration am Eingang des Sammelröhrchens
$c_{\text{verd.}}$	Konzentration der Extraktverdünnung
$D_{A,B}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Substanz A in B
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V. (Berlin)
D_m	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase
d_p	Partikeldurchmesser der Packung
ECD	Electron Capture Detector (Elektroneneinfangdetektor)
EPA	Environmental Protection Agency der USA
EPC	Electronic Pressure Control (elektronische Druckregelung für Gaschromatographen)
ESI	Electrospray Interface
F^0	Fluss unter Standardbedingungen 100 kPa und 298 K
FID	Flammenionisationsdetektor
F_{korr}	korrigierter Säulengasfluss
GC	Gaschromatographie
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Hochdruckflüssigchromatographie)
h_r	reduzierte Bodenhöhe (dimensionslos)
ID	Inner Diameter (Innendurchmesser)
ISO	International Organization for Standardization (Genf)
IST	interner Standard
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry (Oxford)
K	Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (dimensionslos)
k	Retentionsfaktor (dimensionslos)
K_a	Gleichgewichtverteilungskoeffizient des Analyten
KOH	Kaliumhydroxid
K_{OW}	Verteilungskoeffizient Oktanol / Wasser
K_Z	Gleichgewichtverteilungskoeffizient des vor dem Analyten eluierenden n-Alkans
K_{Z+1}	Gleichgewichtverteilungskoeffizient des nach dem Analyten eluierenden n-Alkans
L	Länge der Packung
L	Liter
LC	Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)
LD_{50}	Letale Dosis bei der 50% der Individuen sterben
Lsm.	Lösungsmittel
LVI	Large Volume Injection (Großvolumige Injektion)
M	Molare Masse
m_a	Adsorbentienmasse
$m_{\text{Aliquot, Extr.}}$	Masse an Analyt des Extraktaliquots zur Verdünnung
m_{dotiert}	auf die Tenax®-Röhrchen dotierten Masse an Analyt
$m_{\text{Einwage, Standard}}$	Eingewogene Masse je Analyt
mesh	Partikelgrößenangabe durch Angabe der Anzahl der Öffnungen eines Siebes bezogen auf die Angabe der Kantenlänge der Öffnung in Zoll
m_{Extrakt}	Masse an Analyt im Tenax®-Extrakt
mg	Milligramm
mL	Milliliter
MSD	massenselektiver Detektor
n	Anzahl der Elemente einer Stichprobe
N	Zahl der theoretischen Böden einer Chromatographiesäule
NaOH	Natriumhydroxid
ng	Nanogramm

NPD	Nitrogen-Phosphorous Detector (Stickstoff-Phosphor Detektor)
OSHA	Occupational Safety and Health Association der USA
OTT	Open Tubular Trapping (Aufkonzentrierung in offenen Säulen)
p	Dampfdruck
p	mittlerer Druck Fallenausgang
PAH	Poly-Aromatic Hydrocarbons (polyaromatische Kohlenwasserstoffe)
PDMS	Polydimethylsiloxan
p_i	Druck am Eingang eines Sammelröhrchens oder Säulenvordruck (Injektordruck)
p_j	Partialdruck des Lösungsmittels im Injektor
p_o	Druck am Ausgang des Sammelröhrchens bzw. Säule oder Umgebungsdruck
POM	particulate organic matter or organic compounds associated with particulate organic matter (partikuläre oder particular gebundene organische Substanzen)
PTV	Programmable Temperature Vaporization (Temperaturprogrammierbare Verdampfung)
R	allgemeine Gaskonstante $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
v	reduzierte Lineargeschwindigkeit (dimensionslos)
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SVOC	Semivolatile Organic Compounds
S_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
S_y	Reststandardabweichung
T	absolute Temperatur in [K]
t'_a	Nettoretentionszeit des Analyten
t'_b	reduzierte Durchbruchzeit (Durchbruchzeit t_b minus Totzeit t_o); Nettodurchbruchzeit
t'_R	reduzierte Retentionszeit (Retentionszeit t_R minus Totzeit t_o); Nettoretentionszeit
t'_Z	Nettoretentionszeit des direkt vor dem Analyten eluierenden n-Alkans
t'_{Z+1}	Nettoretentionszeit des direkt nach dem Analyten eluierenden n-Alkans
t_o	Durchflusszeit
T_o	Umgebungstemperatur
T_a	Temperatur am Säulenauslass (Messpunkt für Säulenfluss)
t_b	Durchbruchzeit
T_c	Säulentemperatur
T_i	Injektortemperatur oder Temperatur im Liner
t_R	Retentionszeit
T_s	Temperatur während der Probenahme
TVOC	Total Volatile Organic Compounds (Summe aller flüchtigen organischen Luftverunreinigungen)
u	Lineargeschwindigkeit
UV	Ultraviolettes Licht
V_o	Gesamtgasfluss (Liner- + Säulenausgang) unter Umgebungsbedingungen (p_o u. T_o) gemessen
$V_{abtrans}$	Lösungsmittellabtransportrate
$V_{aliquot, Extr.}$	Volumen des Extraktaliquots zur Verdünnung
$V_{Aliquot, Standard}$	Zur Dotierung dem Standard entnommenes Volumen
V_b	spezifisches Durchbruchvolumen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Düsseldorf)
$V_{Extrakt}$	Volumen des Extraktes
V_g	gesättigtes Dampfvolumen
V_i	Diffusionsvolumeninkremente [Atomvolumen]
$V_{inji., max}$	maximale Injektionsgeschwindigkeit
V_I	Injektionsvolumen des Lösungsmittels
V_o	Durchflussvolumen eines Sammelröhrchens
VOC	volatile organic compound (flüchtige organische Verbindungen)
V_R	spezifisches Retentionsvolumen
$V_{Standard}$	Auffüllvolumen des Standards
$V_{Verd.}$	Volumen der aufgefüllten Verdünnung
VVOC	Very Volatile Organic Compound (sehr flüchtige organische Verbindungen)
V_{x0}	Verfahrensvariationskoeffizient
w	Basispeakbreite
Wdf.	Wiederfindung
WHO	Weltgesundheitsorganisation
Z	Zahl der Kohlenstoffatome der n-Alkane
β	Phasenverhältnis vom Durchflussvolumen V_o zum Phasenvolumen V_{Phase} (dimensionslos)

12.2 Verwendete Chemikalien und Geräte

Geräte	Typ, Hersteller
Gaschromatographen	<ul style="list-style-type: none"> HP 6890 GC; Agilent Technologies (Waldbronn) *) Vorversuche: <ul style="list-style-type: none"> HP 5890 GC Series II; Agilent Technologies (Waldbronn) *)
GC-Detektoren	<ul style="list-style-type: none"> FID f. Agilent 6890 GC; Agilent Technologies (Waldbronn) *) NPD f. Agilent 6890 GC; Agilent Technologies (Waldbronn) *) mit NPD-Perle von Fa. Bloss Analysetechnik (München) MSD, HP 5970 B; Agilent Technologies (Waldbronn) *)
GC-Injektoren	<ul style="list-style-type: none"> Kaltaufgabesystem KAS 4, optional mit On-Column Einsatz Gerstel GmbH & Co.KG (Mülheim) Vorversuche: <ul style="list-style-type: none"> HP split/splitless-Injektor; Agilent Technologies (Waldbronn) *) HP Cool On-Column-Injektor; Agilent Technologies (Waldbronn) *) Kaltaufgabesystem KAS 3 Gerstel GmbH & Co.KG (Mülheim)
GC-Autosampler	<ul style="list-style-type: none"> MultiPurposeSampler MPS 1; Gerstel GmbH & Co.KG (Mülheim)
Probenahmepumpen	<ul style="list-style-type: none"> Membranpumpe mit MFC, PN 7300; AMA (Hilden) Membranpumpe mit MFC u. Gastrocknung, GS 312, Desaga GmbH (Wiesloch)
GC-Software	<ul style="list-style-type: none"> ChemStation for GC, Revision - A.05.01; Agilent Technologies (Waldbronn) *) Vorversuche: <ul style="list-style-type: none"> Knauer AD Datenerfassung, Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH (Berlin)
GC-Säulen	<ul style="list-style-type: none"> HP Ultra 2 (25 m, 0,32 mm ID, 0,52 µm Filmdicke) HP Ultra 2 (50 m, 0,32 mm ID, 0,52 µm Filmdicke) HP 5 (30 m, 0,53 mm ID, 0,88 µm Filmdicke) HP Ultra 1 (25m x 0,32mm ID x0,52 µm Filmdicke) Agilent Technologies (Waldbronn) *)
Retention gaps	0,4 m, 1 m oder 50 m (0,53 mm I.D.) Fused Silica Kapillarsäule, methylsilyldesaktiviert; Gerstel GmbH & Co.KG (Mülheim)

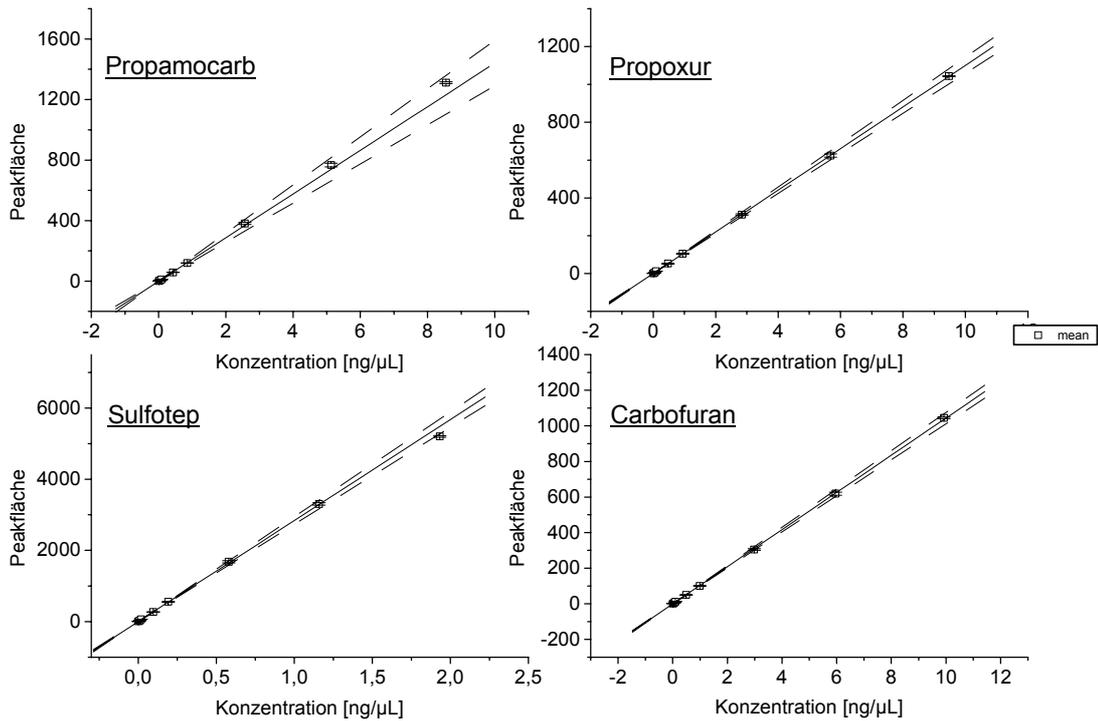
*) ehemals Hewlett Packard (Bad Homburg)

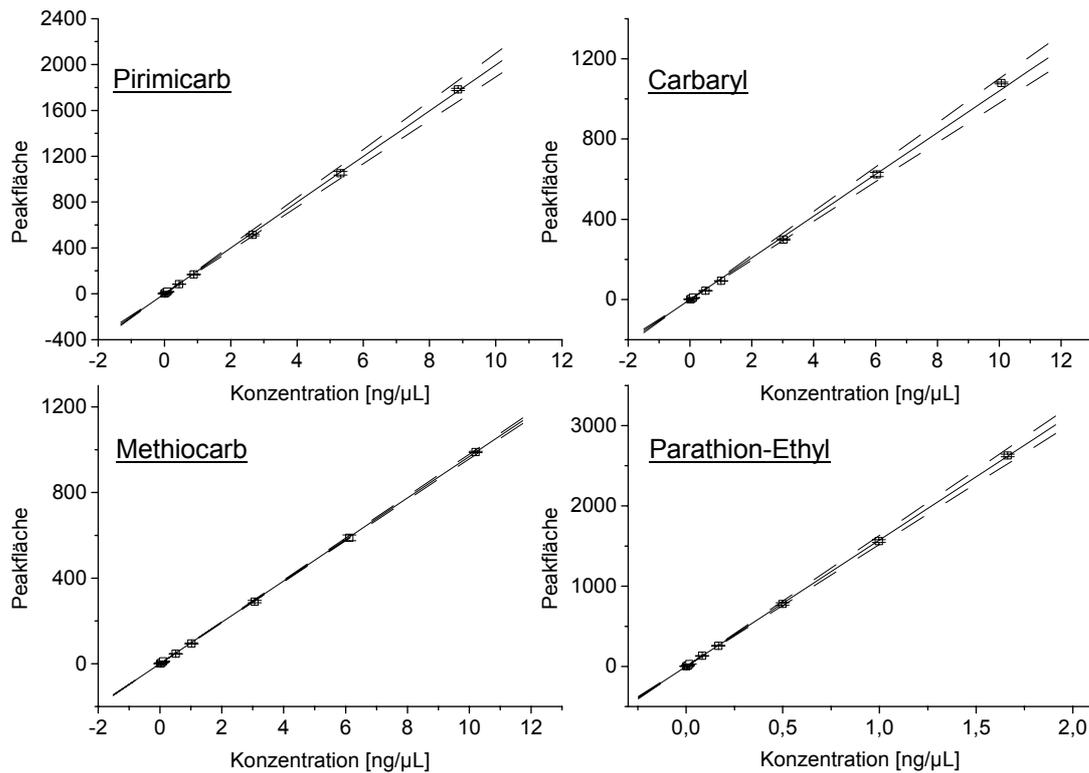
Laborbedarf u. Chemikalien	Typ, Hersteller od. Lieferant
Tenax [®]	Tenax [®] TA 20-35 mesh, Varian B.V. (Middelburg, Niederlande) [ehemals Chromapck International, middelburg Niederlande]
Tenax [®] -Röhrchen	100 mg Tenax [®] 20-35 mesh, Günther Karl OHG (Geisenheim)
PDMS-Medizinschlauch	Silastic [®] (0,30 mm ID x 0,63 mm AD), Dow Corning Cooperation, Bezugsquelle: Aromando Medizintechnik Düsseldorf
Spritzenfilter	Nalgene [®] Typ 199.2020, Nylon 0,2 µm Poren, Omnilab Laborzentrum (Münster)
Pipetten	<ul style="list-style-type: none"> • 1-10 µL, 10-100 µL, 100-1000 µL, Eppendorf Reference[®], Eppendorf-Nethler-Hinz GmbH (Hamburg) • 0,5-10 mL Eppendorf Varipette[®] 4720, Eppendorf-Nethler-Hinz GmbH (Hamburg)
Mikroliterspritzen	<ul style="list-style-type: none"> • 1 µL nadeldosierend, Serie 7001 • 5 µL nadeldosierend, Serie 7005 Hamilton Deutschland GmbH (Darmstadt) <ul style="list-style-type: none"> • 10 µl, 250 µL, 1000 µL Mikroliterspritze für GERSTEL MPS 1 SGE Deutschland GmbH (Darmstadt)
Standardsubstanzen	
Propamocarb	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 96,6% ± 0,5%, certified
Propoxur	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 99,8% ± 0,5%, certified
Sulfotep	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 98%, certified
Carbofuran	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 99,8% ± 0,5%, certified
Pirimicarb	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz, certified
Carbaryl	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 99,9% ± 0,5%, certified
Methiocarb	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 99,9% ± 0,5%, certified
Parathion-Ethyl	<ul style="list-style-type: none"> • Reinsubstanz 99,0%, certified Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg)
4-Nitrobenzylbromid	98% zur Synthese, E. Merck KGaA (Darmstadt)
2,4-Dinitrotoluen	90% (Reinsubstanz versetzt mit 10% H ₂ O), LGC Promochem GmbH (Wesel)
Lösungsmittel / Cemikalien	
n-Butylacetat	pro analysi, E. Merck KGaA (Darmstadt)
Aceton	zur Rückstandsanalyse, E. Merck KGaA (Darmstadt)
Pentan	Picograde [®] , z. Rückstandsanalyse, LGC Promochem GmbH (Wesel)
Methanol	Picograde [®] , z. Rückstandsanalyse, LGC Promochem GmbH (Wesel)
Toluen	for UV spectrocopy, Fluka, Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufenkirchen)
Hexamethyldisilazan	für die Gaschromatographie, E. Merck KGaA (Darmstadt)
HNO ₃	pro analysi, 65%, E. Merck KGaA (Darmstadt)

12.3 Kalibrationsfunktionen für die Referenzmethode

Kalibrationsfunktionen für die Auswertung über externe Standards

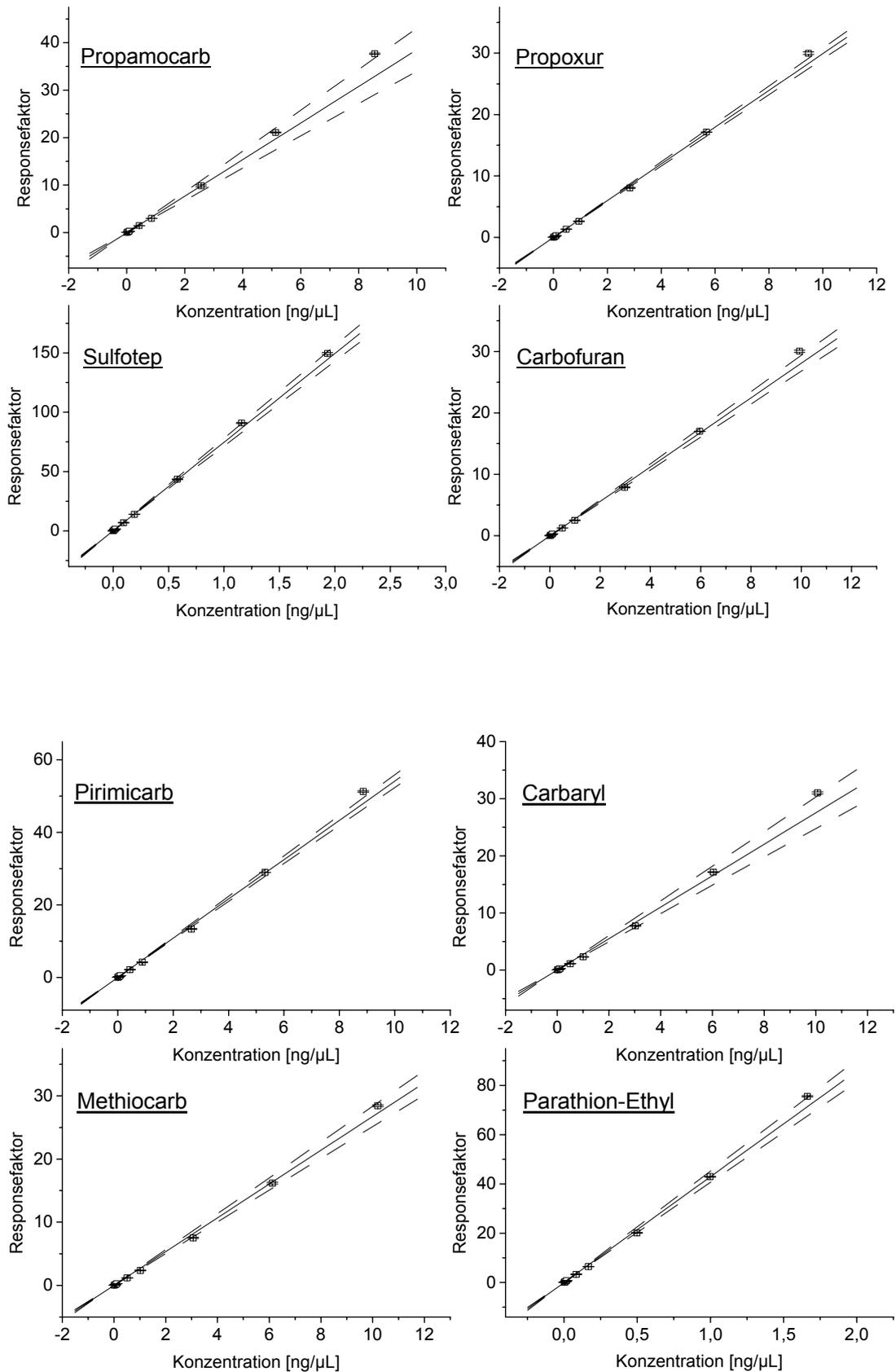
Im Folgenden sind die Funktionen der Grundkalibration für die on-column Injektion der Modellanalyte in n-Butylacetat für eine Auswertung über externe Standards dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen, die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse. Zusätzlich dargestellt ist der 95%-Vertrauensbereich.





Kalibrationsfunktionen für die Auswertung über den internen Standard

Im Folgenden sind die Funktionen der Grundkalibration für die on-column Injektion der Modellanalyte in n-Butylacetat für eine Auswertung über den internen Standard 4-Nitrobenzylbromid (4,208 ng/μL) dargestellt. Der Responsefaktor ergibt sich aus dem Peakflächenverhältnis der Analyten zum internen Standard. Die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen, die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse. Zusätzlich dargestellt ist der 95%-Vertrauensbereich.



12.4 Optimierung der Probenüberföhrungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse zur Optimierung der Probenüberföhrungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern. Dargestellt sind die Peakbreiten und Peakflächen der Modellanalyte in Abhängigkeit von Druck und Dauer des Injection Pulse (Endtemperatur des Injektorprogramms 230°C, Temperatur des Säulenofens 120°C).

Propamocarb	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	1103	0,074	896	0,076	944	0,108	1331	0,195	1200	0,244
Pulsdauer 2 min	1124	0,071	1118	0,087	876	0,171	1380	0,260	1234	0,406
Pulsdauer 3 min	1151	0,071	918	0,087	1328	0,199	1195	0,419	-	-

Propoxur	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	1052	0,056	1089	0,059	1225	0,067	1695	0,075	1611	0,088
Pulsdauer 2 min	1171	0,058	1312	0,087	1671	0,117	1731	0,083	1585	0,102
Pulsdauer 3 min	1234	0,058	1180	0,087	1639	0,074	1759	0,095	1620	0,122

Sulfotep	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	2509	0,064	2775	0,066	3072	0,075	4042	0,085	3888	0,096
Pulsdauer 2 min	2962	0,068	3281	0,070	4203	0,100	4044	0,093	3819	0,112
Pulsdauer 3 min	3152	0,068	3091	0,071	3898	0,084	4199	0,103	3805	0,126

Carbofuran	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	429	0,069	594	0,070	765	0,071	1101	0,076	1108	0,084
Pulsdauer 2 min	643	0,070	782	0,071	966	0,132	1298	0,086	1259	0,102
Pulsdauer 3 min	723	0,069	768	0,071	1220	0,083	1362	0,102	1280	0,122

Pirimicarb	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	1073	0,058	1522	0,054	1934	0,055	2628	0,057	2488	0,059
Pulsdauer 2 min	2310	0,055	2386	0,056	2483	0,084	2691	0,061	2458	0,069
Pulsdauer 3 min	2418	0,056	2096	0,056	2662	0,061	2763	0,069	2428	0,078

Carbaryl	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min			21	0,128	124	0,082	278	0,070	367	0,072
Pulsdauer 2 min	62	0,091	108	0,083	101	0,107	424	0,070	483	0,074
Pulsdauer 3 min	82	0,090	139	0,087	416	0,073	606	0,077	688	0,088

Methiocarb	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	30	0,064	113	0,069	362	0,061	638	0,060	702	0,062
Pulsdauer 2 min	303	0,063	388	0,062	348	0,075	780	0,062	791	0,066
Pulsdauer 3 min	349	0,062	396	0,062	761	0,062	934	0,066	956	0,074

Parathion-Ethyl	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	179	0,100	448	0,078	1205	0,068	1863	0,067	1878	0,069
Pulsdauer 2 min	1545	0,067	1724	0,067	1557	0,077	2159	0,072	2071	0,080
Pulsdauer 3 min	1717	0,067	1586	0,070	2084	0,072	2174	0,078	2059	0,088

4-Nitrobenzyl-bromid	35 kPa		50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]								
Pulsdauer 1 min	70	0,075	78	0,068	115	0,069	157	0,084	170	0,097
Pulsdauer 2 min	80	0,070	90	0,065	145	0,078	161	0,091	177	0,115
Pulsdauer 3 min	89	0,068	85	0,067	145	0,081	164	0,106	172	0,152

Des weiteren wurde zur Optimierung der Probenüberführungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern die Peakbreiten und Peakflächen der Modellanalyte in Abhängigkeit vom Druck des Injection Pulse und der Endtemperatur des Injektorprogramms untersucht (Dauer des Injection Pulse 2 min, Temperatur des Säulenofens 120°C). Die folgenden Tabellen fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Propamocarb	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	1126	0,083	1248	0,126	1220	0,192	1216	0,317
Endtemp. Injektor 230°C	1183	0,071	1116	0,119	1114	0,195	1162	0,311
Endtemp. Injektor 250°C	1213	0,067	1284	0,121	1141	0,205	1239	0,313

Propoxur	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	1146	0,065	1270	0,073	1311	0,088	1315	0,107
Endtemp. Injektor 230°C	1212	0,059	1183	0,067	1215	0,082	1274	0,102
Endtemp. Injektor 250°C	1224	0,054	1323	0,065	1168	0,080	1359	0,100

Sulfotep	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	2942	0,076	3185	0,084	3272	0,100	3201	0,116
Endtemp. Injektor 230°C	3032	0,069	2849	0,077	2970	0,092	3131	0,108
Endtemp. Injektor 250°C	3044	0,065	3194	0,075	2859	0,089	3309	0,106

Carbofuran	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	727	0,077	966	0,083	1042	0,094	1054	0,108
Endtemp. Injektor 230°C	814	0,068	906	0,075	946	0,085	1035	0,100
Endtemp. Injektor 250°C	878	0,064	1032	0,069	914	0,079	1121	0,090

Pirimicarb	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	1942	0,059	2032	0,061	2048	0,066	1956	0,074
Endtemp. Injektor 230°C	2061	0,055	1870	0,057	1856	0,061	1936	0,068
Endtemp. Injektor 250°C	2040	0,053	2038	0,054	1788	0,059	2044	0,064

Carbaryl	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	137	0,080	327	0,080	390	0,079	439	0,081
Endtemp. Injektor 230°C	217	0,077	360	0,078	340	0,074	459	0,078
Endtemp. Injektor 250°C	329	0,079	516	0,074	379	0,073	681	0,076

Methiocarb	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	399	0,062	623	0,063	674	0,067	689	0,071
Endtemp. Injektor 230°C	519	0,059	631	0,061	605	0,063	695	0,066
Endtemp. Injektor 250°C	612	0,058	775	0,056	606	0,061	875	0,063

Parathion-Ethyl	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	1430	0,070	1645	0,068	1744	0,073	1694	0,079
Endtemp. Injektor 230°C	1646	0,065	1556	0,065	1578	0,070	1671	0,074
Endtemp. Injektor 250°C	1637	0,061	1701	0,060	1507	0,067	1771	0,067

4-Nitrobenzylbromid	50 kPa		100 kPa		150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]						
Endtemp. Injektor 210°C	84	0,070	112	0,081	117	0,092	122	0,119
Endtemp. Injektor 230°C	89	0,062	95	0,071	105	0,088	118	0,111
Endtemp. Injektor 250°C	85	0,057	107	0,068	99	0,086	117	0,109

Letzter Schritt zur Optimierung der Probenüberführungsparameter für die Thermodesorption von PDMS-Linern war die Untersuchung der Abhängigkeit der Peakflächen und Peakbreiten der Modellanalyte vom Druck des Injection Pulse und der Starttemperatur des Säulenofens (Dauer des Injection Pulse 2 min, Endtemperatur des Injektorprogramms 230°C). Die folgenden Tabellen fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Propamocarb	150 kPa		200 kPa		Propoxur	150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]		Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]
Ofenstarttemp. 80°C	1215	0,069	1245	0,078	Ofenstarttemp. 80°C	1292	0,057	1276	0,059
Ofenstarttemp. 100°C	1232	0,087	1182	0,112	Ofenstarttemp. 100°C	1314	0,063	1276	0,112
Ofenstarttemp. 120°C	1366	0,196	1313	0,316	Ofenstarttemp. 120°C	1348	0,081	1287	0,316

Sulfotep	150 kPa		200 kPa		Carbofuran	150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]		Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]
Ofenstarttemp. 80°C	3107	0,064	3224	0,067	Ofenstarttemp. 80°C	1026	0,068	957	0,071
Ofenstarttemp. 100°C	3168	0,070	3089	0,077	Ofenstarttemp. 100°C	1082	0,070	944	0,076
Ofenstarttemp. 120°C	3230	0,092	3129	0,109	Ofenstarttemp. 120°C	1114	0,083	1042	0,098

Pirimicarb	150 kPa		200 kPa		Carbaryl	150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]		Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]
Ofenstarttemp. 80°C	1943	0,054	1996	0,055	Ofenstarttemp. 80°C	673	0,073	463	0,079
Ofenstarttemp. 100°C	1965	0,054	1956	0,057	Ofenstarttemp. 100°C	844	0,067	488	0,077
Ofenstarttemp. 120°C	2047	0,060	1921	0,067	Ofenstarttemp. 120°C	694	0,073	517	0,078

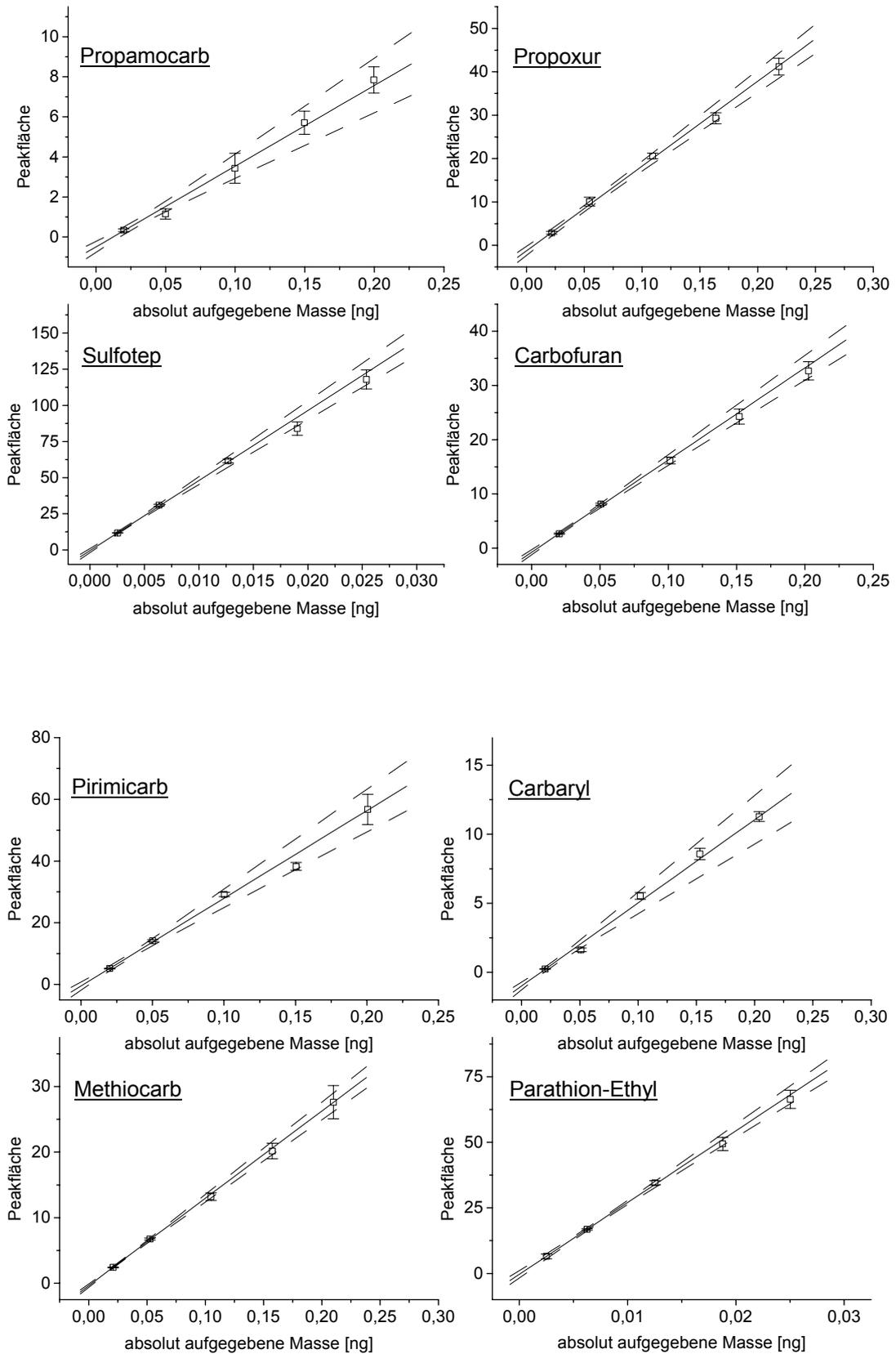
Methiocarb	150 kPa		200 kPa		Parathion-Ethyl	150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]		Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]
Ofenstarttemp. 80°C	895	0,054	753	0,058	Ofenstarttemp. 80°C	1623	0,056	1681	0,061
Ofenstarttemp. 100°C	980	0,052	775	0,059	Ofenstarttemp. 100°C	1663	0,054	1647	0,061
Ofenstarttemp. 120°C	916	0,061	756	0,067	Ofenstarttemp. 120°C	1757	0,063	1638	0,072

4-Nitrobenzylbromid	150 kPa		200 kPa	
	Peak Area	Breite [min]	Peak Area	Breite [min]
Ofenstarttemp. 80°C	113	0,070	100	0,063
Ofenstarttemp. 100°C	118	0,063	116	0,071
Ofenstarttemp. 120°C	139	0,083	129	0,103

12.5 Kalibrationsfunktionen für die Thermodesorptionsmethode

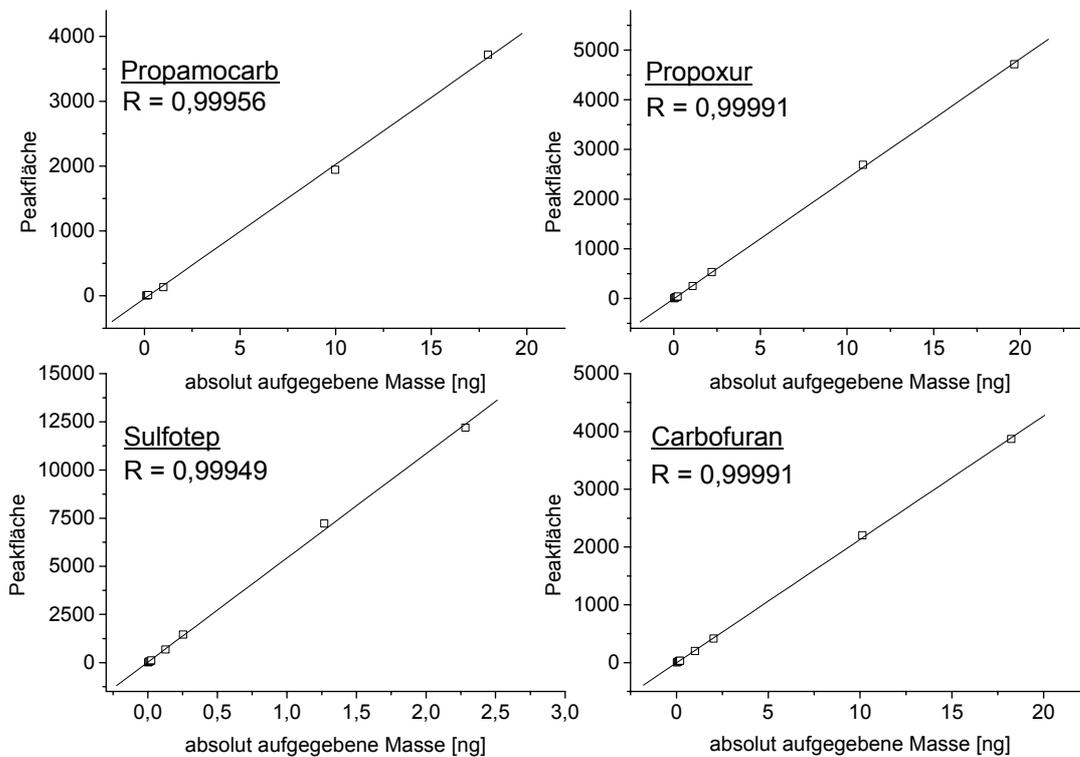
Kalibrationsfunktionen für die Auswertung über externe Standards, unterer Arbeitsbereich, Bestimmung d. Nachweis-, Erfassungs- u. Bestimmungsgrenzen

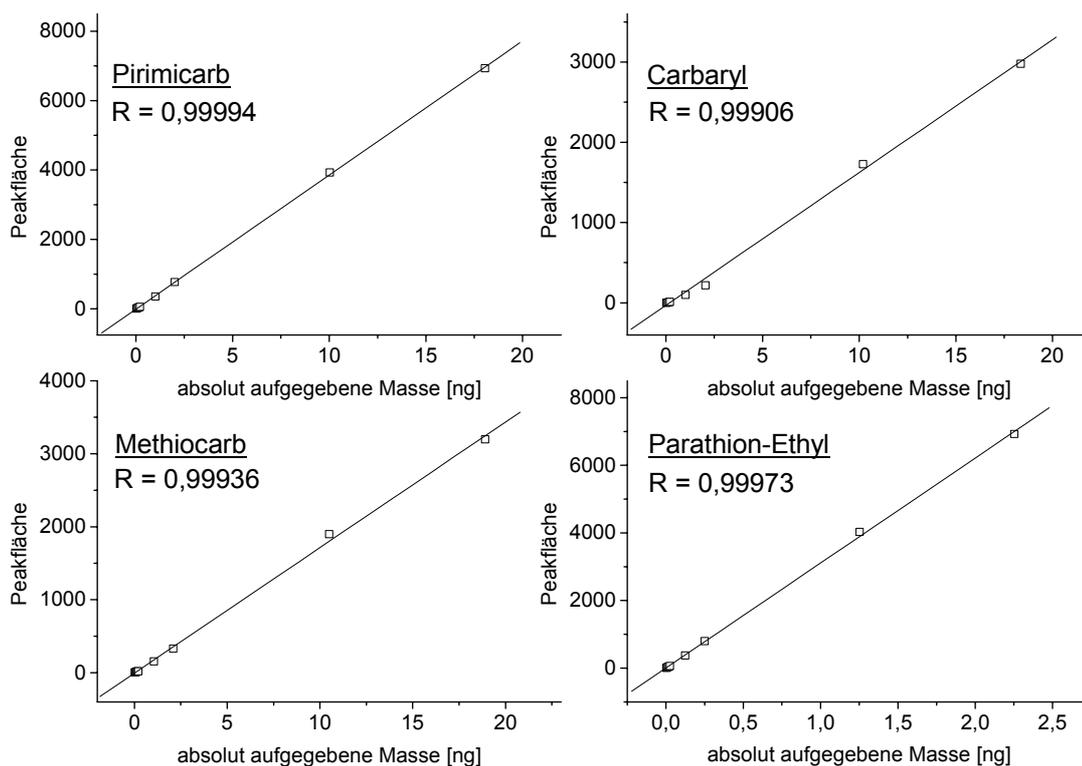
Im Folgenden sind die Kalibrationsfunktion für die Thermodesorption der Modellanalyte von PDMS-Linern dargestellt. Der Bereich 0,02 - 0,2 ng absolut für die N-Methylcarbamate bzw. 0,0025-0,125 ng absolut für die Phosphorsäureester dient zur Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen: Die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse. Zusätzlich dargestellt ist der 95%-Vertrauensbereich.



Kalibrationsfunktionen, gesamter Arbeitsbereich, Bestimmung d. linearen Bereiches

Im Folgenden sind die Kalibrationsfunktion für die Thermodesorption der Modellanalyte von PDMS-Linern dargestellt. Der Bereich von 0,02 - 20 ng absolut für die N-Methylcarbamate bzw. 0,0025 – 2,5 ng absolut für die Phosphorsäureester dient zur Überprüfung des linearen Bereiches. Die Regressionsfunktion entspricht einer ungewichteten linearen Regressionsanalyse. Zusätzlich sind die Regressionskoeffizienten R angegeben.





12.6 Optimierung der Injektionsgeschwindigkeit für die LVI auf PDMS-Liner

Zur Optimierung der Injektionsgeschwindigkeit der LVI auf PDMS-Liner wurden die Peakflächen und die Peakbreiten der Modellanalyte sowie der phenolischen Zersetzungsprodukte von Carbaryl und Methiocarb bei steigenden Injektionsgeschwindigkeiten aufgezeichnet (Injektionsvolumen 200 μL , 0,5 ng/ μL je Substanz in Aceton). Die folgenden Tabellen fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Propamocarb	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{L}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	153	13	242	27	316	1	213	11	188	5	202	-
Peak Breite [min]	0,089	0,004	0,054	0,002	0,052	0,001	0,067	0,003	0,090	0,004	0,098	-

phenol. Zersetzungsprodukt v. Carbaryl	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{L}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	12	3	41	9	38	4	52	3	84	9	85	-
Peak Breite [min]	0,077	0,002	0,054	0,002	0,056	0,003	0,058	0,001	0,088	0,001	0,082	-

phenol. Zersetzungsprodukt v. Methiocarb	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	15	3	45	9	42	5	95	7	122	10	127	-
Peak Breite [min]	0,069	0,001	0,048	0,001	0,053	0,002	0,067	0,002	0,064	0,001	0,060	-

Propoxur	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	184	29	410	41	505	8	255	22	285	4	280	-
Peak Breite [min]	0,049	0,001	0,039	0,001	0,037	0,001	0,040	0,001	0,043	0,001	0,044	-

Sulfotep	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	152	21	250	21	300	2	177	8	185	1	185	-
Peak Breite [min]	0,052	0,002	0,047	0,001	0,048	0,001	0,049	0,001	0,050	0,001	0,050	-

Carbofuran	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	102	16	340	40	440	4	256	18	230	2	212	-
Peak Breite [min]	0,059	0,005	0,053	0,001	0,054	0,001	0,053	0,001	0,055	0,001	0,054	-

Pirimicarb	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	105	16	299	35	371	9	272	15	210	0	195	-
Peak Breite [min]	0,064	0,001	0,060	0,001	0,061	0,001	0,062	0,001	0,062	0,001	0,061	-

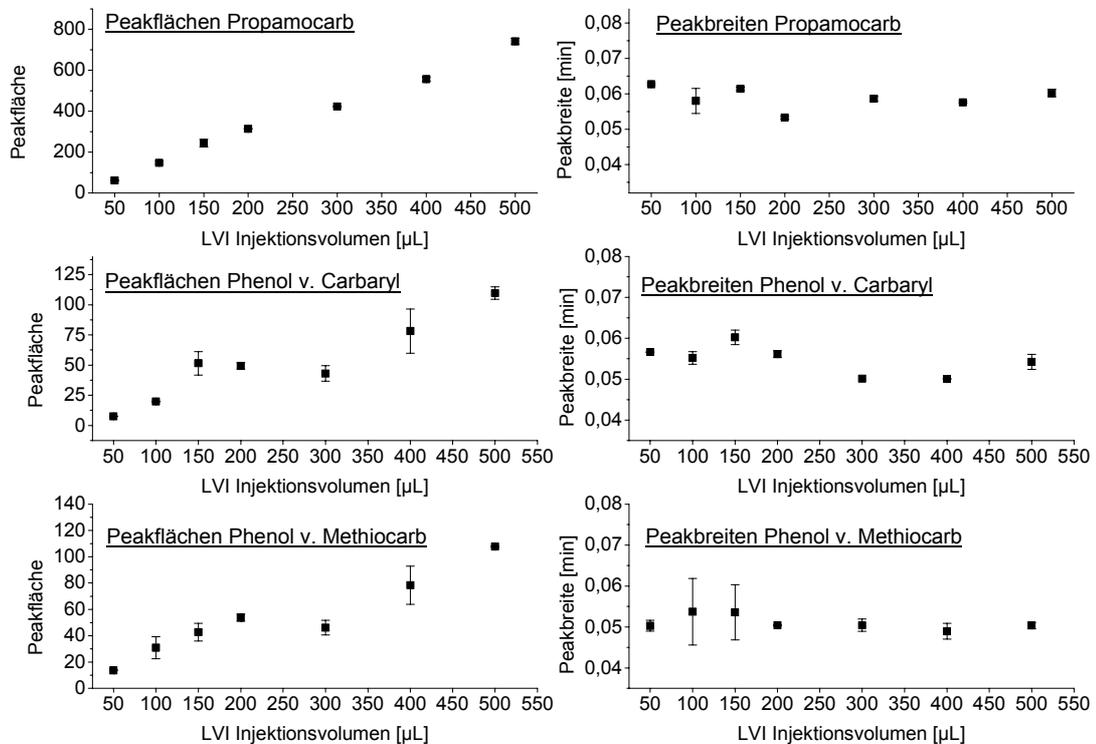
Carbaryl	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	43	9	286	30	418	4	246	34	103	11	79	-
Peak Breite [min]	0,081	0,003	0,058	0,002	0,057	0,006	0,063	0,000	0,067	0,001	0,068	-

Methiocarb	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	52	9	274	29	381	1	243	26	121	10	97	-
Peak Breite [min]	0,060	0,004	0,053	0,001	0,053	0,002	0,053	0,001	0,054	0,001	0,053	-

Parathion-Ethyl	LVI Injektionsgeschwindigkeit [$\mu\text{l}/\text{min}$] mit Schätzwert der Standardabweichung (StabW)											
	50	StabW	100	StabW	150	StabW	200	StabW	250	StabW	300	StabW
Peak Area	80	14	290	35	366	6	255	20	158	2	138	-
Peak Breite [min]	0,059	0,000	0,053	0,001	0,052	0,001	0,052	0,000	0,052	0,001	0,054	-

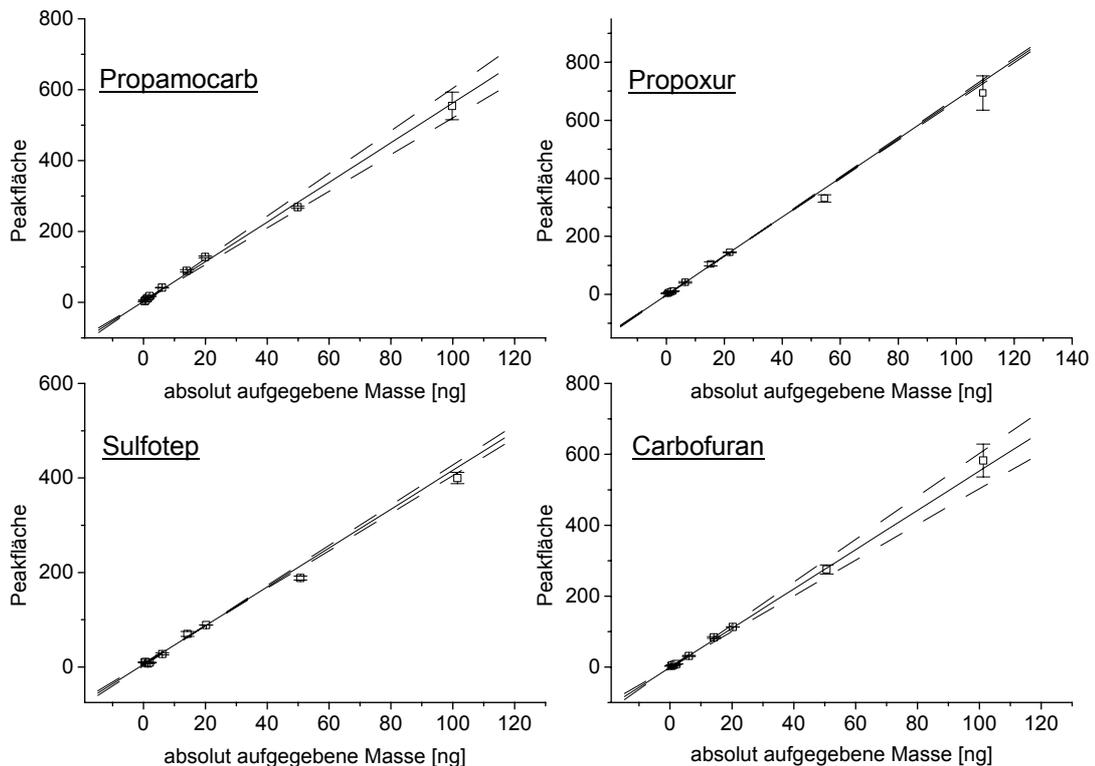
12.7 Optimierung des Injektionsvolumens für die LVI auf PDMS-Liner

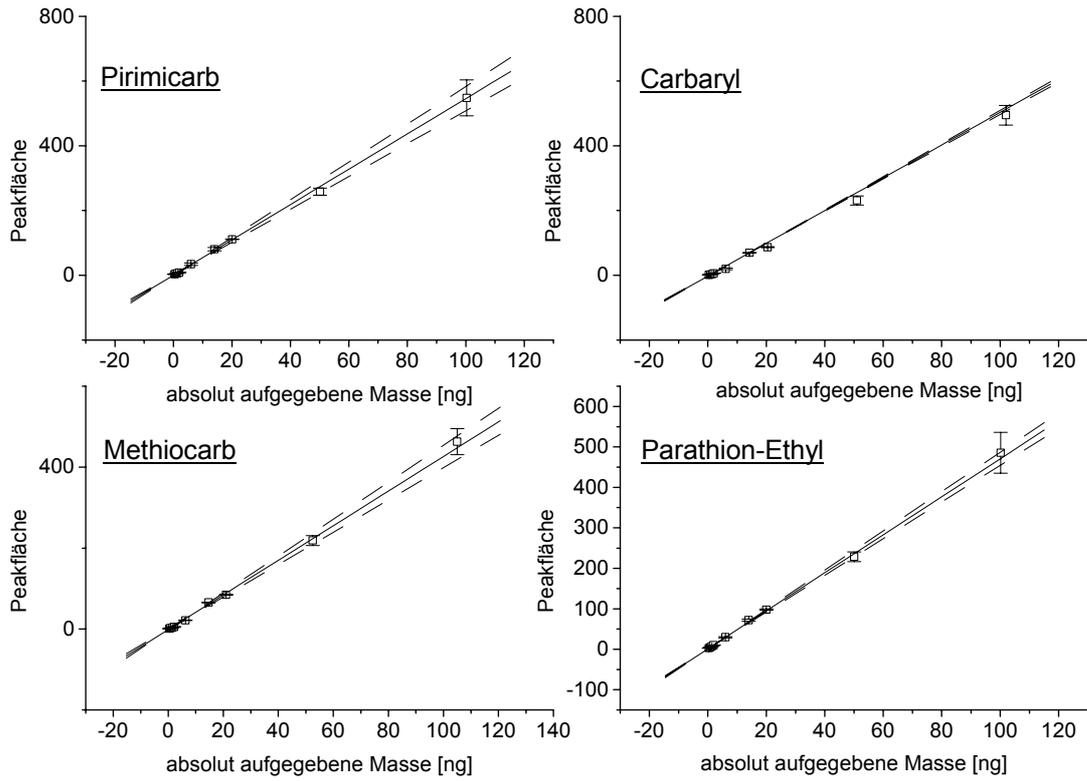
Bei optimierten Bedingungen für die LVI sollten die Peakflächen linear mit der aufgegebenen Menge an Lösung ansteigen. Die folgenden Abbildungen zeigen die Peakflächen und die Peakbreiten der Modellanalyte sowie der phenolischen Zersetzungsprodukte von Carbaryl und Methiocarb bei steigenden Injektionsvolumen (Injektionsgeschwindigkeit 150 $\mu\text{L}/\text{min}$, 0,5 ng/ μL je Substanz in Aceton).



12.8 Kalibrationsfunktionen für die LVI-Methode

Im Folgenden sind die Funktionen der Grundkalibration für die 200 µL LVI der Modellanalyte auf PDMS-Liner dargestellt. Der Arbeitsbereich beträgt ca. 0,5 - 100 ng absolut aufgegebene Masse je Analyt. Die Fehlerbalken entsprechen den Schätzwerten der Standardabweichungen über 3 Injektionen. Die Regressionsfunktion entspricht einer gewichteten linearen Regressionsanalyse, zusätzlich dargestellt ist der 95%-Vertrauensbereich.





13 Literaturverzeichnis

- [1] Lüth, P.; Schäcke, G.; An, Q.; *Management zur Klärung von Innenraumbeschwerden – standardisiertes Flussschema und Analytik flüchtiger organischer Verbindungen*, Posterveröffentlichung, Humboldt-Universität zu Berlin und Freie Universität Berlin, Institut für Arbeitsmedizin, Berlin 2002
- [2] Körner, W.; Stroh, K.; *Organische Luftschadstoffe in Innenräumen – ein Überblick*, Informationsschrift des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Augsburg, 2003
- [3] Seifert, B.; *Richtwerte für die Innenraumluft*, Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, **42** (1999) 270
- [4] GEV – Prüfmethode; *Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen zur Charakterisierung emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe*, Gemeinschaft Emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe e.V. (GEV), Stand 23.04.2002
- [5] DIN ISO 1600/6; *Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA, thermal desorption and gas-chromatography MSD/FID*, Beuth Berlin, 2001
- [6] Zentralverband des Gartenbaus e.V. (ZVG) (Braun, Stephan); *Der Gartenbau – Ein leistungsfähiger Wirtschaftszweig*, (zuletzt aktualisiert am 01.09.1996) Online im Internet: URL: <http://www.g-net.de/zvg/zahlen.htm> [Stand 2004-01-26]
- [7] Zentralverband Gartenbau e.V. (ZVG); *Report Sonderausgabe zur Pflanzenschutzproblematik im deutschen Gartenbau*, Verbandszeitschrift ZVG Gartenbau Report, FGG Fördergesellschaft Gartenbau m.b.H., Bonn, 28. Jahrgang, 11. März 2002
- [8] Industrieverband Agrar; *Kompakt 6 – Zahlen Daten Fakten 2001-2002*, Informationsbroschüre des Industrieverbandes Agrar e.V., Frankfurt am Main, Juli 2002
- [9] Lundehn, J.-R.; Westphal, D.; Kieczka, H.; Krebs, B.; Locker-Bolz, S.; Maasfeld, W.; Pick, E.-D.; *Einheitliche Grundsätze zur Sicherung des Gesundheitsschutzes für die Anwender von Pflanzenschutzmitteln*, Mitteilungen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin –Dahlem, **277** (1992) 1
- [10] Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Westphal D.; Zels, J.; Hoernicke, E.; Lundehn, J.-R., IVA-Arbeitsgruppe „Anwenderschutz“ IVA-Fachausschuß „Toxikologie“; *Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren: Teil I.3-3, Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln – Gesundheitsschutz -, Hinweise in der Gebrauchsanleitung zum Schutz des Anwenders*, Saphir Verlag, Ribbesbüttel, 1993
- [11] Siebers, J.; Smolka, S.E.; Nolting, H.-G.; *Untersuchungen zur Belastung von Gewächshausluft mit Dichlofluanid und Endosulfan nach Pflanzenschutzanwendungen in Gurken und Crysanthemen*, Nachrichtenblatt Deutscher Pflanzenschutzdienst, Eugen Ulmer GmbH&Co., Stuttgart, **46** (1994) 282
- [12] Brouwer, R.; Marquart, H.; de Mik, G.; van Hemmen, J.J.; *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **23** (1992) 273
- [13] Archibald, B.A.; Solomon, K.R.; Stephenson, G.R.; *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **27** (1994) 126
- [14] Brouwer, D.H.; Brouwer, R.; de Mik, G.; Mass, C.L.; van Hemmen, J.J., *Journal of American Industrial Hygiene Association*, **53** (1992) 575
- [15] Matoba, Y.; Yoshimura, J.; Ohnishi, J.-i.; Mikami, N.; *Journal of the Air & Waste Management Association*, **48** (1998) 969
- [16] Baltussen, H.A.; *New Concepts in Sorption Based Sample Preparation for Chromatography*, Dissertationschrift, Technische Universität Eindhoven, 2000

- [17] Körner, W.; Wegenke, M; Stroh, K.; *Organische Luftschadstoffe in Innenräumen – Probenahme, Messung und Bewertung*, Informationsschrift des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Augsburg, 2003
- [18] Vollhardt, K.P.C.: *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
- [19] Liska, I.; Slobodnik, J.; *J. Chromatogr. A* **733** (1996) 235
- [20] Thier, H.-P.; Frehse, H.: *Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York, 1986
- [21] Gruzdeyev, G.S.; Zinchenko, V.A.; Kalinin, V.A.; Slotsov, R.I.: *The Chemical Protection of Plants*, MIR Publishers, Moskau, 1983
- [22] Industrieverband Agrar e.V., *Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln*, 2. neubearbeitete Auflage, BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, 1990
- [23] Brown, S.K.; Ames, R.C.; Mengle, D.C.; *Archives of Environmental Health* **44** (No 1) (1989) 34
- [24] The Pennsylvania State University – Pesticide Education, Kerry Richards, *Ethyl-Parathion Pase Out*, Online im Internet, URL: <http://www.pested.psu.edu/infocenter/44.pdf> [Stand: 2003-08-25]
- [25] The Cornell University -The Pesticide Management Education Program, *parathion (ethyl) Notice of Use Cancellations 8/01*, New York 2002, Online im Internet, URL: http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/mevinphos-propargite/parathion/parathion_cancel_801.html [Stand 2003-08-25]
- [26] Römpf Chemie Lexikon – 9. Auflage auf CD-ROM, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York, 1995
- [27] Industrieverband Agrar e.V.; *Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln*, 3. Aufl.; BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, Wien, Zürich, 2000
- [28] Worthing, C.R.; Hance, R.J. (Hrsg.); *The Pesticide Manual – A World Compendium*, 9. Auflage, British Crop Protection Council, Farnham (UK), 1991
- [29] World Health Organisation (WHO); *Indoor Air Quality – Organic Pollutants*, EURO Reports and Studies No. 111, Kopenhagen, 1998
- [30] DIN ISO 16000-6; *Innenraumlufiverunreinigungen Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluf und in Prüfkammern*, Beuth, Berlin, 2002
- [31] Fishbein, L.; Zielinski, W.I. jr.; *Chromatographia* **2** (1969) 38
- [32] TU Dresden: *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990
- [33] Sparacino, C.M.; Hines, J.W.; *J. Chromatogr. Sci.* **14** (1976) 549
- [34] Krause, R.T.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **63** (1980) 1114
- [35] Krause, R.T.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **68** (1985) 726
- [36] Krause, R.T.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **68** (1985) 734
- [37] McGarvey, B.D.; *J. Chromatogr.* **481** (1989) 445
- [38] Sabala, A.; Portillo, J.; Broto Puig, F.; Comellas, L.; *J. Chromatogr. A* **778** (1997) 103
- [39] Krause, R.T.; *J. Chromatogr.* **255** (1983) 497
- [40] Takino, M.: *Routine Analysis of Trace Level Carbamate Pesticides in Food Using LC/MSD*, Firmenschrift Agilent Technologies Inc. , USA 2001
- [41] Meng, C.-K.: *Analyzing Pheny Ureas and Carbamate Pesticides Using ESI-, APPI-, and APCI-LC/MSD*, Firmenschrift Agilent Technologies Inc., USA 2002
- [42] Nunes, G.S.; Barcelo, D.; *Trends in Analytical Chemistry* **18** No.2 (1999) 99
- [43] McGarvey, B.D.; *J. Chromatogr.* **642** (1993) 89

- [44] Richardson, G.M.; Quadri, S.U.; J. Agric. Food Chem. **35** (1987) 877
- [45] Ripley, B.D.; Chau, A.S.Y.; in Han A.S.Y. und Afghan, B.K (Herausgeber): *Analysis of Pesticides in Water*, Vol II, CRC Press, Boca, USA 1982
- [46] Cochrane, W.P.; J. Chromatogr. Sci. **17** (1979) 124
- [47] Stan, H.-J.; Klaffenbach, P.; Fresenius J. Anal. Chem. **339** (1991)151
- [48] Okumura, T.; Immamura, I.; Nishikawa, Y.; Analyst **120** (1995) 2675
- [49] Wigfield, Y.Y.; Grant, R.; Snider, N.; J. Chromatogr. A **657** (1993) 219
- [50] Müller, H.-M.; Stan, H.-J.; J. High Resolution Chromatogr. **13** (1990) 759
- [51] Vincze, A.; Yinon, J.; Rapid Communications in Mass Spectrometry **10** (1996) 1638
- [52] Rood, D.; Stremple, P.; Vickers, A.K.; *Comparison of conventional, temperature and pressure programmed splitless injectors for the analysis of high molecular weight and thermally unstable compounds*, Firmenschrift J&W Scientific Inc., Folsom USA (Datum unbekannt)
- [53] Dagan, S.; Amirav, A.; J. Am. Soc. Mass Spectrom. **7** (1996) 737
- [54] S 25 DFG Pestizid Kommission: *Handbuch der Pestizidrückstandsanalytik*, VCH, Weinheim, 10. Lieferung
- [55] Brauckhoff, S.; Thier, H.-P.; Z. Lebensm. Unters. Forsch. **184** (1987) 91
- [56] Argauer, R.J.; Eller, K.I.; Ibrahim, M.A.; Brown, R.T.; J. Agric. Food Chem. **43** (1995) 2774
- [57] Clavijo, M.P.; Medina, M.P.; Asensio, J.S.; Bernal, J.B.; J. Chromatogr. A **740** (1996) 46
- [58] Camman, Karl (Hrsg.); *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2001
- [59] Bushway, R.J.; Savage, S.A.; Ferguson, B.S.; Food Chem. **35** (1990) 51
- [60] Lopez-Avila, V.; Charan, C.; Van Emon, J.; in: R.C. Beier and L.H. Stanker (Editors), *Immunoassays for Residue Analysis*, Food Safety, ACS Symposium Series, Vol. **621** (1995) 438
- [61] Everett, W.R.; Rechnitz, G.A.; Analytical Letters **32**(1) (1999) 1
- [62] Klaus Riedel (Hrsg.); *Biosensoren für die Umweltkontrolle*; Oldenbourg-Industrieverlag, München, 2002, Seite 185-177
- [63] Vasta, J.E.; Kvartek, E.J.; Am Ind. Hyg. Assoc. J. **46** (1985) 230
- [64] Sansui, A.; Millet, M.; Wortham, H., Mirabel, P.; Analisis **25** (1997) 302
- [65] Kennedy, E.R.; Lin, J.-J.; Reynolds, J.M.; Perkins, J.B.; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **58** (1997) 765
- [66] Kennedy, E.R.; Abell, M.T.; Reynolds, J.; Wickmann, D.; Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **55** (1994) 1172
- [67] Hansen, D.; Volland, G.; Krause, G.; Zöltzer, D.; *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, Springer VDI Verlag, **61** Nr. 1/2 (2001) 13
- [68] U.S. Environmental Protection Agency; *TO-4A Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air using High Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed by Gas Chromatography / Multi-Detector (GC/MD)*, Cincinnati, Ohio, USA, Januar 1997
- [69] U.S. Environmental Protection Agency; *TO-10A Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air using Low Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed by Gas Chromatography / Multi-Detector (GC/MD)*, Cincinnati, Ohio, USA, Januar 1997
- [70] Whitmore R.W.; Immermann, F.W.; Camann, D.E.; Bond, A.E.; Lewis, R.G.; Schaum, J.L.; Arch. Environ. Contam. Toxicol. **26** (1994) 47

- [71] Verein Deutscher Ingenieure VDI, Herausgebermitteilungen, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, Springer VDI Verlag, **61** Nr. 1/2 (2001) 25
- [72] Grob, K.; *Analytical Chemistry* **66** (1994) 1009
- [73] Jannssen, Hans-Gerd: *Sample Introduction in Capillary Gas Chromatographie*, Firmenschrift, ATAS international B.V., Veldhoven (Niederlande), 2001
- [74] Technical Guide: *Operating Hints for using split/splitless Injectors*, Firmenschrift Lit.Cat. #59880A, Restek Corboration, Bellefonte (PA, USA), 2002
- [75] Technical Guide: *A Guide to Direct and On-column Flash Vaporization Injecton*, Firmenschrift Lit.Cat. #59882A, Restek Corporation, Bellefonte (PA, USA), 2002
- [76] Grob, K.; *Einspritztechniken in der Kapillargaschromatographie, Kapitel D Einspritzung mit programmierter Temperatur*, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1995
- [77] Engewald, W.; Teske, J.; Efer, J.; *Journal of Chromatography A* **856** (1999) 259
- [78] Mol, H.G.J.; Janssen H.-G.M.; Cramers, C.A.; Vreuls, J.J.; Brinkmann, U.A.Th.; *Journal of Chromatography A* **703** (1995) 277
- [79] Boselli, E.; Grolimund, B; Grob, K.; *Journal of High Resolution Chromatography* **21** (1998) 355
- [80] Munari, F.; Colombo, P.A.; Magni, P.; Zilioli, G.; Trestianu, S.; Grob, K.; *Proceedings of the sixteenth International Symposium of Capillary Chromatography*, Hüthig Verlag, Heidelberg, (1994) 1212
- [81] Venema, A.; Jelink, J.T.; *Proceedings of the sixteenth International Symposium of Capillary Chromatography*, Hüthig Verlag, Heidelberg, (1994) 1035
- [82] Wilson B.; Nixon, D.; Klee, M.; *Large Volume Injection for Gas Chromatography Using COC-SVE*, Firmenschrift, Agilent Technologies Inc., Application Note, Publikation 5965-7923E, 1997
- [83] David, F.; Klee, M.; Sandra P.; *Large Volume Cool On-Column Injection using the Agilent Solvent Vapour Exit Kit*, Firmenschrift, Agilent Technologies Inc., Application Note, Publikation 5965-7925E, 1997
- [84] Grob, K.; *On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography*, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987
- [85] Engewald, W.; Teske, J.; Efer, J.; *Journal of Chromatography A* **842** (1999) 143
- [86] Wylie, P.L.; *Trace Level Pesticide Analysis by GC/MS using Large-Volume Injection*, Firmenschrift, Agilent Technologies Inc., Application Note, Publikation 5966-1214E, 1997
- [87] Mol, H.G.J.; Hendriks, P.J.M.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.A.; Brinkmann, U.A.Th.; *Journal of High Resolution Chromatography* **18** (1995) 124
- [88] Bosbomm, J.C.; Janssen, H.-G.; Mol, H.G.J.; Cramers, C.A.; *Journal of Chromatography A* **724** (1996) 384
- [89] Sasano, R.; Hiramatsu, Y.; Kurano, M.; Furuno, M.; Nicholas, D.; Firmenschrift, ATAS international B.V., Veldhoven (Niederlande), 2001
- [90] Hoffmann, A.; Bremer, R.; *Design, Performance and Applicability of a Multi-Functional Thermodesorption System for Trace Analysis in Capillary GC*; Firmenschrift 1/1994, Gerstel GmbH, Mülheim a.d.R.; 1994
- [91] *Achieving Lower Detection Limits with Large Volume Injections and Thermal Desorption*; Firmenschrift; Application Note DY001; Alltech Associates Inc., Deerfield IL, 1998
- [92] Brown, J.; Shirey, B.; *A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications*; Firmenschrift, Suppelco, Bellefonte (PA, USA), 2002
- [93] Lewis, A.C.; Bartle, K.D.; McQuaid, J.B.; Philling, M.J.; Seakins, P.W.; Ridgeon, P.; *Journal of High Resolution Chromatography* **19** (1996) 686

- [94] EURACHEM / CITAC Guide 2; *QA Best Practice for research and Development and Non-Routine Analysis*; First Edition, Working Draft 5.0; CGC (Teddington) Ltd., 1997
- [95] VDI Richtlinie 3490; *Messen von Gasen – Prüfgase*; Blatt 1 –16, Beuth Verlag, Berlin, 1980 - 1992
- [96] VDI Richtlinie 2100; *Messen gasförmiger Verbindungen in der Außenluft, Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen*; Blatt 4, Beuth Verlag, Berlin, 2003
- [97] Lippke, K.; *Validierung von Probenahmeverfahren zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Luft*, Diplomarbeit, Fachhochschule Niederrhein, Krefeld, 1993
- [98] Riegner, K.; Schmitz, J.R.; *Erzeugung einer Testatmosphäre und Abscheidung gasförmiger und partikelgebundener Pflanzenschutzmittelrückstände aus Luft auf Tenax[®]-Sammelröhrchen*, Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer **47** (1994) 161
- [99] Figge, K.; Rabel, W.; Wiek, A.; *Fresenius Zeitung der Analytischen Chemie* **327** (1987) 581
- [100] Comes P.; Gonzales-Flesca, N.; Ménard, T.; Grimalt, J.O.; *Analytical Chemistry* **65** (1993) 1048
- [101] Comes P.; Gonzales-Flesca, N.; Bader, F.; Grimalt, J.O.; *Journal of Chromatography A* **723** (1996) 293
- [102] Comes P.; Gonzales-Flesca, N.; Grimalt, J.O.; *Journal of Chromatography A* **816** (1998) 195
- [103] Comes P.; Gonzales-Flesca, N.; Grimalt, J.O.; *Journal of Chromatography A* **823** (1998) 171
- [104] Jonas, L.A.; Svirely, W.J.; *Journal of Catalysis* **24** (1972) 446
- [105] Wood, G.O.; Moyer, E.S.; *Journal of American Indoor Hygiene Association* **50** (1989) 400
- [106] Harper, M.; *Annals of Occupational Hygiene* **37** (1993) 65
- [107] Engewald, W.; Dettmer, K.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **373** (2002) 490
- [108] Schoene, K.; Koenig, A.; Steinhanses, J.; *Journal of Chromatography* **514** (1990) 279
- [109] Schoene, K.; *Fresenius Zeitung für Analytische Chemie* **336** (1990) 114
- [110] Schoene, K.; Steinhanses, J.; Koenig, A.; *Journal of Chromatography* **445** (1988) 67
- [111] Harper, M.; *Journal of Chromatography A* **885** (2000) 129
- [112] Bertoni, G.; Bruner, F.; Liberti, A.; Perrino, C.; *Journal of Chromatography* **203** (1981) 263
- [113] Mastrogiacomo, A.R.; Pierini, E.; Sampaolo, L.; *Chromatographia* **41** (1995) 599
- [114] Peters, R.J.B.; Bakkeren, H.A.; *The Analyst* **119** (1994) 71
- [115] Harper, M.; *Critical tests of volatile organic sampling methods – high temperature, high humidities and low concentrations*; Proceedings of the international conference of volatile organic compound in the environment; Leslie, G.; Perry R. (Hrsg.), Lonsdale Press Ltd, London, 1993
- [116] Dow Corning Cooperation, Produktmerkblatt EUR 51-247-03, Dow Corning Europe S.A., Brüssel, Sept. 1977
- [117] Baltussen, E.; Janssen, H.-G.; Sandra, P.; Cramers, C.; *Journal of High Resolution Chromatography*, **20** (1997) 385
- [118] Baltussen, E.; David, F.; Sandra, P.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.; *Journal of High Resolution Chromatography*, **21** (1998) 332
- [119] Baltussen, E.; den Boer, A.; Sandra, P.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.; *Chromatographia* **49** (1999) 520
- [120] Tienpont, B.; David, F.; Sandra, P.; Vanwalleghem, F.; *Journal of Microcolumn Separation*. **12** (2000) 194

- [121] Ortner, E.K.; Rohwer, E.R.; *Journal of High Resolution Chromatography*, **19** (1996) 339
- [122] Burger, B.V.; Munro, Z.M.; *Journal of Chromatography*, **370** (1986) 449
- [123] Bicchi, C.; D'Amato, A.; David, F.; Sandra, P.; *Journal of Flavor and Fragrance*, **2** (1987) 49
- [124] Bicchi, C.; D'Amato, A.; David, F.; Sandra, P.; *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communication*, **12** (1989) 317
- [125] Bicchi, C.; D'Amato, A.; David, F.; Sandra, P.; *Journal of Flavor and Fragrance*, **3** (1988) 143
- [126] Burger, B.V.; Neil, Q.E.; Petersen, G.B.; *Journal of High Resolution Chromatography*, **14** (1991) 718
- [127] Roeraade, J.; Blomberg, S.; *Journal of High Resolution Chromatography*, **12** (1989) 139
- [128] Burger, B.V.; Le Ronix, M.; Munro, Z.M.; Wilken, M.E.; *Journal of Chromatography*, **552** (1991) 137
- [129] Skoog, D.A.; Leary, J.J.; *Instrumentelle Analytik; Grundlagen – Geräte – Anwendungen*, 4. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, 1996
- [130] *Agilent 6890 Series Gas Chromatograph, Operating Manual, Volume 3, Detectors*; 1st edition, Part No. G1530-90460, Agilent Technologies, Inc., 2850 Centerville Road, Wilmington, DE 19808-1610, USA, January 2002
- [131] Patterson, P.L.; DET Report No. 33, *Firmenschrift*, DETector Engineering & Technology, Inc., 486 North Wiget Lane, Walnut Creek, CA, 94598-2408, USA, November 1998
- [132] *Agilent 6890 Series Gas Chromatograph, Important Information about Your NPD Bead!*; Firmenschrift, Part No. G5968-2231E, Agilent Technologies, Inc., 2850 Centerville Road, Wilmington, DE 19808-1610, USA, April 2000
- [133] Patterson, P.L.; DET Technical Report, *The HP 6890 NPD – A Critique*, Firmenschrift, DETector Engineering & Technology, Inc., 486 North Wiget Lane, Walnut Creek, CA, 94598-2408, USA, February 1998
- [134] US Environmental Protection Agency, Method 507, *The Determination of Nitrogen- and Phosphorus-Containing Pesticides in Water by Gaschromatography with a Nitrogen-Phosphorus-Detector*, Revision 2.0-EPA EMSL-Ci, 1989
- [135] Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G.; *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*; 1. Aufl., Kapitel 1.6, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992
- [136] EPI Suite[®] U.S. Environmental Protection Agency, 2000, Freeware, Download: <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedl.htm>, 19.01.2003
- [137] Riegner, K.; *Methode zur Bestimmung von Parathion-Ethyl in Luft*, BAYER AG, Institut für Produktinformation und Rückstandsanalytik, Firmenschrift RA-251/93, Methode 00323, Monheim, 1993
- [138] Riegner, K.; *Methode zur Bestimmung von Fenthion in Luft*, BAYER AG, Institut für Produktinformation und Rückstandsanalytik, Firmenschrift RA-257/94, Methode 00351, Monheim, 1994
- [139] DIN 32625; *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, Beuth, Berlin, 1994
- [140] DIN 38402, *Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und linearen Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen*, Beuth, Berlin, 1986
- [141] Kromidas, S.; *Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999
- [142] Baltussen, E.; Janssen, H.-G.; Sandra, P.; Cramers, C.; *J. High Resol. Chromatogr.* **20** (1997) 385
- [143] Lövkvist, P.; Jönsson, J.A.; *Anal. Chem.* **59** (1987) 818

- [144] *The Sadtler standard gas chromatography retention index library*, Sadtler, Research Laboratories, Div. of BioRad Laboratories, Philadelphia, Pa, 1985
- [145] Millen, W.; Hawkes, S.; *J. of Chromatogr. Science* **15** (1977) 148
- [146] Knox, J.H.; *J. Chem. Soc.* (1961) 433
- [147] Guichon, G.: *Anal. Chem.* **52** (1980) 2002-2008
- [148] Schwedt, G.: *Chromatographische Trennmethoden*, Georg Thieme Verlag, 1974
- [149] Fuller, E.N.; Schettler, P.D.; Giddings, J.C., *Ind. Eng. Chem.* **58** (15) (1966) 19
- [150] Schwedt, G.: *Chromatographische Trennmethoden*, Georg-Thieme-Verlag, 1979
- [151] Stanjiewski, J.; Rijks, J.A.; *J. Chromatogr.* **623** (1992) 105-113
- [152] Atkins, P.W. *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990, S. 149
- [153] Althaus, E.; Jakubith, M.; *Memofix - Chemistry and Chemical Engineering*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993
- [154] de Koning, J.A.; Blokker, P.; Jüngel, P.; Alkema, G.; Brinkmann, U.A.Th.; *Chromatographia*, **56** (2002) 185

Danksagung

Danken möchte ich...

... Herrn Prof. Dr. Karl Cammann für die interessante Themenstellung und die mir gebotenen sehr guten Arbeitsbedingungen.

... Herrn Prof. Dr. Jan Andersson für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit.

... Herrn Dr. Wolfgang Kleiböhmer für die vielen Anregungen und intensiven Diskussionen.

... allen Mitarbeitern des Instituts für Chemo- und Biosensorik, insbesondere meinen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Chromatographie und Sonderanalytik, die mir während der Laborzeit mit Witz und Spaß zur Seite standen und die einmalige Arbeitsatmosphäre des ICB gestaltet haben.

... den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Jan Andersson und Prof. Dr. Uwe Karst für unzählige kleine und große Hilfestellungen.

... Benedikte Robertz für ihre sehr gute Arbeit während ihrer AC-F Arbeitskreisaufgabe.

... besonders Dr. Sabine Kipp, Dr. Stefan Bobinger und Guido Deussing für die gewissenhafte Korrektur meiner Arbeit, die kritische Auseinandersetzung mit dieser und darüber hinaus für ihr unermüdliches Antreiben.

... meinen Kolleginnen und Kollegen sowie der Geschäftsführung der GERSTEL GmbH & Co. KG für Motivierung, Rat und Unterstützung während des Zusammenschreibens.

... allen Freunden.

... besonders meinen Eltern für ihre liebevolle Unterstützung.