

**Entwicklung einer Feldmethode zur Untersuchung
von durch Störfälle verursachten Kontaminationen
von Wasser auf der Grundlage der
Ionenmobilitätsspektrometrie**

**Dem Fachbereich Chemie
der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegte
Dissertation**

**von Gudrun Walendzik
Hemer, November 2003**

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Dortmund, unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. D. Klockow durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. D. Klockow, für die interessante Themenstellung, sein wissenschaftliches Interesse, die stets wohlwollende Förderung und nicht zuletzt für seine Ermutigung, den Weg zu Ende zu gehen.

Bei Herrn Professor Dr. D. Klockow und Herrn Professor Dr. K. Niemax bedanke ich mich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes am ISAS und die Möglichkeit, als externe Doktorandin die gesamte Infrastruktur des Institutes nutzen zu können.

Herrn Professor Dr. Spittler danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. J. I. Baumbach danke ich für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft während meiner Betreuung und die großzügige Unterstützung in wissenschaftlichen und organisatorischen Fragen.

Herrn Dr. J. Nolte danke ich für die wertvollen Diskussionen zu Themen der Festphasenmikroextraktion.

Bei meinen Kollegen Frau Dr. S. Sielemann und Herrn H. Schmidt bedanke ich mich für die wissenschaftlichen Diskussionen, für ihre Bereitschaft, Kritik zu üben und kompromißlos für den anderen einzustehen, die diese Zeit für mich unvergeßlich gemacht haben.

Der feinmechanischen Werkstatt und der elektronischen Werkstatt des ISAS danke ich für die besondere Unterstützung beim Bau der Festphasenmikroextraktions-Thermodesorptionseinheit und Frau S. Güssgen für ihre stetige kollegiale Unterstützung im Verlauf der Arbeit.

Ich bedanke mich bei der Geschäftsführung und den Mitarbeitern des Institutes für Entsorgung und Umwelttechnik gGmbH (IFEU) für die positive Begleitung meines Dissertationsvorhabens und die Überlassung von Grundwasserproben aus einem Tetrachlorethen-Schadensfall. Weiterhin bedanke ich mich für Möglichkeit der Durchführung gas-chromatographischer Analysen im Laboratorium des IFEU.

Ich danke den Mitarbeitern des Umweltdezernates der Stadt Duisburg für die Möglichkeit der Beprobung von Grundwasserpegeln auf einem ehemaligen Gaswerkstandort und die konstruktive Begleitung der Probenahme am Standort.

Meiner Familie danke ich für den persönlichen Beistand und die aufopfernde Unterstützung während dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung	1
1.1.	Das Schutzgut Wasser und seine Gefährdung	1
1.2.	Analytische Überwachung von Grund- und Oberflächenwasser	3
1.3.	Gründe für die Erarbeitung einer neuen Methode zur Untersuchung kontaminierter Wässer	5
2.	Experimentelle Grundlagen	8
2.1.	Ionenmobilitätsspektrometrie	8
2.1.1.	Das Prinzip der Ionenmobilitätsspektrometrie	9
2.1.2.	Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers	10
2.1.3.	Ionisierungsmethoden	12
2.2.	Festphasenmikroextraktion	16
2.2.1.	Prinzip der Festphasenmikroextraktion	17
2.2.2.	Headspace-Festphasenmikroextraktion	18
2.2.2.1.	Thermodynamik der Headspace-Festphasenmikroextraktion ..	19
2.2.2.2.	Kinetik der Headspace-Festphasenmikroextraktion	22
2.2.3.	Die Headspace-Festphasenmikroextraktion als Probenvorbereitungsmethode für die Ionenmobilitätsspektrometrie	25
2.3.	Gas-Chromatographische Vortrennung	26
3.	Material und Methode	30
3.1.	Experimenteller Aufbau	30
3.1.1.	UV-Ionenmobilitätsspektrometer	30
3.1.2.	Festphasenmikroextraktionseinheit	31
3.1.3.	Thermodesorptionseinheit	33
3.1.4.	Kopplung der Thermodesorptionseinheit mit einem UV-Ionenmobilitätsspektrometer	34
3.1.5.	Zuschaltung einer Multi-Kapillarsäule	35
3.2.	Kalibrierung, Probenahme und Probenvorbereitung	36
3.2.1.	Chemikalien	36
3.2.2.	Erzeugung der Testgase	37
3.2.3.	Herstellung der wäßrigen Kalibrierstandardlösungen	38
3.2.4.	Grundwasserprobenahme im Feld	38
3.3.	Durchführung der Experimente	39
3.3.1.	Qualitative Erfassung gasförmiger Substanzen mittels direkter Einleitung in das UV-Ionenmobilitätsspektrometer	39
3.3.2.	Experimentelle Parameter für die Kopplung der Thermodesorptionseinheit mit einem UV-Ionenmobilitätsspektrometer	40
3.3.3.	Experimentelle Parameter der entwickelten Feldmethode zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen aus wäßriger Matrix	40
3.3.3.1.	Bedingungen der Festphasenmikroextraktion	40
3.3.3.2.	Probenaufgabe und Messung im UV-Ionenmobilitätsspektrometer	43
3.3.3.3.	Durchführung der Kalibrierung	45
3.3.4.	Anwendung der entwickelten Feldmethode zur Untersuchung organischer Grundwasserkontaminationen	46

3.3.4.1.	Grundwasser aus einem Tetrachlorethen-Störfall am Standort eines metallbearbeitenden Betriebes	46
3.3.4.2.	Grundwasser aus einem ehemaligen Gaswerksstandort.....	47
3.3.4.3.	Einsatz einer Multi-Kapillarsäule zur Vortrennung von Substanzgemischen.....	48
3.3.4.4.	Vergleichende Quantifizierung der Grundwasserkontaminationen mit genormten Analysemethoden	48
3.4.	Datenerfassung und -verarbeitung	50
4.	Ergebnisse und Diskussion	52
4.1.	Optimierung des Versuchsaufbaus	52
4.2.	Direkte Detektion gasförmiger organischer Verbindungen	54
4.3.	Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen aus wäßriger Matrix mit Hilfe der entwickelten Feldmethode	66
4.3.1.	Qualitative Untersuchungen	66
4.3.1.1.	Ionenmobilitätsspektren	66
4.3.1.2.	Vergleich der Ionenmobilitätsspektren nach Headspace-SPME mit den Ionenmobilitätsspektren bei direkter Einleitung	68
4.3.2.	Kalibrierung	76
4.3.2.1.	Kalibrationsfunktionen und Reproduzierbarkeit.....	76
4.3.2.2.	Einfluß von Veränderungen der Wassermatrix auf die Quantifizierung.....	89
4.3.3.	Untersuchung von Grundwasserproben.....	92
4.3.3.1.	Grundwasser aus einem Tetrachlorethen-Störfall am Standort eines metallbearbeitenden Betriebes	92
4.3.3.2.	Grundwasser aus einem ehemaligen Gaswerksstandort.....	96
4.3.3.3.	Vergleichsuntersuchungen der Grundwasserproben mit genormten Analysemethoden	100
5.	Zusammenfassung.....	104
6.	Ausblick.....	108
7.	Literatur.....	110
8.	Abkürzungsverzeichnis	120

1. Einleitung

1.1. Das Schutzgut Wasser und seine Gefährdung

Die Nachfrage nach Wasser in ausreichender Menge und angemessener Qualität steigt permanent in allen Nutzungsbereichen. Eine gute Wasserqualität ist in erster Linie wichtig für eine gesicherte Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser und damit eine Leistung der Daseinsvorsorge.

Natürliche Gegebenheiten oder anthropogene Tätigkeiten können Abwasserlasten verursachen, die sich schädlich auf die aquatische Umwelt auswirken. Allein im Bundesland Nordrhein-Westfalen (NRW) wurden im Jahre 2000 rund 150000 Anlagen, in welchen mit wassergefährdenden Stoffen umgegangen wird, vom Gesetzgeber erfaßt. Das Gesamtfassungsvermögen dieser Anlagen entsprach 13,5 Millionen Kubikmetern wassergefährdender Substanzen ¹. Viele Verunreinigungen werden direkt über reguläre Einleitungen von befrachtetem Brauchwasser verursacht. Häufig werden das Grundwasser oder die Oberflächengewässer jedoch durch unkontrollierte Einleitungen, sog. Störfälle, kontaminiert. Trotz umfassender gesetzlicher Regularien und einer intensiven behördlichen Überwachung ereigneten sich im Jahre 2000 allein in NRW 172 registrierte Unfälle beim Transport oder Gebrauch von wassergefährdenden Stoffen, davon 68 % mit organischen Lösungsmitteln ². Neben den genannten Schadstoffeinleitungen spielen im Bereich der flüchtigen organischen Substanzen luftgetragene Substanzen als potentielle Wasserkontaminanten eine Rolle ³.

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Gefährdung des Schutzgutes Wasser ist es somit das wichtigste Ziel der im Jahre 2000 in Kraft getretenen europäischen Wasserrahmenrichtlinie ⁴, die Wasserressourcen und Gewässer in qualitativer und quantitativer Hinsicht zu schützen. Für den Bereich der chemischen Anforderungen und Qualitätsziele sind in der Richtlinie Festlegungen getroffen worden. Diese beinhalten in Artikel 17 der Rahmenrichtlinien die Benennung sogenannter prioritärer Stoffe, deren Konzentration zur Gewährleistung eines „guten ökologischen und chemischen Zustandes“ überwacht werden muß. Das übergeordnete Ziel der Richtlinie besteht darin, die Eliminierung dieser sogenannten prioritären Stoffe aus dem Wasserkreislauf zu erreichen.

Die Oberflächengewässer und der Grundwasserkörper sind prinzipiell erneuerbare natürliche Ressourcen. Werden die wassergefährdenden Stoffe jedoch im Boden weder chemisch noch biologisch abgebaut, so können sie das Grundwasser, in welches sie durch Versickerung gelangen, nachhaltig kontaminieren und auf diese Weise eine potentielle Gefährdung, z. B. für die Trinkwasserversorgung, darstellen. Auf Grund des natürlichen zeitlichen Verzögerungseffektes bei der Bildung und der Erneuerung von Grundwasserressourcen sind bereits zum gegenwärtigen Zeitpunkt in den industrialisierten Ländern umfangreiche Schutzmaßnahmen notwendig, um auch weiterhin einen guten Zustand des Grundwassers und damit allgemein einen guten Gewässerzustand zu gewährleisten.

Tabelle 1: Substanzdaten und Wassergefährdungsklassen der in dieser Arbeit zur Untersuchung ausgewählten Substanzen⁵

Substanz	CAS-Nummer	Summenformel	Molmasse/g	Siedepunkt/°C	Dampfdruck (20°C)/mbar	IP**/eV	Löslichkeit in H ₂ O (20 °C)/mg/L	WGK***
Benzol	71-43-2	C ₆ H ₆	78,11	80,2	99,7	9,28	1800	3
Toluol	108-88-3	C ₇ H ₈	92,14	110,6	27,8	8,83	470	2
o-Xylol	95-47-6	C ₈ H ₁₀	106,17	144,5	6,7	8,6	200	2
Ethylbenzol	100-41-4	C ₈ H ₁₀	106,17	136,2	9,3	8,77	140	2
Styrol	100-42-5	C ₈ H ₈	104,15	145,3	6,24	8,41	320	2
Naphthalin	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,19	218	0,04	8,14	300	2
Phenol	108-95-2	C ₆ H ₅ OH	94,11	181,7	0,2	8,49	82000	2
Chlorbenzol	10890-7	C ₆ H ₅ Cl	112,56	132,2	11,7	9,07	490	2
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	180,5	1,3	9,06	150	2
1,3-Dichlorbenzol	541-73-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	173,5	2,2	9,10	111	2
1,4-Dichlorbenzol	106-46-7	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01	174,5	1,7	8,92	49	2
1,2,3-Trichlorbenzol	87-61-6	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	218	0,09*	9,20	16	3
1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	213,5	0,26	9,04	30	3
1,3,5-Trichlorbenzol	108-70-3	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	208	0,20*	9,30	6	3
Cis-1,2-Dichlorethen	156-59-2	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,94	60,3	240	9,80	3500*	2
Trichlorethen	79-01-6	C ₂ HCl ₃	131,29	87,0	77,1	9,46	400	3
Tetrachlorethen	127-18-4	C ₂ Cl ₄	165,83	121,2	18,9	9,33	160	3

* Angabe für 25 °C

** Ionisierungsenergie

*** Wassergefährdungsklasse

Immer stärker wird es daher notwendig, Analysen der Auswirkungen menschlicher Tätigkeit auf die Qualität des Wassers zu erstellen. Eine wichtige Voraussetzung zum

Erreichen dieses Zieles ist eine umfassende und regelmäßige analytische Überwachung der Wasserverunreinigungen, insbesondere nach Störfällen.

Die stoffspezifische Wassergefährdung wird von der Toxizität, der Persistenz und dem Verteilungsverhalten von Stoffen in der aquatischen Umwelt bestimmt. Die sogenannten Wassergefährdungsklassen (WGK) unterteilen Stoffe in vier Gruppen (WGK 0 - 3), entsprechend der Stärke ihrer nachhaltigen, schädlichen Wirkung auf die physikalische, biologische und chemische Wasserqualität ⁶.

Die Tabelle 1 (s. S. 2) gibt eine Übersicht über ausgewählte physikalische Eigenschaften und über das Wassergefährdungspotential der für die vorliegende Arbeit selektierten Substanzen.

In ca. 60 % Prozent der Unfälle mit derartigen wassergefährdenden Stoffen müssen im Anschluß an die Sofortmaßnahmen zur Schadensbegrenzung Folgemaßnahmen zur Sanierung des kontaminierten Grundwassers eingeleitet werden ². Eine Bestimmung der Konzentration der eingedrungenen Kontaminanten ist sowohl zur Schadensfeststellung, als auch zur Kontrolle der Wirksamkeit der im Einzelfall ausgewählten Sanierungsmaßnahmen unerlässlich. Dies erfordert vor allem schnelle, aber gleichzeitig auch sichere und für den jeweiligen Anwendungsfall ausreichend nachweisstarke Analysenverfahren. Vor dem Hintergrund dieser Anforderungen soll im nachfolgenden Abschnitt zunächst auf chemisch-physikalische Analysenverfahren eingegangen werden, die derzeit für die analytische Begleitung von Schadensfällen oder Altlastensanierungen bei organischen Kontaminationen in Grund- und Oberflächenwasser einsetzbar sind.

1.2. Analytische Überwachung von Grund- und Oberflächenwasser

Für die Analyse organischer Verunreinigungen im Rahmen der Überwachung von Grund- und Oberflächenwasser wurden innerhalb der letzten Jahre zunehmend komplexe analytische Systeme eingesetzt.

Besonders etabliert in der Analyse leicht- bis mittelflüchtiger Wasserinhaltsstoffe ist die Gas-Chromatographie, kombiniert mit unterschiedlichen Detektionssystemen ⁷. Die am häufigsten eingesetzten Detektoren sind der Elektroneneinfangdetektor (ECD), der Flammenionisationsdetektor (FID) und der Photoionisationsdetektor (PID) ⁷. Die Kombination der Gas-Chromatographie mit der Massenspektrometrie

(GC/MS) ist eine der am häufigsten genutzten Methoden zur Analyse komplexer Gemische mit der Möglichkeit, Einzelsubstanzen zu identifizieren. Für die Feldanalytik mittels Gas-Chromatographie wurde eine große Anzahl von Spezialgeräten entwickelt^{8,9}, darunter die GC/MS Kombination¹⁰.

Für schwerflüchtige Stoffe wird oftmals die Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (HPLC) in Verbindung mit optischen Detektionsmethoden oder Massenspektrometrie eingesetzt¹¹. Im Bereich der fluoreszenzfähigen Moleküle kommen laser- bzw. faseroptische Verfahren zum Einsatz.¹²

Die seit einigen Jahren im Bereich der Pflanzenschutzmittel- und Kampfstoffanalytik eingesetzten Enzymhemmungstests oder Immunoassays¹³⁻¹⁶ spielen für die Vor-Ort-Analytik von Schadstoffen aus dem Störfall- und Altlastenbereich bisher nur eine untergeordnete Rolle.

Den aufgeführten spezifischen und nachweisstarken Verfahren, welche i. d. R. mit einem hohen gerätetechnischen Aufwand verbunden sind, stehen Methoden gegenüber, bei denen die organischen Schadstoffe mit Hilfe unspezifischer Detektionssysteme als Summensignal detektiert werden¹⁷, z. B. anhand der Leitfähigkeit nach Überführung der organischen Analyten in organische oder anorganische Säuren mittels UV-Licht¹⁸ oder mittels Ultraschall¹⁹. Ein potentieller Nachteil von Methoden, die mit einem Summensignal arbeiten, ist die Tatsache, daß Matrixkomponenten ebenfalls detektiert werden können und somit das Analyseergebnis verfälschende Interferenzen zum Analytsignal auftreten können. Derartige Analysemethoden bedürfen einer zeitaufwendigen vorbereitenden Matrixcharakterisierung, wenn die Analyseergebnisse genügend aussagekräftig sein sollen.

Bei behördlich überwachten Grundwassersanierungen werden entsprechend den gesetzlichen Vorschriften zumeist Proben genommen und im Labor gemäß genormter Methoden i. d. R. nach den Deutschen Einheitsverfahren (DEV) zur Wasseruntersuchung²⁰ oftmals unter hohem zeit-, personal- und gerätetechnischem Aufwand analysiert. Neben der eigentlichen Bestimmung kommt dabei den Probenvorbereitungstechniken oft ein gleichermaßen großer Kostenfaktor zu, da sie zeitlich und apparativ ebenfalls aufwendig und im allgemeinen mit einem hohen Verbrauch an Lösungsmitteln verbunden sind.

1.3. Gründe für die Erarbeitung einer neuen Methode zur Untersuchung kontaminierter Wässer

Bisher stehen für Untersuchungen des Grundwassers auf organische Kontaminationen, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, hauptsächlich aufwendige Verfahren mit klassischer Probenahme und anschließender zeitintensiver Laboranalyse zur Verfügung.

Spezifische feldtaugliche Methoden wie z. B. mobile GC/MS Geräte^{10, 21} sind ebenfalls mit hohem apparativen Aufwand und somit hohen Kosten verbunden.

Dies führt dazu, daß unter dem zunehmenden wirtschaftlichen Druck z. B. bei Sanierungsverfahren oder Altlastenerkundungen nicht mehr die Anzahl von Analysen realisiert werden kann, die eigentlich zur gewissenhaften Erkundung notwendig wäre²².

Schnelltests oder Methoden, welche auf der Grundlage eines Summensignals arbeiten sind zwar kostengünstig, sie stellen aber keine nutzbare Alternative dar, da sie i. d. R. keine selektive Detektion von Einzelsubstanzen¹⁹ erlauben. Sie können zu meist nur dazu eingesetzt werden, um generell festzustellen, ob eine Verunreinigung des Wassers stattgefunden hat oder nicht. Anspruchsvolle Aufgaben, wie z. B. die regelmäßige Überwachung des Grundwassers in der Nähe von Altlasten oder nach Schadensfällen, sind hingegen nicht allein mit unselektiven Summendektoren lösbar, sondern es bedarf komplementärer, substanzselektiver Informationen.

Aus Sicht von Gutachtern oder Betreibern einer Sanierungsanlage besteht derzeit ein Mangel an Analysemethoden, welche mit begrenztem gerätetechnischen Aufwand in der Lage sind, Substanzen der zuvor erwähnten Gefährdungsklassen zu identifizieren und zu quantifizieren und die damit eine gesicherte Entscheidung über zu treffende Maßnahmen auf der Grundlage der Analysenwerte innerhalb einer möglichst geringen Zeit ermöglichen²³. Damit würde z. B. nach Störfällen auch eine schnelle Interaktion mit den Entscheidungsträgern vor Ort verbessert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung einer neuen feldtauglichen Analysemethode, mit der Wasserkontaminanten selektiv, schnell und mit ausreichender Nachweisgrenze bestimmt werden können.

Eine Methode, die in der Lage sein sollte, diese Anforderungen zu erfüllen, ist die 1970 von Cohen und Karasek eingeführte Ionenmobilitätsspektrometrie²⁴. Nach ei-

ner aus der Massenspektrometrie bekannten Ionisierung der gasförmigen Verbindungen werden die Ionen gemäß ihrer Beweglichkeit aufgetrennt und detektiert²⁵. Im Gegensatz zum Massenspektrometer arbeitet das Ionenmobilitätsspektrometer jedoch bei Umgebungsdruck und eignet sich deshalb besonders gut für eine feldfähige Ausführung. Das kleine und damit tragbare Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) ist ein Vertreter neuer Analysengeräte mit der Fähigkeit zur schnellen Substanzerfassung bei minimalem Arbeits- und Kostenaufwand. Während früher die hauptsächlichsten Anwendungen der Ionenmobilitätsspektrometrie im militärischen Bereich bei der Detektion von Kampfstoffen und Sprengstoffen²⁶ und im forensischen Bereich bei der Detektion von Drogen²⁷ lagen, hat sie durch die Arbeit zahlreicher Forschergruppen im letzten Jahrzehnt zunehmend auch Anwendung in der Umweltanalytik, insbesondere im Bereich der On-Line Überwachung und Prozeßüberwachung gefunden^{28, 29}.

Die Mehrzahl der veröffentlichten Anwendungen der Ionenmobilitätsspektrometrie liegen bisher bei der Analytik gasförmiger Matrices. Publikationen zur Wasseranalyse spielen bisher eine nur untergeordnete Rolle³⁰. Zu analysierende Inhaltsstoffe wässriger und fester Matrices sind zunächst durch geeignete Techniken in den gasförmigen Zustand zu überführen. Die zu wählende Eintragungsmethode sollte den genannten Vorteilen der Ionenmobilitätsanalyse, insbesondere deren Schnelligkeit und einfacher Durchführbarkeit, entsprechen.

Die Ende 1989 von Pawliszyn eingeführte Festphasenmikroextraktion (SPME)³¹ erscheint bezüglich der oben genannten Kriterien als Probenvorbereitungsmethode für die Ionenmobilitätsspektrometrie zur Überführung wassergelöster Substanzen in das IMS besonders geeignet. Dabei handelt es sich um eine Sonderform der Festphasenextraktion³², die auf der Anreicherung der Analytmoleküle auf Silikatfasern, beschichtet mit chemisch modifizierten Polymerfilmen, basiert. Die auf der Faser angereicherten Substanzen können durch Thermodesorption in den gasförmigen Zustand gebracht und anschließend z. B. in ein IMS eingeleitet werden. Die SPME hat als eine schnelle, kostengünstige und praktikable Anreicherungstechnik in der Umweltanalytik immer mehr Anwendung gefunden^{31, 33-37}, auf Grund ihrer einfachen Durchführbarkeit konnte sie sich auch als feldtaugliche Probenvorbereitungsmethode etablieren^{38, 39}.

In der vorliegenden Arbeit sollen die methodische Entwicklung und der Aufbau einer Probenvorbereitungsmethode zur Überführung flüchtiger und mittelflüchtiger organischer Wasserinhaltsstoffe auf der Basis der Festphasenmikroextraktion / Thermodesorption in ein Ionenmobilitätsspektrometer, welches im Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) entwickelt wurde, vorgestellt werden. Die dazu ausgewählten Repräsentanten verschiedener Verbindungsklassen (s. Tabelle 1) sind alle als wassergefährdend (WGK 2) bzw. stark wassergefährdend (WGK 3) klassifiziert.

Die experimentelle Anwendbarkeit der entwickelten Methode soll durch analytische Bestimmungen von organischen Verbindungen aus kontaminierten Grundwasserproben gezeigt werden.

Die zu erwartenden Hauptvorteile der in dieser Arbeit vorgestellten Kombination aus Festphasenmikroextraktion und Ionenmobilitätsspektrometrie, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ein Clean-up zur Abtrennung unerwünschter Matrix- und Störstoffe entfällt.
- Das Verfahren kommt ohne den Einsatz von Lösungsmitteln aus.
- Die Probenvorbereitung mittels Festphasenmikroextraktion kann ohne aufwendige Hilfsmittel in einem Zeitraum von wenigen Minuten durchgeführt werden.

Somit soll mit der entwickelten Analysenmethode ein Instrumentarium vorgestellt werden, welches durch schnelle und einfache Erlangung zuverlässiger stofflicher Information dazu beiträgt, den Mitteleinsatz bei Grundwassersanierungen und im Gewässerschutz zu optimieren.

2. Experimentelle Grundlagen

2.1. Ionenmobilitätsspektrometrie

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist eine Methode, bei der gasförmige Substanzen bei Umgebungsdruck detektiert und charakterisiert werden^{24,25}.

Die Gasmoleküle werden durch direkte Ionisierung oder durch Ionen-Molekül-Reaktionen ionisiert, und ein Aliquot der gebildeten Ionen gelangt durch ein gepulstes Einlaßgitter in den Driftraum des Ionenmobilitätsspektrometers, welcher von einem neutralen Gas, dem Driftgas, durchströmt wird und in dem ein möglichst homogenes äußeres elektrisches Feld vorliegt. Dort wandern die Ionen entlang der Feldlinien in Richtung einer Elektrode (Faraday-Platte) und erzeugen beim Auftreffen ein elektrisches Signal proportional zu ihrer Anzahl. Der Meßsignal-Zeit-Verlauf wird als Ionenmobilitätsspektrum bezeichnet. Die Dauer seiner Aufnahme liegt im Millisekundenbereich. Die Fortbewegung der Ionen im elektrischen Feld wird durch Stöße mit den neutralen Driftgasmolekülen beeinflusst⁴⁰. Gemäß den Definitionen der Physik sind diese Stöße als inelastisch zu bezeichnen, da die kinetische Energie im Gegensatz zu elastischen Stößen nicht erhalten bleibt, sondern nur der Gesamtimpuls und die Gesamtenergie Erhaltungsgrößen sind^{41, 42}. Aus Sicht der chemischen Reaktionstheorie hingegen gehen die Stoßpartner aus einem elastischen Stoß bezogen auf Ihre molekulare Struktur unverändert hervor, während der Begriff inelastischer Stoß (z. B. inelastischer Elektronenstoß) mit einer Veränderung der Stoßpartner d. h. deren Reaktion miteinander (z. B. Ionisierung⁴³) verbunden ist, so daß es sich gemäß dieser Definition bei den Stößen zwischen Ionen und Driftgasmolekülen eher um elastische Stöße handelt⁴⁴. Die Kombination der fortwährenden Beschleunigung der Ionen im elektrischen Feld und ihrer Abbremsung durch Zusammenstöße mit den Driftgasmolekülen führt zu einer konstanten mittleren Geschwindigkeit, der Driftgeschwindigkeit. Die untergeordnete Brownsche Molekularbewegung bleibt hier völlig außerhalb der Betrachtungen. Die Zeit, die die Ionen benötigen, um eine bestimmte Strecke im Driftraum zurückzulegen, ist im wesentlichen eine Funktion ihres Masse-/Ladungsverhältnisses. Die Ladungsverteilung und die Polarisierbarkeit üben jedoch ebenfalls einen Einfluß auf die Ionenmobilität⁴⁵ aus.

Außerdem spielt die Geometrie der Analyten eine Rolle, so können beispielsweise Isomere ⁴⁶ mittels IMS auf Grund der unterschiedlichen geometrischen Struktur im Idealfall nacheinander auf die Faraday-Platte auftreffen.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie umfaßt demnach zwei wichtige Prozesse, zum einen die direkte oder indirekte Gasphasenionisierung von Analyten bei Umgebungsdruck und zum anderen die Trennung und Detektion der gebildeten Analytionen infolge unterschiedlicher Mobilitäten in einem äußeren elektrischen Feld.

2.1.1. Das Prinzip der Ionenmobilitätsspektrometrie

Zunächst soll eine Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Grundlagen gegeben werden, auf welchen die Ionenmobilitätsspektrometrie beruht.

Bei nicht zu hohen elektrischen Feldern, E_d , ist die mittlere Driftgeschwindigkeit v_d der Ionen in erster Näherung proportional zu E_d ^{45, 47}.

$$v_d = K * E_d \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor K bezeichnet die Mobilität der Ionen.

Die Geschwindigkeit v_d ist der Quotient aus der Länge l_d der Driftstrecke und der Driftzeit t_d , die die Ionen zum Erreichen der Faraday-Platte benötigen.

$$v_d = \frac{l_d}{t_d} \quad (2)$$

Daraus ergibt sich für K :

$$K = \frac{l_d}{t_d * E_d} \quad (3)$$

Druck p und Temperatur T bestimmen die Anzahldichte der Moleküle des Driftgases und damit die Anzahl der Zusammenstöße der Ionen mit den neutralen Molekülen des Driftgases, denn es gilt für ideale Gase

$$\frac{p}{R * T} = \frac{n}{V}, \quad (4)$$

Daher wird eine auf Standardbedingungen normierte Beweglichkeit, K_0 , als substanzspezifische Größe eingeführt:

$$K_0 = \frac{I_d}{t_d * E_d} \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (5)$$

mit $p_0 = 101,3 \text{ kPa}$ und $T_0 = 273 \text{ K}$.

Auf der Grundlage der gaskinetischen Gesetze entwickelten Revercomb und Mason⁴⁵ die nachfolgende Gleichung zur Berechnung der Ionenmobilität:

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{2\pi}{m_r k_B T} \right)^{1/2} \frac{(1+\alpha)}{\Omega_d(T)} \quad (6)$$

mit q für die Ladung des Ions, m_r für die reduzierte Masse eines Ion-Gasmolekül-Paares, wobei $m_r = m_I m_M / (m_I + m_M)$ mit m_I für die Ionenmasse und m_M für die Masse der neutralen Driftgasmoleküle, N für die Anzahldichte der neutralen Driftgasmoleküle, k_B für die Boltzmann-Konstante, T für die Temperatur des Gases, $\Omega_d(T)$ für den von der Temperatur abhängigen Stoßquerschnitt zwischen Ion und Gasmolekül, und α für einen Korrekturfaktor, der für $m_I > m_M$ kleiner 0,02 ist⁴⁸. Letzteres ist bei der Analyse organischer Verbindungen unter Verwendung der Driftgase Stickstoff oder Luft in der Regel der Fall.

Gemäß der obigen Gleichung ist die Mobilität eine Funktion der Masse und des Stoßquerschnittes. Damit gilt der folgende Zusammenhang:

$$K^{-1} \propto m_r^{1/2} * \Omega_d \quad (7)$$

2.1.2. Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers

Ein Ionenmobilitätsspektrometer, welches in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist, besteht hauptsächlich aus drei Einheiten, dem Ionisierungs- bzw. Reaktionsraum, in welchem die Ionisierungsprozesse stattfinden, dem Driftraum, in dem sich die Trennung der Ionen vollzieht, und der Faraday-Platte, welche die Ladung der Ionen aufnimmt. Weitere Komponenten sind das Probeneinlaßsystem, das Schaltgitter und das Aperturgitter.

Zum Eintrag von Substanzen in das IMS sind verschiedene Probeneinlaßsysteme in der Literatur beschrieben. Hierzu gehören Systeme mit Septen für eine Spritzeninjektion⁴⁹, Systeme zur kontinuierlichen Einleitung über Permeations-^{50, 51} bzw. Diffusions-einheiten⁵² oder Vorrichtungen zur exponentiellen Verdünnung^{51, 53, 54}, ebenso

wie Einlaßsysteme, die die thermische Desorption⁵⁵ oder die Laserdesorption⁵⁶ nutzen.

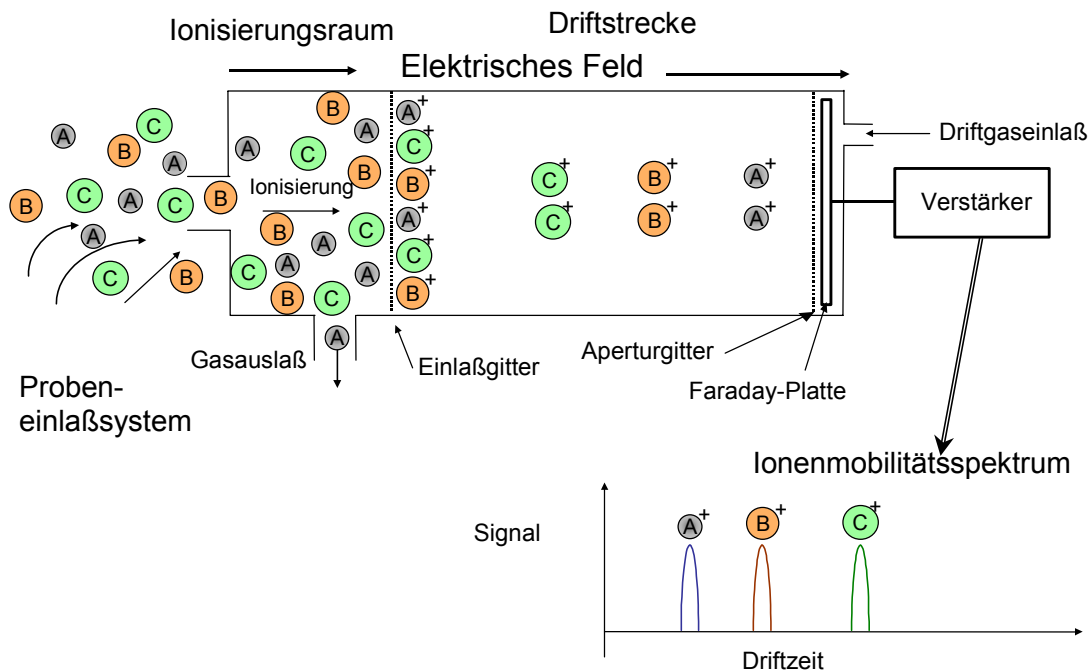


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Prinzips der Ionenmobilitätsspektrometrie

Die zu untersuchenden Verbindungen, in der Abb. 1 symbolisiert durch die Analytmoleküle A, B, und C, werden mit Hilfe eines Trägergases, z. B. Stickstoff oder Luft, in den Ionisierungsraum des IMS eingebracht.

Der Ionisierungsraum und der Driftraum werden durch das Einlaßgitter getrennt, das sich im μs -Bereich periodisch öffnet und schließt. Hierbei wird das Gitter durch Errichtung eines elektrischen Feldes, orthogonal zum elektrischen Feld im Driftraum, zwischen auf unterschiedlichen elektrischen Potentialen befindlichen Gitterdrähten, welche in der Abb. 1 durch die gepunktete Linie zwischen Ionisierungs- und Driftraum symbolisiert sind, geschlossen.

Die Ionen werden im geschlossenen Zustand des Gitters durch das elektrische Quersfeld von ihrer Bahn, der sie durch das elektrische Längsfeld folgen, abgelenkt, an den Gitterdrähten entladen und mit dem Driftgas ausgespült. Während der Öffnung des

Gitters, d. h. dann, wenn die Gitterdrähte relativ zueinander auf gleichem Potential sowie absolut auf dem zur Position im IMS gehörigen Potential sind, gelangt ein Ionsenschwarm unabgelenkt in den Driftraum.

Zur Erzeugung eines homogenen elektrischen Feldes im Driftraum wird eine äquidistante Anordnung von über elektrische Widerstände im Megaohmbereich verbundenen Metallringen, die durch isolierende Ringe, z. B. Teflon, Keramik oder Glas, getrennt sind, eingesetzt. Die Homogenität des elektrischen Feldes wurde mit Hilfe unterstützender Feldberechnungen bestätigt⁵⁷. Ein derartiger Aufbau dient zur Erzeugung von elektrischen Feldern mit üblicherweise 100 V/cm bis 400 V/cm.

Der Detektor ist eine Faraday-Platte, auf der die Ladungen abgeschieden und als elektrischer Strom, der über einen Widerstand (üblicherweise 10^6 bis $10^{12} \Omega$) abfällt und über einen Strom/Spannungswandler verstärkt wird, gemessen werden.

Vor der Faraday-Platte befindet sich im Abstand von ca. 500 μm ein Aperturgitter. Die Funktion dieses Aperturgitters besteht in der kapazitiven Entkopplung der Faraday-Platte von den sich annähernden Ladungsträgern.

Die Ionen wandern in Richtung Faradayplatte entlang der Feldlinien, entgegen der Strömungsrichtung eines Gases, dem sogenannten Driftgas. Die mittlere Zeit, die die Ionen benötigen um diese Wegstrecke bei einem gegebenen elektrischen Feld zurückzulegen, ist durch die Anzahl der ständigen Zusammenstöße mit den neutralen Driftgasmolekülen bestimmt. Zur Führung des Driftgases haben sich zwei verschiedene Varianten etabliert. Während zum einen der Driftraum vom Detektor aus unidirektional vom Driftgas durchströmt wird⁵⁸, wird bei bidirektionaler Driftgasführung das Driftgas aus Richtung des Detektors und des Einlaßsystems zum Gasauslaß am Einlaßgitter geführt^{25, 59, 60}.

2.1.3. Ionisierungsmethoden

Die gegenwärtig angewendeten Ionisierungsmethoden sind Ionisierung mittels radioaktiver Strahlung^{25, 26, 61}, Photoionisation⁶²⁻⁶⁵, Elektrosprayionisation⁶⁶⁻⁶⁸, Ionisierung über Teilentladungsquellen^{69, 70}, Laserionisierung^{56, 63, 71} und Ionisierung durch Coronaentladung⁷².

Die in der Ionenmobilitätsspektrometrie am häufigsten angewendete Ionisierungs-
methode ist die Ionisierung mit Hilfe radioaktiver Strahlungsquellen²⁵. Diese bieten den
Vorteil mechanischer und physikalischer Stabilität und benötigen keine zusätzliche
Spannungsversorgung. Der Umgang mit radioaktivem Material bedingt jedoch das
Einhalten der vorgeschriebenen Sicherheitsmaßnahmen und ist behördlich geregelt.

Das Isotop ^{63}Ni , welches β -Strahlung emittiert, wird hierbei am häufigsten als Strah-
lenquelle im IMS⁷³ eingesetzt. Weiterhin sind Tritium (^3H)^{74, 75} und das α -Teilchen
emittierende Nuklid ^{241}Am als Ionisierungsquellen bekannt⁴⁷.

Die Maximalenergie der von ^{63}Ni emittierten β -Teilchen beträgt 67 keV⁴⁷. Bei der
Ionisierung mittels β -Teilchen handelt es sich um einen indirekten Ionisierungspro-
zeß, bei dem zunächst eine Ionisierung des Trägergases stattfindet, gefolgt von der
Bildung positiver oder negativer Reaktionsionen. An diese Primärreaktionen schließt
sich die Entstehung von positiven oder negativen Analytionen durch Reaktion der
Analytmoleküle mit den Reaktionsionen an.

Der Prozeß der Ionisierung des Trägergases durch die β -Teilchen kann sich so lange
wiederholen, bis deren Energie nicht mehr groß genug ist (Grenzenergie in Stickstoff
35 eV), um weitere Gasmoleküle zu ionisieren.

Eine alternativ zur Ionisierung mittels radioaktiver Strahlungsquellen immer häufiger
eingesetzte Ionisierungsmethode ist die Photoionisierung.

Die Methode der Photoionisierung wurde in der vorliegenden Arbeit eingesetzt, da
sie sich insbesondere zur Untersuchung aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche
den Hauptanteil der untersuchten Substanzen darstellen, gut eignet^{76, 77}. Diese Sub-
stanzklasse hat in der Regel ein niedriges Ionisierungspotential und gleichzeitig eine
niedrige Protonenaffinität.

Bei dieser Art der Ionisierung wird durch ein Photon ein Elektron aus einem Molekül
freigesetzt, wobei sich ein positives Ion bildet. Sie tritt dann ein, wenn die Photonen-
energie größer oder mindestens gleich dem Ionisierungspotential der Substanzen ist.

Die zu ionisierenden Analytmoleküle werden zunächst gemäß Gleichung (8) durch
einfallende Lichtquanten der Energie $h\nu$, welche für organische Moleküle häufig zwi-
schen 7 und 10 eV liegt, in einen angeregten Zustand überführt, der gemäß Glei-
chung (9) in ein Elektron und ein positiv geladenes Ion zerfällt:



mit AB als neutralem Analytmolekül im Grundzustand, AB* bzw. [AB*] als angeregtem Analytmolekül bzw. dessen Konzentration, h als Planckschem Wirkungsquantum und ν als Frequenz des einfallenden Lichtes.

R_1 und R_2 kennzeichnen die Reaktionsgeschwindigkeiten und k_2 die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktionen, I^0 und I stehen für den ursprünglichen Photonenfluß und den Anteil der Photonen, welche zur Überführung der Analytmoleküle in den angeregten Zustand noch meßbar ist, jeweils pro durchstrahlter Länge L.

Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon von einem Analytmolekül AB absorbiert wird, eine Funktion seines Absorptionsquerschnittes σ . Zwischen der transmittierten Strahlung I und dem ursprünglich emittierten Photonenfluß I^0 existiert ein exponentieller Zusammenhang in Abhängigkeit von Konzentration und Absorptionsquerschnitt der zu ionisierenden Substanzen:

$$I = I^0 \exp(-\sigma N_L V_M [AB] L), \quad (10)$$

mit L für die durchstrahlte Dicke, N_L für die Loschmidt-Zahl und V_M als Molvolumen eines idealen Gases unter Standardbedingungen.

Der in den Gleichungen (8) und (9) beschriebenen Ionisierung des angeregten Analytmoleküls stehen einige Konkurrenzreaktionen gegenüber, welche die Menge der angeregten Moleküle [AB*] und damit die die Anzahl der ionisierten Moleküle verringern können.

Dies sind im einzelnen die Dissoziation in zwei neutrale Fragmente



das Quenchen durch Zusammenstöße mit den Trägergasmolekülen C



sowie die Rekombination des positiven Ions und des Elektrons



Die Wahrscheinlichkeit, daß die Absorption eines Photons zur Ionisierung führt, wird durch die sog. Photoionisationseffizienz η beschrieben, die definiert ist durch das Verhältnis der angeregten Moleküle, welche ionisiert werden, zur Gesamtzahl der angeregten Moleküle (14)

$$\eta = \frac{k_2}{k_2 + k_3 + k_4} \quad (14)$$

Bei Behinderung der Rekombinationsreaktion (Gl. 13) durch ein entsprechend hohes elektrisches Feld läßt sich der an der Faraday-Platte maximal zu messende Strom i gemäß Gleichung (15) mit dem ursprünglich eingestrahlenen Photonenfluß formulieren^{47, 78}

$$i = I^0 \eta \sigma N_L F L [AB] \quad (15)$$

mit F für die Faradaykonstante. Das Produkt $\eta \sigma$ wird als Photoionisationsquerschnitt bezeichnet, der ein Maß dafür ist, ob ein Molekül ein Photon absorbiert und auch ionisiert wird.

Als Photonenquellen werden UV-Lampen⁷⁹ und Laser⁷¹ eingesetzt. Kommerziell verfügbar sind beispielsweise Lampen mit 9,5 eV, 10,0 eV, 10,2 eV, 10,6 eV, oder 11,7 eV.

Da die Photoionisation eine direkte oder Primärionisierung der Analytmoleküle darstellt, wird der Linearbereich dieser Ionisierungsmethode nicht, wie bei einer indirekten Ionisation mittels radioaktiver Strahlenquelle, durch die Konzentration von Reaktionen begrenzt. Weiterhin kann der gesamte Bereich der Mobilitäten zur Analyse der zu untersuchenden Substanzen genutzt werden, da kein Reaktionsionenpeak im Ionenmobilitätsspektrum von Analytionen herrührende Signale überlagert⁶².

Der Einsatz eines UV-Photoionisationsdetektors ist z. B. in der Gas-Chromatographie langjährig erprobt⁷⁷. Ein wesentlicher Vorteil der Photoionisierung ist die Möglichkeit, über die Auswahl der Energie des ionisierenden Lichtes die Selektivität der Ionisierung⁸⁰ erhöhen zu können. Dadurch können in einem Substanzgemisch selektiv alle Substanzen ionisiert werden, deren Ionisierungsenergie kleiner oder gleich der Energie der eingesetzten UV-Lampe ist⁸¹.

Nachteil der Photoionisationsquellen ist die Notwendigkeit der Versorgung durch eine externe Spannungsquelle, was die Konstruktion eines UV-Ionenmobilitätsspektro-

meters aufwendiger macht. Je nach eingesetzter UV-Lampe sind eine begrenzte Betriebsdauer (ca. 5000 Betriebsstunden bei Umgebungstemperatur) und die Wasserempfindlichkeit von Fenstermaterialien (z. B. LiF) im kontinuierlichen Betrieb zu berücksichtigen.

Die Bildung der Ionen durch UV-Licht wird durch Sauerstoff gequencht^{25, 62}. Gleichwohl können in einem mit Luft als Driftgas betriebenen IMS Ionen erfolgreich durch UV-Licht erzeugt werden⁷⁹, wenn durch entsprechende Konstruktion des Ionisierungsraumes der Abstand zwischen Lampe und Analyten klein genug ist, damit auch bei der gegenüber der Reichweite in Stickstoff geringen Reichweite des UV-Lichtes in Luft genügend Ionen erzeugt werden können⁷⁹.

2.2. Festphasenmikroextraktion

Die im Jahre 1989 von Belardi und Pawliszyn eingeführte Methode der Festphasenmikroextraktion³¹ (engl. Solid Phase Mikroextraktion, abgekürzt SPME) beruht auf der Anreicherung von Analyten an Quarzglasfasern, die mit einer festen Hochtemperaturphase, einem immobilisierten Polymerfilm (z. B. Polyacrylat)⁸² oder einer immobilisierten Flüssigphase (z. B. Polydimethylsiloxan) beschichtet sind. Die Wirkungsweise beruht darauf, daß sich zwischen der Probe und der Beschichtung ein Verteilungsgleichgewicht des Analyten reproduzierbar einstellt, wenn die Faser direkt in einer flüssigen Probe⁸³⁻⁸⁵ oder im Dampfraum über einer Probe exponiert wird⁸⁶⁻⁸⁹. Die auf der beschichteten Faser angereicherten Substanzen können thermodesorptiv in der Injektionseinheit eines nachgeschalteten Analysengerätes wieder freigesetzt werden³³. Die Probenaufbereitung mittels SPME vereinigt somit den Extraktions- und Anreicherungsprozeß der Analyten mit der Probeneintragstechnik in das Analysensystem.

Die SPME findet mittlerweile zur Anreicherung organischer Substanzen aus verschiedenen Matrices vielfältige Anwendung⁹⁰⁻⁹². Mittels SPME können flüchtige bis schwerflüchtige Substanzen aus flüssigen oder gasförmigen Matrices abgetrennt werden⁹³⁻⁹⁶. Es wurden auch Anwendungen zur Anreicherung anorganischer Wasserinhaltsstoffe, z. B. von Metallionen mit anschließender ICP/MS- bzw. ICP/OES-Bestimmung⁹⁷, publiziert.

Positive Merkmale der SPME sind ihre einfache Durchführbarkeit und ihre Schnelligkeit, so beträgt die Extraktionsdauer typischerweise nur wenige Minuten⁹⁰. Durch gezielte Auswahl der Faserbeschichtung (z. B. im Hinblick auf deren Polarität) können selektiv einzelne Analyten aus komplexen Matrices angereichert werden.

Die genannten Vorteile der SPME werden insbesondere beim Vergleich mit etablierten Extraktionstechniken/Anreicherungstechniken, wie Flüssig-Flüssig-Extraktion^{98, 99}, „Headspace“-Technik¹⁰⁰, „Purge and Trap“-Verfahren oder Festphasenextraktion^{101, 102} deutlich.

Im Gegensatz zur Flüssig-Flüssig-Extraktion arbeitet die SPME ohne den Einsatz von Lösungsmitteln, wodurch hohe Kosten, welche z. B. durch den Verbrauch und die Entsorgung dieser häufig gesundheits- und umweltbelastenden Lösungsmittel entstehen, vermieden werden. Außerdem ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion infolge zusätzlich zur eigentlichen Extraktion notwendiger Aufkonzentrierungsschritte sehr arbeits- und zeitaufwendig, eine Probenaufarbeitung dauert oft mehrere Stunden.

Im Vergleich mit der direkten Headspace-Technik und dem „Purge and Trap“-Verfahren¹⁰³ ist darüber hinaus der geringe gerätetechnische Aufwand der SPME vorteilhaft¹⁰³.

Im Unterschied zur Festphasenextraktion entfällt bei der Festphasenmikroextraktion die Elution und Aufkonzentrierung der Analyten, da die SPME-Faser direkt in den Injektionsblock des nachgeschalteten Analysensystem eingeführt werden kann und die Analyten dort thermodesorbiert werden.

2.2.1. Prinzip der Festphasenmikroextraktion

Bei der Festphasenmikroextraktion stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der wäßrigen oder gasförmigen Probe und der Faserbeschichtung ein. Der Verteilungsprozeß ist diffusionskontrolliert und kann durch die nachfolgende Gleichung (16) beschrieben werden^{84, 104}:

$$n_f^\infty = \frac{K_{fp} V_p V_f c_p^0}{K_{fp} V_f + V_p}, \quad (16)$$

mit V_f und V_p , als Volumen der stationären Phase (Faserbeschichtung) und der z. B. wäßrigen Phase (Probe), mit K_{fp} als Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der

stationären und der wäßrigen Phase, mit c_p^0 als Anfangskonzentration des Analyten in der wäßrigen Phase zu Beginn der Extraktion und mit n_f^∞ als in der stationären Phase nach Gleichgewichtseinstellung c_p^0 absorbierbaren molaren Stoffmenge.

Für den Fall, daß das Volumen der Probe V_p viel größer ist als das Produkt aus Verteilungskoeffizient und Volumen der stationären Phase $K_{fp}V_f$, vereinfacht sich Gleichung 16 wie folgt ¹⁰⁵:

$$n_f^\infty = K_{fp} V_f c_p^0. \quad (17)$$

Danach ist die Anzahl der in die stationäre Phase übergehenden Moleküle n_f^∞ direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten K_{fp} , dem Volumen der stationären Phase V_f und der Anfangskonzentration des Analyten in der Probe c_p^0 . Die Anreicherungs-kapazität der Faser kann somit bei gegebenem Verteilungskoeffizienten und gleicher Anfangskonzentration des Analyten in der Probe durch Erhöhung des Volumens V_f , z. B. durch eine zunehmende Schichtdicke oder Länge der Faserbeschichtung, gesteigert werden.

2.2.2. Headspace-Festphasenmikroextraktion

Als Weiterentwicklung der SPME aus der flüssigen Phase hat sich seit 1993 die Methode der Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) etabliert ^{86, 106}. Bei dieser befindet sich die SPME-Faser während der Extraktion im Dampfraum über der Probe und taucht nicht in die kondensierte Phase ein, so daß die Anreicherung allein in der Gasphase stattfindet.

Ein Vorteil der Anwendung der Headspace-SPME ist die Minimierung von Wechselwirkungen zwischen der Probenmatrix und der Faser ¹⁰⁴.

Schwerflüchtige Wasserinhaltsstoffe, wie z. B. Huminstoffe in Oberflächengewässern oder Öle und Fette in Abwässern, stellen infolge ihres geringen Dampfdruckes bei der Headspace-SPME flüchtiger Analyten nur noch untergeordnete Konkurrenten zu denselben bezogen auf die Kapazität auf der Festphasenmikroextraktionsfaser dar ¹⁰⁷.

Eine Headspace-Methode kann für unterschiedliche Matrizes angewendet werden, ohne daß das Risiko einer Kontamination des nachgeschalteten Analysengerätes durch schwerflüchtige Verunreinigungen aus den Proben besteht.

Die Festphasenmikroextraktion läßt sich thermodynamisch und kinetisch beschreiben.

2.2.2.1. Thermodynamik der Headspace-Festphasenmikroextraktion

Wenn eine z. B. mit einem immobilisierten Flüssigkeitsfilm beschichtete Faser in einem abgeschlossenen System im Dampfraum über einer Probe exponiert wird, ist die chemische Potentialdifferenz zwischen den aneinandergrenzenden Phasen die treibende Kraft für die Phasenübergänge des Analyten und bestimmt die Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Folglich ist der Anteil des Analyten, welcher in der Faser absorbiert wird, abhängig vom Gesamtgleichgewichtszustand des Drei-Phasen-Systems: Probe, Dampfraum, Faserbeschichtung. Die Gesamtmenge eines Analyten verteilt sich, wie durch Gleichung (18) beschrieben

$$c_p^0 V_p = c_f^\infty V_f + c_g^\infty V_g + c_p^\infty V_p, \quad (18)$$

auf die drei Phasen, wobei V_p das Volumen der z. B. wäßrigen Probe, V_f das Volumen der stationären Phase (Faserbeschichtung) und V_g das Volumen der Gasphase kennzeichnen und c_p^0 die Anfangskonzentration in der wäßrigen Probenphase und c_p^∞ , c_f^∞ und c_g^∞ die Gleichgewichtskonzentrationen in den drei beteiligten Phasen darstellen.

Bei Definition des Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten als

$$K_{gp} = c_g^\infty / c_p^\infty \quad (19)$$

und des Faser/Gas-Verteilungskoeffizienten als

$$K_{fg} = c_f^\infty / c_g^\infty, \quad (20)$$

kann die auf der Faser maximal angereicherte Stoffmenge $n_f^\infty = c_f^\infty V_f$ folgendermaßen beschrieben werden ^{104, 108}:

$$n_f^\infty = \frac{c_p^0 K_{gp} K_{fg} V_p V_f}{K_{gp} K_{fg} V_f + K_{fg} V_g + V_p} \quad (21)$$

Zhang und Pawliszyn¹⁰⁶ diskutierten die Theorie der Gleichgewichtseinstellung bei der Headspace-SPME anhand eines Systems, welches Wasserphase, Headspace und Faserbeschichtung umfaßt, wobei letztere eine immobilisierte Flüssigphase ist.

Das chemische Potential des Analyten im Gasraum über der Probe μ_g wird durch die Gleichung

$$\mu_g = \mu_0(T) + RT \ln \frac{p_g}{p_0} \quad (22)$$

ausgedrückt, wobei p_g den Partialdruck und $\mu_0(T)$ das chemische Potential des Analyten bei Standarddruck p_0 (i.a. $p_0 = 101,3$ kPa) und einer gegebenen Temperatur T im Gasraum kennzeichnen¹⁰⁹. R steht für die ideale Gaskonstante.

Analog dazu gilt für die chemischen Potentiale des Analyten in der Faserbeschichtung (23) und in der wäßrigen Phase (24)

$$\mu_f = \mu_0(T) + RT \ln \frac{p_f}{p_0} \quad (23)$$

und

$$\mu_p = \mu_0(T) + RT \ln \frac{p_p}{p_0} \quad (24)$$

mit μ_f und μ_p für die chemischen Potentiale und p_f und p_p für die Drücke des Analyten über den jeweiligen Phasen.

Der Gleichgewichtszustand der Anreicherung auf der SPME-Faser ist erreicht, wenn das chemische Potential des Analyten in allen drei Phasen gleich ist. Sofern

$$\mu_f = \mu_g = \mu_p \quad (25)$$

folgt aus den Gleichungen (22) – (25)

$$p_f = p_g = p_p \quad (26)$$

Gemäß dem Henryschen Gesetz^{110, 111} gilt für den Gleichgewichtsdampfdruck des Analyten über der wäßrigen Phase (27) und der stationären Phase (28):

$$p_p = K_H c_p^\infty \quad (27)$$

und

$$p_f = K_F c_f^\infty, \quad (28)$$

wobei K_H und K_F für die Henry-Konstanten des Analyten in der wässrigen Phase und in der Faserbeschichtung stehen.

Unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes für den in den Gasraum übergegangenen Analyt-Anteil lässt sich formulieren :

$$p_g V_g = n_g RT, \quad (29)$$

wobei n_g die Stoffmenge des Analyten im Gasraum kennzeichnet.

Mit den Gleichungen (21) und (27-29) können die Verteilungskoeffizienten in Beziehung zu den Henry-Konstanten gebracht werden und es gilt:

$$K_{fg} = \frac{c_f^\infty}{c_g^\infty} = \frac{RT}{K_F} \quad (30)$$

und

$$K_{gp} = \frac{c_g^\infty}{c_p^\infty} = \frac{K_H}{RT}. \quad (31)$$

Da im Gleichgewicht gemäß Gleichung (25) und (26) das chemische Potential des Analyten in der wässrigen Phase gleich seinem chemischen Potential in der Faserbeschichtung ist, sind unter isothermen Bedingungen auch die jeweiligen Partialdrücke gleich, womit der Verteilungskoeffizient zwischen der wässrigen Phase und der Faserbeschichtung K_{fp} mit den Gleichungen (30) und (31) wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$K_{fp} = \frac{c_f^\infty}{c_p^\infty} = \frac{K_H}{K_F} = K_{fg} K_{gp} \quad (32)$$

Damit resultiert aus Gleichung (21):

$$n_f^\infty = \frac{c_p^0 K_{fp} V_p V_f}{K_{fp} V_f + K_{fg} V_g + V_p} \quad (33)$$

Die obige Gleichung für Anreicherung durch die Headspace-Festphasenmikroextraktion macht ersichtlich, daß die Volumina von Gasraum V_g und wäßriger Probe V_p bei gegebenen Verteilungskoeffizienten und gegebenem Volumen der Faserbeschichtung die Stoffmenge, welche auf der Faser angereichert wird, beeinflussen ¹⁰⁶.

2.2.2.2. Kinetik der Headspace-Festphasenmikroextraktion

Die oben beschriebene Gleichgewichtseinstellung im Prozeß der Headspace-Festphasenmikroextraktion ist diffusionskontrolliert. Bis zum Erreichen des Gleichgewichtes durchläuft der zu extrahierende Analyt eine Serie von Transportprozessen von der wäßrigen Phase in die Gasphase und schließlich in die Faserbeschichtung. Hierbei findet Diffusion nicht nur in axialer Richtung, sondern auch in radialer Richtung statt.

Die Geschwindigkeit der Diffusion kann durch die Stoffmenge ausgedrückt werden, die pro Zeiteinheit durch einen gewählten Querschnitt A hindurchgeht.

Die Stoffflußdichte $dn/A \cdot dt$ ist dem Konzentrationsgradienten proportional, mit dem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätskonstante

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \cdot A \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \right]. \quad (34)$$

Zum Verständnis dieses Diffusionsprozesses wurde von Pawliszyn ^{104, 106} vereinfachend ein eindimensionales Modell vorgeschlagen, welches in Abbildung 2b schematisch dargestellt ist. In diesem wird festgelegt, daß die Diffusion nur axial stattfindet, d. h. der radiale Anteil zu vernachlässigen ist.

In der nachfolgenden Abbildung 2 ist L_f die Dicke des immobilisierten Flüssigkeitsfilms auf der Faser, L_g und L_p sind die Längen von Gasphase (Headspace) und wäßriger Probenphase, D_f , D_g , D_p und c_f , c_g , c_p sind die Diffusionskoeffizienten bzw. Konzentrationen des Analyten in den jeweiligen Phasen.

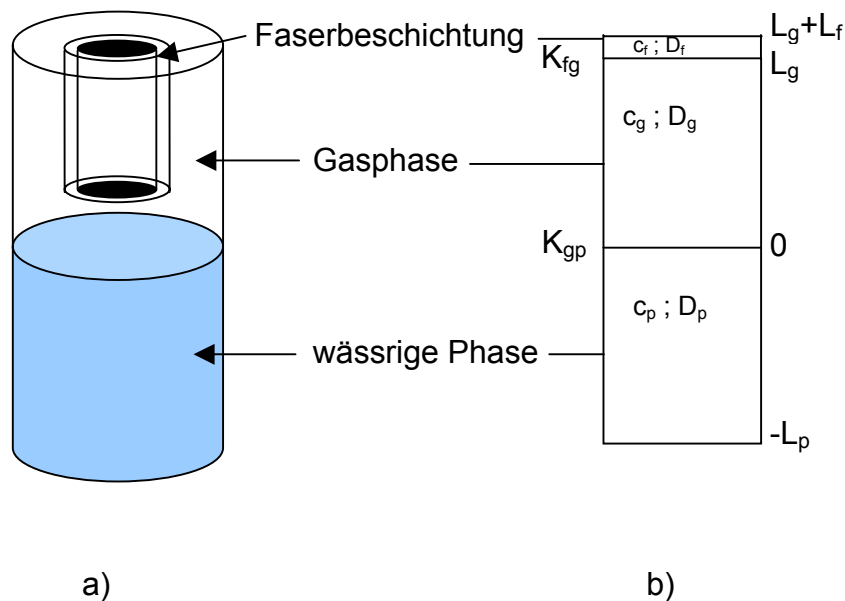


Abbildung 2: Geometrie bei der Headspace-Festphasenmikroextraktion,
 a) dreidimensionale Darstellung
 b) eindimensionales Modell zum Verständnis des Diffusionsprozesses nach Pawliszyn et al.¹⁰⁶

Diese Betrachtungsweise basiert auf dem bereits 1855 von Fick für einaxiale Diffusion formulierten 1. Fick'schen Gesetz, bei dem die Ableitungen nach den Koordinaten y und z aus der Gleichung 34 entfallen.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \cdot A \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (35)$$

Bezogen auf die jeweiligen Phasen Probe, Gasraum und Faserbeschichtung steht D für die zugehörigen Diffusionskoeffizienten D_p , D_g und D_f bzw. c für die jeweiligen Konzentrationen c_p , c_g und c_f .

Während des Diffusionsprozesses stellen sich in einer Phase unterschiedliche Konzentrationsgradienten im Ort x und im Ort $x+dx$ ein. Es gilt:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} \right] \quad (36)$$

Da sich jedoch der Konzentrationsgradient im Ort $x + dx$ nur um $\partial(\partial c / \partial x)$ vom Konzentrationsgradienten im Ort x unterscheidet, kann folgender Ansatz gemacht werden^{109, 112}:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x+dx} = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x + \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x\right] dx = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_x dx \quad (37)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 36 die folgende Gleichung 38, die die Beziehung zwischen der Abhängigkeit des Stoffflusses von der Zeit und der Abhängigkeit der Konzentration vom Ort darstellt, und damit bezogen auf den Diffusionsprozeß die Verknüpfung von Zeit- und Längen-Regime beschreibt.

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot A \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) dx \quad (38)$$

Da dn/Adx gleich dc , ergibt sich daraus das zweite Fick'sche Gesetz, das besagt, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration ändert, proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort ist

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (39)$$

Die Menge des Analyten, welcher zu einer bestimmten Zeit in der Faserbeschichtung absorbiert wurde, ergibt sich somit aus der nachfolgenden Gleichung:

$$n_f(t) = \int_{L_g}^{L_g+L_f} c(x,t) dx \quad (40)$$

Die Geschwindigkeit des Überganges von der Wasserphase in die Gasphase wird durch den Dampfdruck der Substanzen bestimmt, d. h. flüchtige Substanzen treten schneller aus der Wasserphase in die Gasphase über als weniger flüchtige Substanzen.

Je nachdem ob die wäßrige Phase durchmischt wird oder statische Verhältnisse vorliegen, ist von unterschiedlichen Randbedingungen für die Gleichgewichtseinstellung auszugehen. Eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung zwischen der Wasserphase und der Gasphase kann für Analyten erreicht werden, wenn die wäßrige Phase gerührt und damit für eine ständige Erneuerung der Phasengrenzfläche gesorgt wird. Dies gewährleistet die maximale Verfügbarkeit des Analyten an der Phasengrenzfläche..

Die Anreicherungszeiten für flüchtige Substanzen sind bei gleichen Rührbedingungen unter Verwendung der Headspace-Technik kürzer als bei direktem Eintauchen

der SPME-Faser in die flüssige Phase. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Diffusionskoeffizienten von Substanzen in Gasen in der Regel um 3 bis 4 Größenordnungen höher sind als in der wäßrigen Phase ¹⁰⁴.

2.2.3. Die Headspace-Festphasenmikroextraktion als Probenvorbereitungsmethode für die Ionenmobilitätsspektrometrie

Eine Voraussetzung für die Analyse organischer Wasserinhaltsstoffe mittels Ionenmobilitätsspektrometrie ist neben der Abtrennung der Analyten aus der wäßrigen Matrix ihre anschließende Überführung in den gasförmigen Zustand.

Die Headspace-SPME wurde in der vorliegenden Arbeit als Probenvorbereitungsmethode ausgewählt, da die Analyten mittels dieser Methode aus dem Dampfraum der Probe ohne eine direkte Wechselwirkung zwischen der Faserbeschichtung und der wäßrigen Phase angereichert werden können. Auf diese Weise werden nur die flüchtigen, nicht aber die schwerflüchtigen Komponenten auf der SPME-Faser angereichert, so daß Störungen durch schwerflüchtige Begleitstoffe bei der Analyse mittels Ionenmobilitätsspektrometrie minimiert werden ¹¹³.

Für die Analyse mit Hilfe der Ionenmobilitätsspektrometrie ist der Einsatz einer lösungsmittelfreien Probenvorbereitungsmethode insbesondere deshalb von Vorteil, da der Eintrag der Analyten in einem Lösungsmittelüberschuß eine Überlagerung des Analytsignals durch das Lösungsmittelsignal bedeuten würde.

Durch den Einsatz hydrophober Faserbeschichtungen können die Analyten, begleitet von einem minimalen Restwassergehalt, aus der wäßrigen Matrix extrahiert werden. Da die Ionenmobilitätsspektrometrie mit extrem kurzen Analysenzeiten (im Bereich weniger Millisekunden) arbeitet, war ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl der Headspace-SPME deren schnelle Durchführbarkeit.

Die Methode der Festphasenmikroextraktion wurde von Orzechowska et al. ¹¹⁴ zur Anreicherung von Kokain aus der Gasphase und dessen qualitative Detektion mit Hilfe eines ⁶³Ni-IMS eingesetzt. Im Gegensatz dazu werden in der vorliegenden Arbeit qualitative und quantitative Bestimmungen der Analyten mittels der Kombination von Headspace-SPME und UV-IMS vorgestellt.

2.3. Gas-Chromatographische Vortrennung

Die Gas-Chromatographie (GC), welche in der vorliegenden Arbeit in Rahmen der Analyse von Grundwasserproben eingesetzt wird, ist ein etabliertes chemisch-physikalisches Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen^{115, 116}. Die einzelnen Komponenten werden dabei durch unterschiedliche Verteilung zwischen einer stationären Phase und einer mobilen Gasphase, die mit der stationären Phase nicht mischbar ist und die die Substanzen über die stationäre Phase transportiert, getrennt.

Die stationäre Phase befindet sich als Packung (gepackte Säulen) oder Oberflächenfilm (Kapillarsäulen) innerhalb einer gas-chromatographischen Säule. Charakteristisch für die Gas-Chromatographie ist die geringe Viskosität der mobilen Phase, wodurch große Wanderungsgeschwindigkeiten des Gases durch die GC-Säule möglich werden.

Die zu trennenden Substanzen verteilen sich zwischen der mobilen und der stationären Phase. Die Abhängigkeiten des Trennvorgangs von verschiedenen Einflußgrößen werden gemäß der „Theorie der Böden“ wie folgt dargestellt: Die stationäre Phase einer chromatographischen Trennstrecke wird gemäß dieser Theorie in einzelne Trennabschnitte zerlegt, die mit dem Begriff „theoretische Trennstufe“ bezeichnet werden. Der gesamte gas-chromatographische Prozeß wird als Abfolge zahlreicher Adsorptions- und Desorptionsschritte aufgefaßt, die, entsprechend der Beschaffenheit von stationärer Phase und Analyt, immer wieder zu neuen Gleichgewichtseinstellungen führen.

Die Moleküle der mobilen Phase wandern stetig durch die Säule, während die Analytmoleküle retardieren, indem sie in die stationäre Phase hinein und wieder zurück diffundieren oder an deren Oberfläche zeitweilig adsorbiert werden. Infolgedessen wird die Trennstrecke von den Analytmolekülen langsamer zurückgelegt als von der mobilen Phase. Diese Verzögerung der Wanderungsgeschwindigkeit wird als chromatographische Retention bezeichnet. Die Retentionszeit ist bei gegebener Strömung der mobilen Phase und Menge an stationärer Phase in der Säule von der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Analyten und stationärer Phase abhängig und damit Ursache für die außerordentliche Selektivität gas-chromatographischer

Verfahren, begründet durch deren starke Abhängigkeit von der molekularen Struktur und den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Analyten.

Je größer die Wechselwirkung zwischen dem Analytmolekül und der stationären Phase ist, desto stärker ist die Retention.

Kern der Betrachtungsweise gemäß der „Theorie der Böden“ ist das Verteilungsgleichgewicht der Analyten in einem Abschnitt der Trennstrecke, der „theoretischen Trennstufe“.

Im hypothetischen Fall einer idealen Chromatographie findet der Stoffaustausch thermodynamisch reversibel statt, d. h. das Verteilungsgleichgewicht stellt sich unendlich schnell ein. Die getrennten Komponenten verlassen nach reproduzierbaren Zeiten (Retentionszeiten) wieder die Säule, wobei die Form der Substanzbanden gegenüber deren Form am Start keiner Verbreiterung unterliegt.

Bei der nicht idealen Chromatographie müssen Diffusionsprozesse berücksichtigt werden, die bewirken, daß sich das Verteilungsgleichgewicht nur mit endlicher Geschwindigkeit einstellt, wodurch am Ende der Trennstrecke eine verbreiterte Bande (Peak) der Analyten austritt, z. B. im Falle einer linearen Verteilungs- bzw. Adsorptionsisotherme in Form einer Gauß'schen Normalverteilung. Die Retentionszeit wird im Maximum des Peaks gemessen.

Die Trennstufenhöhe (Engl. Height Equivalent of a Theoretical Plate, abgekürzt HETP) ist als Verhältnis der Breite der Substanzbanden zur Retentionszeit, bezogen auf die Säulenlänge, definiert

$$H = \frac{1000 L}{8 \ln 2} \left(\frac{b_{0,5}}{t_R} \right)^2 = \frac{1000 L}{16} \left(\frac{w}{t_R} \right)^2, \quad (41)$$

wobei H die Trennstufenhöhe in mm, L die Länge der Trennsäule in m, $b_{0,5}$ die Peakbreite auf halber Höhe, und w die Basisbreite eines Peaks (Abstand zwischen den Wendepunkten eines Peaks) kennzeichnen. Daraus folgt über

$$N = \frac{L}{H}, \quad (42)$$

mit L in mm, die Beziehung zwischen der Zahl der Trennstufen N und der Retentionszeit (Gl. 43):

$$N=16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{b_{0.5}} \right)^2 \quad (43)$$

Die Zahl der theoretischen Böden ist somit ein quantitatives Maß für die Trennleistung einer Trennstrecke.

Die in der Gas-Chromatographie derzeit zumeist eingesetzten Kapillarsäulen⁷ zeichnen sich durch eine besonders hohe Anzahl von Trennstufen mit bis zu 10^6 theoretischen Böden, bei Säulenlängen von 50-60 m, also durch hohe Trennleistungen aus. Sie verfügen im Gegensatz zu gepackten Säulen über einen offenen Längskanal in den Kapillaren und damit über eine hohe Permeabilität. Durch den geringen Strömungswiderstand sind bei Durchmessern von 0,1-1 mm Längen von 30 - 300 m möglich.

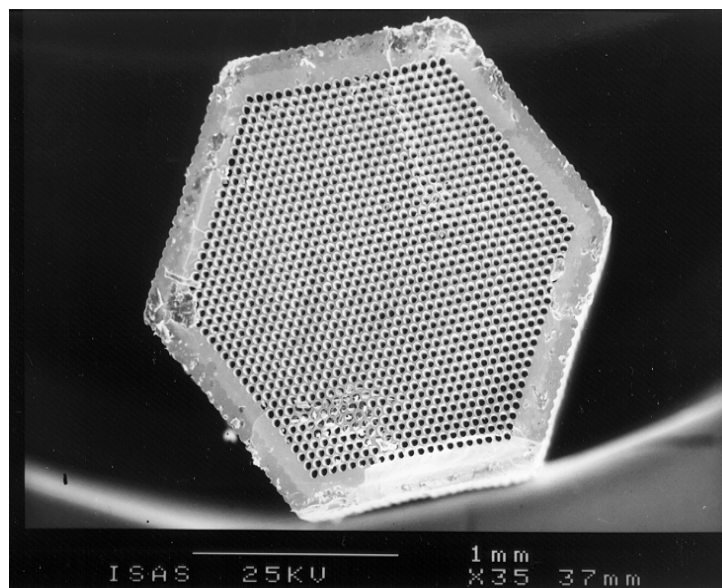


Abbildung 3: Vergrößerter Querschnitt durch eine Multi-Kapillarsäule
Aufnahme dankend erhalten von Dr. C. Beyer, ISAS

Als Vortrennungstechnik in Kopplung mit schnellen Analysenverfahren, wie z. B. der Ionenmobilitätsspektrometrie, ist es das Ziel, diese Vortrennung mit einer möglichst hohen Geschwindigkeit durchzuführen. Dieses kann durch den Einsatz sogenannter

Multi-Kapillarsäulen (MCC) verwirklicht werden¹¹⁷, die eine den Kapillarsäulen vergleichbare Trennstufenhöhe aufweisen⁶⁴.

Es handelt dabei um Bündel von bis zu 1200 Einzelkapillaren eines Durchmessers von 50 bis 250 μm . Eine mittels Rasterelektronenmikroskop erstellte Querschnittsaufnahme durch eine Multi-Kapillarsäule ist in Abbildung 3 gezeigt.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Multi-Kapillarsäulen sind die hohen Durchflüsse von 10 mL/min bis über 1 L/min, mit denen diese Säulen betrieben werden können, so daß das Säuleneluat idealerweise direkt in ein Ionenmobilitätsspektrometer eingeleitet werden kann. Die sich aus den Betrachtungen von Van-Deemter bzw. Golay ergebenden Gasflüsse stimmen hervorragend mit den im IMS benötigten Gasflüssen überein. Van Deemter entwickelte eine Gleichung, die die Bodenhöhe H als eine Funktion der mittleren linearen Gasgeschwindigkeit darstellt. Durch Golay wurde diese Gleichung für die Verhältnisse in Kapillarsäulen angepaßt. Ziel einer Strömungsoptimierung ist bei gegebenen Säuleneigenschaften, bei einer gewählten Temperatur und dem gewählten Trägergas, diejenige Strömung zu finden, die entweder die maximale Zahl an Trennstufen, oder aber bei ausreichender Effizienz möglichst kurze Analysenzeiten erlaubt. Die Diffusion wird um so kleiner, je höher die Geschwindigkeit ist, dabei wird jedoch die Gleichgewichtseinstellung behindert. Da beide Forderungen gegenläufig sind, ist ein Kompromiß zwischen möglichst hoher Flußrate und bestmöglicher Gleichgewichtseinstellung zu suchen^{115, 118}.

Nachdem seit Beginn der 80er Jahre eine Arbeitsgruppe am Institut für Angewandte Physik, Novosibirsk, in der Lage war einheitliche Kapillarbündel von konstanter Qualität herzustellen, sind derartige Multi-Kapillarsäulen mittlerweile mit unterschiedlichen stationären Phasen kommerziell erhältlich¹¹⁹.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Multi-Kapillarsäule dem IMS bei der Analyse von Grundwasserproben zur Vortrennung von Begleitstoffen und Analyten vorgeschaltet (s. Abschnitt 4.3.3.).

3. Material und Methode

3.1. Experimenteller Aufbau

3.1.1. UV-Ionenmobilitätsspektrometer

Das zur Detektion der organischen Substanzen eingesetzte, am ISAS entwickelte UV-Ionenmobilitätsspektrometer (abgek. UV-IMS)⁶⁴ mit einer nicht segmentierten Driftstrecke ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

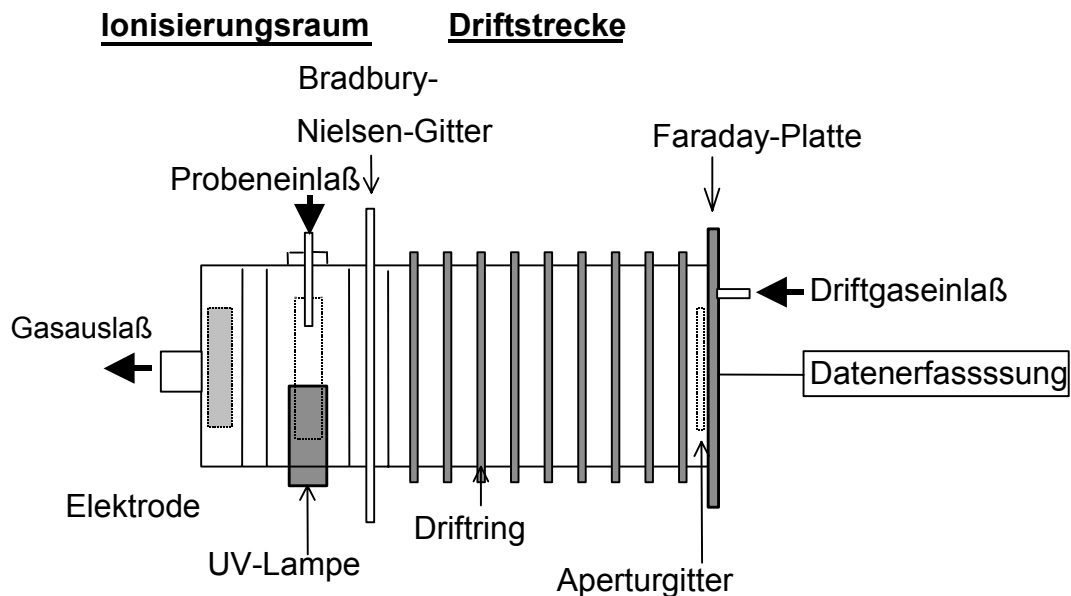


Abbildung 4: Schematische Übersicht zum Aufbau des UV-Ionenmobilitätsspektrometers

In der vorliegenden Arbeit wurde eine 10,6 eV UV-Lampe, welche axial zum Trägergasstrom angeordnet war, als Ionisierungsquelle verwendet. Das durch die Lampe ausgestrahlte Spektrum wird sowohl durch das Füllgas (Krypton), als auch durch die Transmissionscharakteristik des Fenstermaterials (MgF_2) bestimmt¹²⁰. Die minimale effektive Transmissionswellenlänge der verwendeten UV-Lampe beträgt 116,9 nm und ist damit geeignet, die für die untersuchten organischen Moleküle zur Freisetzung eines Elektrons benötigte Ionisierungsenergie von ca. 8 - 10 eV, entsprechend einer Wellenlänge von 155-124 nm, bereitzustellen.

Der Ionisierungsraum wird periodisch durch ein sog. Bradbury-Nielsen Gitter ¹²¹, bei dem sich die Gitterdrähte parallel aufgereiht in einer Ebene befinden, geöffnet und geschlossen.

Zur Regelung der Gitteröffnungszeit, des Gitterimpulses und der Driftspannung diente eine im ISAS entwickelte und gebaute Versorgungseinheit ¹²².

Die Driftringe aus Metall (Messing) sind über eine Kette von elektrischen Widerständen miteinander verbunden, an denen die Hochspannung, hier maximal 2,5 kV (Gegenelektrode), über die Driftröhre und die Faraday-Platte bis auf Erdpotential abfällt.

Die für die Messungen gewählten Betriebsparameter des IMS sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Betriebsparameter des UV-IMS

Parameter	Einheit	
Temperatur IMS	°C	20-24 (Umgebungstemperatur)
Trägergas / Driftgas		Stickstoff 5.0 (99,999%)
Gasfluß Trägergas	L/min	1
Gasfluß Driftgas	mL/min	400
Ionisation		UV (10,6 eV)
Länge der Driftstrecke	mm	60
Gitteröffnungszeit	ms	1
Gitterimpulsfolge	ms	20
Elektrisches Feld	V/cm	390

3.1.2. Festphasenmikroextraktionseinheit

Die SPME-Einheit ist eine Art Spritze, in deren Injektionskanüle die mit der stationären Phase beschichtete Faser bewegt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Faser an einem beweglichen Edelstahlkolben angebracht.

Eine derartige Festphasenmikroextraktionseinheit ist in der Abbildung 5 schematisch dargestellt. Gegenüber der Festphasenextraktion mittels Säulen-Kartuschen oder Filtertechnik ist es ein Vorteil der SPME, daß die Faser in ein mit Septum verschlossenes Probengefäß einführbar ist. Dadurch ist die Extraktion aus einem hermetisch abgeschlossenen Dampfraum einer Probe unter definierten Bedingungen überhaupt möglich. Beim Durchstechen des Probenseptums befindet sich die Faser geschützt

im Inneren der Hohlneedle. Durch Herunterdrücken eines Federkolbens wird die Faser aus der Kanüle herausgeführt. Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung wird die Faser in die Nadel zurückgezogen und kann somit unbeschädigt durch das Septum wieder zurückgezogen werden.

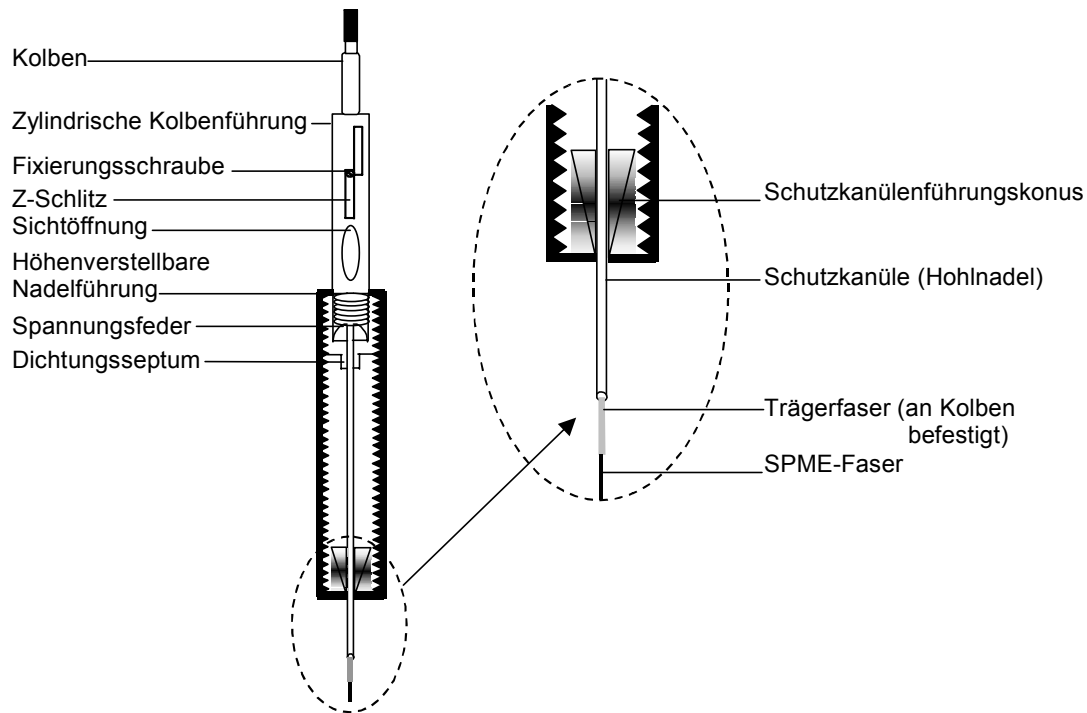


Abbildung 5: Komponenten und Aufbau einer Festphasenmikroextraktionseinheit

Die Nadelführung der Festphasenmikroextraktionsfaser ist höhenverstellbar, damit die Eintauchtiefe in die Proben den ausgewählten Gefäßen individuell angepaßt werden kann. Um die gezeigte Extraktionseinheit in Verbindung mit einem Ionenmobilitätsspektrometer nutzen zu können, mußte ein geeignetes Eintragungssystem, auch Interface genannt, entwickelt und konstruiert werden.

3.1.3. Thermodesorptionseinheit

Der schematische Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Interface zur Desorption der auf der SPME-Faser angereicherten Substanzen und anschließende Injektion in das Ionenmobilitätsspektrometer ist in Abbildung 6 dargestellt.

Die zur Abdichtung der Metall-Metall-Übergänge in der Thermodesorptionseinheit eingesetzten Dichtungsmaterialien (Perfluorelastomere) wurden im Hinblick auf ihre Temperaturstabilität und Emissionsfreiheit ausgesucht, da Verunreinigungen des Eintragungssystems zu Blindwerten bei der Ionenmobilitätsanalyse führen.

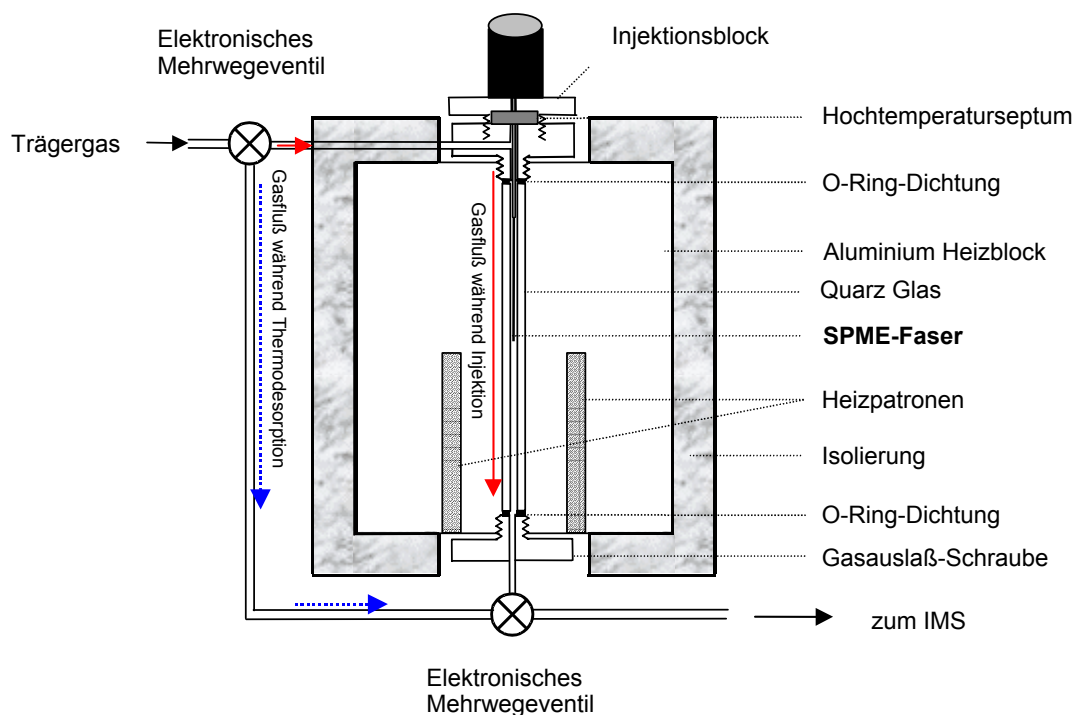


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Thermodesorptionseinheit für die Festphasenmikroextraktion

Die in der Thermodesorptionseinheit eingesetzten Septen (Thermogreen LB2, Fa. Supelco, Deisenhofen) sind besonders für den Einsatz in Kombination mit dem Ionenmobilitätsspektrometer geeignet, da sie sich durch geringes Bluten bei gleichzeitig hoher Durchstichtoleranz auszeichnen¹²³. Diese vierschichtigen Septen aus PTFE und Silikon sind in einem Temperaturbereich von 100 - 350 °C einsetzbar. Sie wurden deshalb ausgewählt, da die in dieser Arbeit eingestellte Temperatur in der

Thermodesorptionseinheit von 220 °C, welche zur vollständigen Thermodesorption der höchst siedenden Substanzen von der SPME-Faser benötigt wurde, im mittleren Arbeitsbereich der Septen liegt.

Die Anforderungen des geringen Blutes bei gleichzeitig guter Dichtfähigkeit bei hohen Temperaturen waren auch von den in der Thermodesorptionseinheit eingesetzten Dichtungen zu erfüllen. Als Dichtungsmaterialien wurden deshalb Perfluorelastomere (FFKM, Fa. Busak & Luyken, Stuttgart) eingesetzt, welche die gummielastischen Eigenschaften eines Fluorkautschuks mit einer dem Polytetrafluorethen (PTFE) vergleichbaren hohen chemischen Beständigkeit, bis zu einer Temperatur von 343 °C, vereint.

Die Temperaturstabilität des Aluminium-Heizblockes wird durch vier 110 Watt Heizpatronen, die über ein Pt 100 Thermoelement in Verbindung mit einem Heizregler (Mikrokontrollregler HT 50 RD4455, Fa. Horst, Lorsch) gesteuert werden, gewährleistet.

Zur Aufnahme der SPME-Faser während der Thermodesorption befindet sich im Zentrum des Heizblockes ein Quarzglasröhrchen mit einem geringen Innendurchmesser von 750 µm (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen), um optimale Desorptionsbedingungen herzustellen.

3.1.4. Kopplung der Thermodesorptionseinheit mit einem UV-Ionenmobilitätsspektrometer

Die Thermodesorptionseinheit und das UV-Ionenmobilitätsspektrometer sind die Hauptkomponenten des in Abbildung 7 dargestellten Versuchsaufbaus.

Um die druckstoßarme und schnelle Umschaltung der Gasflüsse zu ermöglichen, wurden Mehrweg-Edelstahl-Ventile des Typs Micro-Electronic-Valve Actuator ET6C3UTW 24VDC mit elektrischem Antrieb (Firma Vici (Valco International), Schenkon, Schweiz) eingesetzt. Diese Mehrwegeventile wurden mittels 1/16“ Edelstahlkapillaren direkt an die Thermodesorptionseinheit angeschlossen.

Während des Desorptionsvorganges wurde die Thermodesorptionseinheit hermetisch abgeschlossen und der Gasstrom wie in der Abbildung 7 dargestellt über einen

Bypass geleitet. Im Injektionsmodus wurde der komplette Trägergasstrom durch die Thermodesorptionseinheit in das UV-IMS geführt.

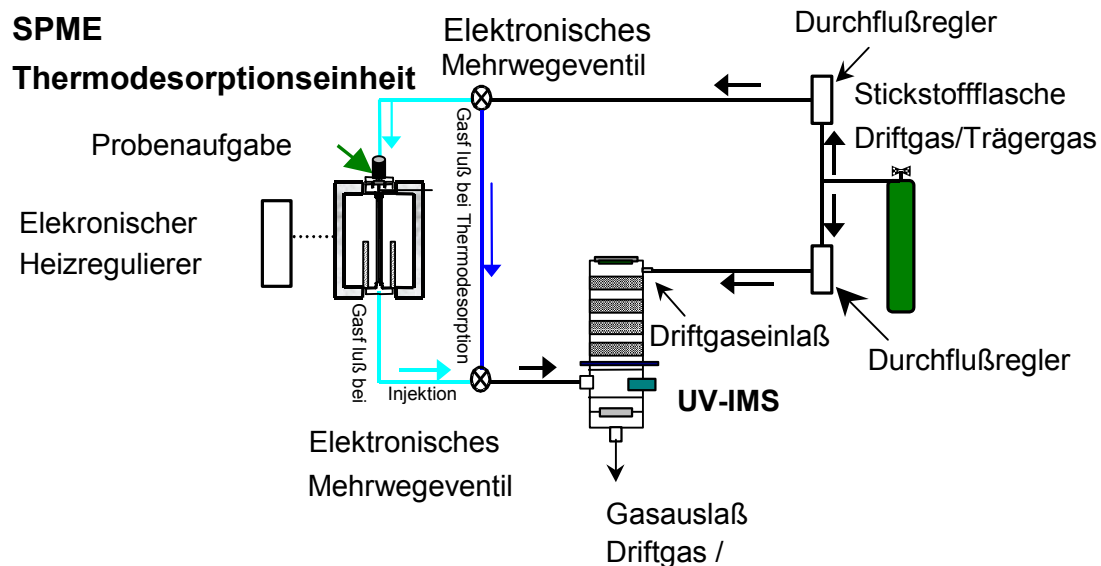


Abbildung 7: Übersicht über den Versuchsaufbau
 —▶ Gasfluß bei Thermodesorption, —▶ Gasfluß bei Injektion

Der Trägergaseinlaß bzw. Analyteneintrag in den Ionisierungsraum wird durch eine mittels Teflonverschraubungen justierbare PEEK-Kapillare realisiert. Die Gasleitungen und Kapillaren wurden mit Hilfe geeigneter Verschraubungen (Swagelok, Best, Dortmund) aneinander befestigt.

3.1.5. Zuschaltung einer Multi-Kapillarsäule

Zur Trennung der flüchtigen Inhaltsstoffe der in dieser Arbeit untersuchten Grundwasserproben und zur Einleitung von Einzelsubstanzen in das IMS wurde eine 1 m lange, spiralförmige Multi-Kapillarsäule (MC-1, HT, Alltech GmbH, Unterhaching) zwischen der Thermodesorptionseinheit und dem UV-IMS in den in Abbildung 8 gezeigten Versuchsaufbau eingebaut.

Die Multi-Kapillarsäule ist vom Hersteller an den Enden mit unbelegten Glaskapillaren verlängert, welche über graphitgedichtete Übergangsstücke (Fa. Swagelock) mit

der Thermodesorptionseinheit bzw. mit der Einlaßkapillare an das Ionenmobilitätsspektrometer gekoppelt werden.

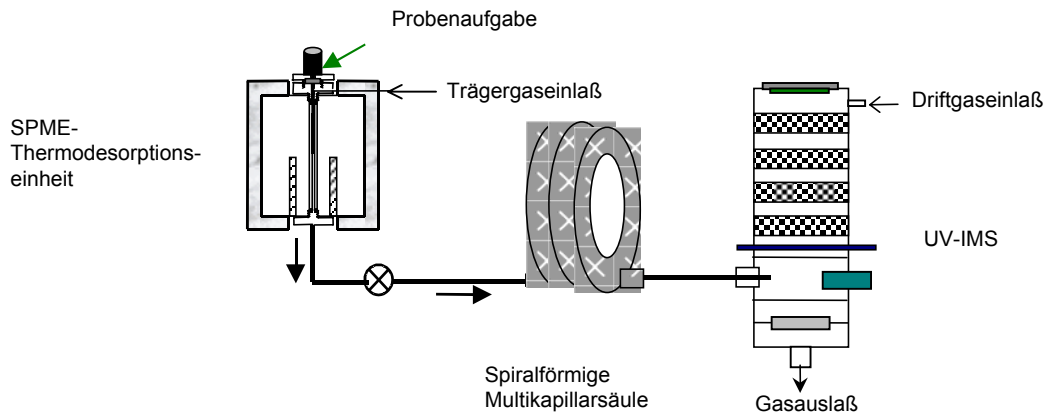


Abbildung 8: Kopplung einer Multi-Kapillarsäule zwischen SPME-Thermodesorptionseinheit und UV-IMS

3.2. Kalibrierung, Probenahme und Probenvorbereitung

3.2.1. Chemikalien

Aceton in Stickstoff 5.0 (99,999%), 4,55 ppm, zertifizierter Standard, Messer-Griesheim, Dortmund,
 Benzol, p.a., 99,7 %, Merck, Darmstadt,
 cis-1,2-Dichlorethen, 99,5 %, Fluka, Deisenhofen,
 Chlorbenzol, H₂O <0,005 %, Fluka, Deisenhofen,
 1,2-Dichlorbenzol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
 1,3-Dichlorbenzol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
 1,4-Dichlorbenzol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
 Ethylbenzol, z. A., 99 %, Merck-Suchard, Darmstadt,
 Methanol, purge and trap, 99,9 %, Promochem, Wesel,
 Methanol, suprasolv, Merck-Suchard, Darmstadt,
 Naphthalin, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
 Phenol z.A., Merck-Suchard, Darmstadt,
 Stickstoff, 5.0 (99.999 %), Messer-Griesheim, Dortmund,
 Styrol (Vinylbenzol), puriss., 99,5 %, Fluka, Deisenhofen,

Tetrachlorethen, für IR-Spektroskopie, Fluka, Deisenhofen,
Toluol, puriss. absolut, Fluka, Deisenhofen,
1,2,3-Trichlorbenzol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
1,2,4-Trichlorbenzol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
1,3,5-Trichlorbenzol, 99 %, Fluka, Deisenhofen,
Trichlorethen, puriss. z. A., Fluka, Deisenhofen,
o-Xylol 99 %, Fluka, Deisenhofen.

3.2.2. Erzeugung der Testgase

Die in der Arbeit untersuchten Testgase wurden nach dem Prinzip der Permeation erzeugt^{124, 125}.

Als Permeationsvorrichtung diente, wie in Abb. 9 dargestellt, ein Glasgefäß, welches von dem Trägergas durchströmt wurde. Die zu untersuchenden Analyten wurden als Reinsubstanzen in Permeationspatronen aus Glas bereitgestellt, welche über eine in einen Plastikschraubdeckel integrierte Membran mit dem Trägergas in Kontakt standen.

Die Substanzen diffundieren durch die Membran in den Trägergasstrom hinein. Zwischen der Permeationspatrone und dem konstanten Trägergasstrom stellt sich ein diffusionskontrolliertes Gleichgewicht ein.

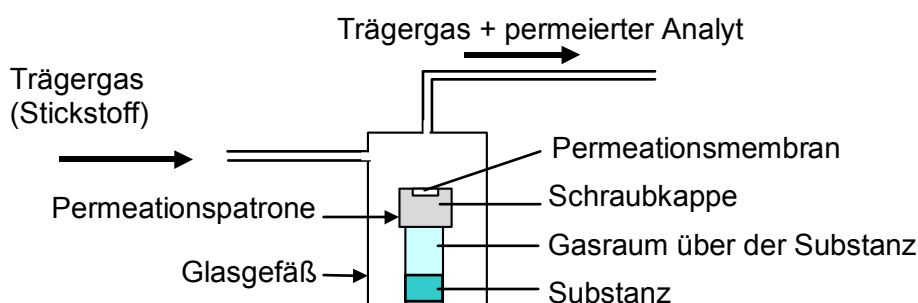


Abbildung 9: Permeationsvorrichtung zur Erzeugung der Testgase

Es wurden wahlweise Permeationsmembranen aus Polydimethylsiloxan PDMS (Dicke 1 - 2 mm, Reichelt Chemietechnik GmbH & Co., Heidelberg) und aus Kautschuk (Dicke 1 mm, CS-Chromatographieservice, Langerwehe) verwendet, welche eine besonders gute Permeabilität für flüchtige organische Substanzen aufweisen^{126, 127}.

Der Trägergasfluß durch die Permeationsvorrichtung betrug 1 L/ min.

Das so erzeugte Testgas wurde über einen Teflonschlauch zur Meßapparatur weitergeleitet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Permeationsrate wurde durch Differenzwägung des Permeationsgefäßes auf einer Mikrowaage (Fa. Sartorius, Typ BP 211D, Göttingen) bestimmt.

3.2.3. Herstellung der wäßrigen Kalibrierstandardlösungen

Zur Erstellung der Standardlösungen wurden die Substanzen der in Abschn. 3.2.1 benannten Qualität im Meßkolben, in welchem ca 1 ml Methanol z. A. vorgelegt wurde, auf einer Mikrowaage eingewogen. Die Aufbewahrung dieser Standardlösungen erfolgte im Kühlschrank bei +4 °C.

Die wäßrigen Kalibrierlösungen wurden durch Verdünnen einer entsprechenden Menge dieser Standardlösung in 10 mL bidestilliertem Wasser unter intensivem Rühren (1500 U/min) hergestellt.

Diese Proben wurden unmittelbar nach der Herstellung mittels Septum verschlossen und bis zur Headspace-Festphasenmikroextraktion bei Raumtemperatur aufbewahrt.

3.2.4. Grundwasserprobenahme im Feld

Zur Überwachung des Grundwassers im Falle von Sanierungsuntersuchungen werden mittels Rammkernsondierungen Löcher bis zur Tiefe des Grundwasserspiegels in den Untergrund gebohrt und Grundwasserbeprobungspegel gesetzt. Die Pegel bestehen innerhalb des Bodens ab ca. 1 m unter Geländeoberkante (GOK) aus geschlitzten Teflonrohren, welche außen mit einer Kiesschicht umgeben sind und in Richtung der Oberfläche mit Bentoniten abgedichtet sind, so daß Grundwasser in den Pegel eindringen kann und mit dem Aquifer im hydraulischen Kontakt steht.

Die Probenahme aus diesen Pegeln erfolgte über eine frequenzregelbare Rotationsverdrängungspumpe aus Edelstahl (MP1, Fa. Grundfos, Hamburg), welche unterhalb des Wasserspiegels eingetaucht wird. Zunächst wird das Grundwasser bei einer hohen Fließgeschwindigkeit von ca. 4 L/min bis zur Konstanz von pH-Wert und Leitfähigkeit in angeschlossenen Steigrohren aus Teflon nach oben aus dem Pegel gepumpt. Ist diese Konstanz erreicht, wird die zu analysierende Probemenge des Grundwassers mit einer reduzierten Fließgeschwindigkeit von ca. 500 mL/min gewonnen, um nicht bei der Beprobung die leichtflüchtigen Inhaltsstoffe des Grundwassers freizusetzen und damit das Analysenergebnis im Sinne eines Minderbefundes zu verfälschen. Als Probenahmegefäße wurden 500 mL Glasschliffflaschen (Fa. Schott, Mainz), welche zum Ausschluß von UV-Licht mit Aluminiumfolie umwickelt wurden, verwendet.

Die Probengefäße wurden unmittelbar nach der Probenahme bis zur Analyse bei ca. +4 °C gekühlt.

3.3. Durchführung der Experimente

3.3.1. Qualitative Erfassung gasförmiger Substanzen mittels direkter Einleitung in das UV-Ionenmobilitätsspektrometer

Zur direkten Messung gasförmiger organischer Verbindungen wurde gemäß Abschn. 3.2.2. mit den Analytsubstanzen dotierter Stickstoff kontinuierlich direkt in das UV-Ionenmobilitätsspektrometer eingeleitet. Dabei wurden Ionenmobilitätsspektren aller Substanzen aufgenommen, die mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten feldtauglichen Methode auch aus der wäßrigen Matrix bestimmt wurden, um die Vergleichbarkeit der Spektren gleicher Analyten aus unterschiedlichen Matrices zu untersuchen.

Es wurden pro Substanz 10 Ionenmobilitätsspektren aufgenommen und gemittelt.

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Meßsystems wurde ein zertifizierter Gasstandard (Stickstoff 5.0 mit 4,55 ppm_v Aceton dotiert) regelmäßig vor Beginn der Messungen eingeleitet, um zu prüfen, ob das Meßsignal dieses Standards dem von vorhergehenden Messungen vergleichbar und damit die Wiederholbarkeit der Messungen gewährleistet war.

3.3.2. Experimentelle Parameter für die Kopplung der Thermodesorptionseinheit mit einem UV-Ionenmobilitätsspektrometer

Die Optimierung der Ionisationsausbeute im UV-IMS war eine wichtige Einflußgröße im Hinblick auf die Nachweisstärke des entwickelten Meßverfahrens.

Deshalb wurden mit Hilfe des genannten gasförmigen zertifizierten Acetonstandards Messungen zum Einfluß der Größe des Trägergasstromes auf die Ionisationsausbeute im UV-IMS durchgeführt.

Zusätzlich wurden bei einem Trägergasstrom von 400 mL/min und einem Trägergasstrom von 1 L/min unterschiedliche Positionen der Einlaßkapillare im Ionisierungsraum des UV-Ionenmobilitätsspektrometers eingestellt und deren Auswirkung auf das IMS-Meßsignal untersucht.

Um ein Maximum der aus der Thermodesorptionseinheit mittels Trägergas ausgespülten Analytmenge im Ionenmobilitätsspektrometer zu erfassen, wurde die mit dem eingesetzten Spektrometer größtmögliche Gitteröffnungszeit von 1 ms bei einer Gitterimpulsfolge von 20 ms für die quantitativen Bestimmungen eingestellt.

Die Betriebsparameter des UV-IMS wurden bereits in Tabelle 2 im Abschn. 3.1.1 zusammengefaßt dargestellt.

3.3.3. Experimentelle Parameter der entwickelten Feldmethode zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen aus wäßriger Matrix

3.3.3.1. Bedingungen der Festphasenmikroextraktion

Zur Herstellung der Testlösungen für die Headspace-SPME-Anreicherungen wurde bidestilliertes Wasser mit den Kalibrierlösungen der zu analysierenden Substanzen mit Hilfe des Lösungsmittels Methanol als Lösungsvermittler dotiert. 10 mL der wäßrigen Probelösung wurden in ein 25 mL Glasfläschchen (Fa. CS-Chromatographie-service, Langerwehe) pipettiert und mit einer gasdichten Septumkappe verschlossen. Das Volumenverhältnis von Headspace zu wäßriger Probe wurde auf 1,5 : 1 festgelegt, da ersteres für eine günstige Anreicherung maximal doppelt so groß wie das Probenvolumen sein sollte⁸⁸. Der Ablauf des Extraktionsprozesses ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

Bei der Extraktion aus dem Headspace der mittels Magnetrüher (1500 U/min) intensiv gerührten Wasserproben wurde die Faser im geschlossenen Headspacegefäß im Zentrum des sich ausbildenden Rotationsparaboloides etwa 1 cm über der Wasseroberfläche der Gasphase ausgesetzt. Die Faser hatte dabei niemals Berührung mit der wäßrigen Probe.

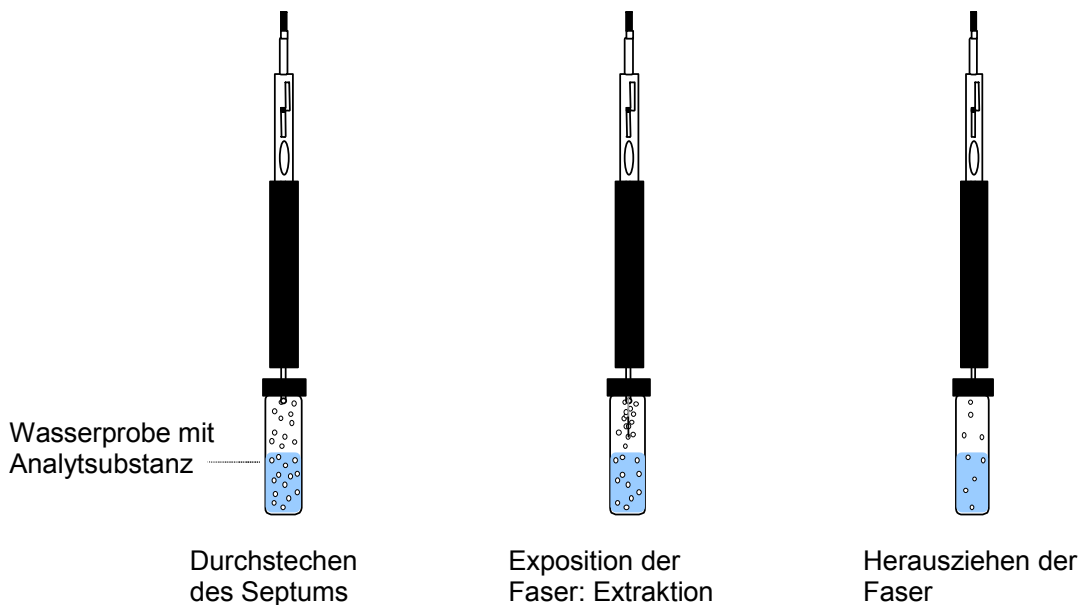


Abbildung 10: Schematischer Ablauf des Extraktionsprozesses

Zur Optimierung des Festphasenmikroextraktionsverfahrens bezüglich Reproduzierbarkeit und Nachweisstärke werden die Anreicherungszeiten häufig so festgelegt, daß sich die Analyten am Ende der Anreicherungszeit im Verteilungsgleichgewicht zwischen den beteiligten Phasen befinden.

Für die praktische Anwendung, insbesondere für die Anwendung im Rahmen einer feldtauglichen Probenvorbereitungs- und Analysenmethode, bei der das Analyseergebnis schnell zur Verfügung stehen soll, ist die Zeit, in der der Gleichgewichtszustand erreicht wird, z. B. in Abhängigkeit des Dampfdruckes und des Diffusionskoeffizienten der Analyten (s. Ausführungen zur Kinetik in Abschnitt 2.2.2.2.), oft erheblich zu lang; insbesondere bei schwerflüchtigen Stoffen kann sie bis zu mehreren Stunden betragen ^{128, 129}.

Die Anreicherungszeit ist in diesem Falle derart auszuwählen, daß die auf der Faser angereicherte Analytmenge bezogen auf die Nachweisstärke des nachgeschalteten Detektionssystems und die zu lösende umweltanalytische Fragestellung ausreichend ist ^{130, 90, 131}. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit für leichtflüchtige Substanzen eine Anreicherungszeit von 2 Minuten gewählt, während mittel- bis schwerflüchtige Substanzen 15 min lang angereichert werden. Bei Nichterreichen des Gleichgewichtszustandes muß die Anreicherungszeit genau festgelegt und kontrolliert werden, um eine ausreichende Reproduzierbarkeit zu gewährleisten ¹³². Die Kontrolle der Anreicherungszeit wurde mit Hilfe einer Stoppuhr durchgeführt.

Die beschichteten SPME-Fasern wurden von der Firma Supelco, Deisenhofen, bezogen.

Hierbei handelt es sich um Trägerfasern aus Silikat, beschichtet mit chemisch modifizierten Polymerfilmen, welche auch in der Kapillar-Gas-Chromatographie Anwendung finden. Zur Durchführung der Festphasenmikroextraktionen wurde für die polaren Substanzen eine Polyacrylatfaser (PA) und für die unpolaren Substanzen ⁸² eine Polydimethylsiloxanfaser (PDMS, beide Fa. Supelco, Deisenhofen) ausgewählt. Beide Fasern sind für den Einsatz zur Analyse flüchtiger und mittelflüchtiger Verbindungen optimal geeignet ^{88, 133}. Zur Erzielung einer maximalen Anreicherung auf der Faser wurde die für den jeweiligen Fasertyp größtmögliche Schichtdicke der stationären Phase von 85 µm für die Polyacrylatfaser und 100 µm für die Polydimethylsiloxanfaser eingesetzt ¹³⁴.

Tabelle 3: Parameter der HS-SPME-Anreicherung

Parameter :	Einheit	
Schichtdicke Polydimethylsiloxanfaser	µm	100
Schichtdicke Polyacrylatfaser	µm	85
Anreicherungszeit	min	2-15
Rührgeschwindigkeit in der Probe	U/min	1500
Probenvolumen	mL	10
Headspacevolumen	mL	15
Temperatur Probe	°C	20-24 (Umgebungstemperatur)

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Parameter der Headspace-SPME zusammengefaßt, die Anreicherungszeiten der einzelnen Analyten und der verwendete Fasertyp sind in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Anreicherungszeiten und verwendeter Fasertyp für die untersuchten Substanzen

Substanz	Faser	Anreicherungszeit
Benzol, Toluol, o-Xylol, Ethylbenzol, Styrol	PDMS	2 min
Trichlorethen, Tetrachlorethen, Cis-1,2-Dichlorethen	PDMS	2 min
Naphthalin	PDMS	15 min
Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol	PA	15 min
Phenol [*] , ^{**}	PA	15 min

* Anreicherung aus auf pH 2 angesäuerter Wassermatrix

** Anreicherung aus gesättigter NaCl-Lösung auf pH2 angesäuert

Die Substanz Phenol weist gegenüber den übrigen untersuchten Substanzen eine bis zu 10^5 -fache erhöhte Wasserlöslichkeit auf, so daß, bezogen auf das chemische Gleichgewicht, eine Anreicherung dieser Substanz mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion genauer untersucht wurde.

Beim Phenol wurde zusätzlich zur Anreicherung aus einem mit bidestilliertem Wasser angesetzten Standard eine Anreicherung aus mit HCl angesäuertem wäßrigen Standard (pH 2) durchgeführt, weil erwartet wurde^{135, 136}, daß eine Ansäuerung die Löslichkeit des Phenols im Wasser stark vermindert und damit die Verfügbarkeit desselben im Headspace der Proben erhöht. Zusätzlich zur pH-Wert Senkung wurde in einer weiteren Versuchsreihe das Wasser bis zur Sättigung mit NaCl aufgesalzen, um zu prüfen, ob dadurch die Extraktionsausbeute auf der Faser weiter zu verbessern ist.

3.3.3.2. Probenaufgabe und Messung im UV-Ionenmobilitätspektrometer

Die auf der SPME-Faser angereicherten Analyten wurden in der unter Punkt 3.1.3. beschriebenen Thermodesorptionseinheit wieder freigesetzt. Dazu wurde die Faser mittels Durchstoßen des Septums in die heiße Desorptionseinheit eingeführt. Im

SPME-Interface wurde die Faser erneut aus der Injektionskanüle herausgeführt, um die Substanzen aus der stationären Phase zu thermodesorbieren. Zur vollständigen Desorption mußte die Faser einige Minuten einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der angereicherten Substanzen ausgesetzt werden. Die Desorptionszeiten wurden auf der Grundlage von Literaturangaben¹³⁷ festgelegt. Die leichtflüchtigen Substanzen, wie z. B. Benzol, wurden bei 180 °C während 2 min und die mittelflüchtigen Substanzen, wie z. B. die Chlorbenzole, bei 220 °C 5 min lang thermodesorbiert. Die Überprüfung auf Vollständigkeit der Desorption für die jeweilige Analytsubstanz geschah empirisch mit dem Standard der jeweils höchsten Konzentration durch eine nachfolgende zweite Desorption.

Die Analyten wurden nach erfolgter Thermodesorption durch Umschalten der elektrischen Mehrwegeventile aus dem Glasliner der SPME-Thermodesorptionseinheit mit Hilfe des Trägergases ausgespült und über eine PEEK-Kapillare direkt in den Ionisationsraum des UV-IMS eingeleitet. Dies kann bei hohen Konzentrationen (Anreicherung aus Wasser mit mehr als 5 mg/L des jeweiligen Analyten) mehrere Minuten dauern, d. h. es müssen 10 bis 300, in Ausnahmefällen auch bis zu 500 Einzelspektren aufgenommen werden.

Ziel des Injektionsvorganges ist es, über einen möglichst hohen Trägergasfluß kurze Probenaufgabezeiten zu realisieren, so daß ein schneller Spektrenverlauf mit ausreichenden Signalhöhen erreicht wird, da die Aufnahme der Spektren nur so lange möglich ist, wie das Signal über dem Rauschen liegt. Zur Kontrolle der Gasflüsse diente ein elektronisch gesteuerter Durchflußmesser (Drycal DC-Lite DC1704, Fa. Bios International, Ottobrunn), welcher bei Bedarf in den zu messenden Volumenstrom integriert wurde.

Die zur Ionisierung der Komponenten eingesetzte 10,6 eV UV-Lampe wurde deshalb ausgewählt, weil sie selektiv die zu analysierenden Substanzen ionisiert, nicht aber das zur Herstellung der Kalibrierlösungen eingesetzte Lösungsmittel Methanol, dessen Ionisierungspotential mit 10,84 eV höher liegt¹³⁸.

Die in Abschn. 3.3.2 beschriebenen optimierten Betriebsparameter für das UV-IMS wurden auch hier benutzt.

3.3.3.3. Durchführung der Kalibrierung

Nach den in den Abschnitten 3.3.3.1 und 3.3.3.2 beschriebenen Verfahren erfolgte auch die Erstellung der Kalibrationskurven in einem Konzentrationsbereich von 100 µg/L bis 10 mg/L. Die hierzu ausgewählten Konzentrationen der Kalibrierstandards für die jeweiligen Substanzen sind detailliert in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Übersicht über die Konzentrationen der Kalibrierstandards, sowie Fasertypen für die ausgewählten Substanzen

Substanz	Faser	Konzentration der Kalibrierstandards in mg/L
Benzol	PDMS	1-2,5-5-7,5-10
Toluol	PDMS	1-2,5-5-7,5-10
o-Xylol	PDMS	0,1-0,5-1-2,5-5-7,5-10
Ethylbenzol	PDMS	0,1-0,25-0,5-0,75-1-2,5-5-7,5-10
Styrol	PDMS	0,1-0,25-0,5-0,75-1
Naphthalin	PDMS	0,25-0,5-0,75-1-2,5-5-7,5-10
Cis-1,2-Dichlorethen	PDMS	1-2,5-5-7,5-10
Trichlorethen	PDMS	1-2,5-5-7,5-10
Tetrachlorethen	PDMS	0,5-1-2,5-5-7,5-10
Chlorbenzol	PA	0,75-1-2,5-5-7,5-10
1,2-Dichlorbenzol	PA	0,5-1-2,5-5-7,5-10
1,3-Dichlorbenzol	PA	1-2,5-5-7,5-10
1,4-Dichlorbenzol	PA	0,5-1-2,5-5-7,5-10
1,2,3-Trichlorbenzol	PA	1-2,5-5-7,5-10
1,2,4-Trichlorbenzol	PA	0,5-1-2,5-5-7,5-10
1,3,5-Trichlorbenzol	PA	1-2,5-5-7,5-10
Phenol	PA	1-2,5-5-7,5-10
Phenol*	PA	1-2,5-5-7,5-10
Phenol**	PA	1-2,5-5-7,5-10

* Anreicherung aus auf pH 2 angesäuerter Wassermatrix

** Anreicherung aus gesättigter NaCl-Lösung auf pH2 angesäuert

Pro Analytsubstanz wurden mindestens fünf verschiedene Konzentrationen zur Erstellung einer Kalibration angesetzt. Zu jedem Kalibrationspunkt wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Analysenmethode über das Gesamtverfahren wurde für die Polydimethylsiloxanfaser eine o-Xylol-Probe der Konzentration

2,5 mg/L und für die Polyacrylatfaser eine 1,4-Dichlorbenzol-Probe der gleichen Konzentration regelmäßig analysiert.

Als Blindprobe diente mit 10 µL des Lösungsvermittlers Methanol dotiertes, bidestilliertes Wasser (10 mL), welches ebenfalls über das Gesamtverfahren analysiert wurde. Hierbei handelte es sich um die maximal vorkommende Methanolkonzentration in den angesetzten Kalibrierlösungen.

3.3.4. Anwendung der entwickelten Feldmethode zur Untersuchung organischer Grundwasserkontaminationen

3.3.4.1. Grundwasser aus einem Tetrachlorethen-Störfall am Standort eines metallbearbeitenden Betriebes

Die in der Arbeit untersuchte Grundwasserprobe stellt ein Grundwasser dar, welches durch kontinuierliche Versickerung von Tetrachlorethen durch eine undichte Bodenplatte in einem metallverarbeitenden Betrieb¹³⁹ kontaminiert worden ist.

Der Kontaminant Tetrachlorethen ist einer der vier wichtigsten chlorierten Kohlenwasserstoffe, welcher derzeit schwerpunktmäßig in der metallverarbeitenden Industrie und in chemischen Reinigungen eingesetzt wird. Die flüssige Substanz ist schwerer als Wasser und nur in geringen Konzentrationen im Wasser löslich; es handelt sich um eine sog. DNAPL-Phase (aus dem Englischen: Dense non aqueous phase liquid)¹⁴⁰. Bei Versickerung ins Grundwasser sammelt sich dieser Schadstoff unterhalb des Grundwasserleiters an, und es bildet sich in Richtung der Grundwasserflussrichtung eine Fahne aus. Auf diese Weise kann sich eine Grundwasserkontamination räumlich extrem ausbreiten^{141, 142}. Im Grundwasser können chlorierte Kohlenwasserstoffe nicht abgebaut werden. Ohne geeignete Sanierungsmaßnahmen bleiben sie über Jahrhunderte erhalten¹⁴³.

Zur Festphasenmikroextraktion wurden 10 mL Grundwasserprobe mit Hilfe einer 100 µm Polydimethylsiloxanfaser extrahiert. Die Faser wurde während 2 min im Headspace der intensiv gerührten Probe exponiert und unmittelbar danach über 5 min bei 180 °C thermodesorbiert. Das Thermodesorbat wurde auf eine Multi-Kapillarsäule aufgegeben (s. Abschn. 3.3.4.3) und das Säuleneluat in das UV-IMS eingeleitet. Die thermodesorbierten Analyten wurde durch vier aufeinanderfolgende Injektionen aus der Thermodesorptionseinheit auf die MCC dosiert, bei den die elekt-

ronischen Mehrwegventile jeweils für 20 s geöffnet würden, um die Trennsäule nicht zu überladen.

Das UV-IMS wurde in einer ersten Untersuchung der Probe ohne Anlegen einer Gitterspannung in der Funktion eines Photoionisationsdetektors betrieben, um die Retentionszeit des Tetrachlorethen auf der Multi-Kapillarsäule zu bestimmen.

Anschließend erfolgte die Untersuchung eines weiteren gemäß der obigen Beschreibung aufbereiteten und über MCC vorgetrennten Aliquotes der Probe im UV-IMS unter den in Abschn. 3.3.3.2 beschriebenen Bedingungen.

3.3.4.2. Grundwasser aus einem ehemaligen Gaswerksstandort

Zur Entnahme der zweiten Grundwasserprobe, welche mittels der entwickelten Feldmethode analysiert werden sollte, wurde ein ehemaliger Gaswerksstandort im Ruhrgebiet ausgewählt.

Die Gasgewinnung erfolgte an diesem Standort aus Steinkohle, welche gebrochen und in Schrägretortenöfen verbrannt und vergast wurde. Der durch die Kohlevergasung entstandene Koks wurde ohne weitere Untergrundabdichtung durch Besprengen mit Wasser gekühlt. Das entstandene Rohgas wurde gekühlt, mechanisch von Teer und durch Kondensation von Ammoniak befreit. In einem weiteren Reinigungsschritt wurde dem Gas der Schwefelwasserstoff entzogen. Teer und Ammoniak wurden zumeist auf dem Gelände zwischengelagert. Aus verschiedenen Produktions- und Lagerbereichen des Standortes gelangten im Laufe der Jahrzehnte gaswerkstypische Schadstoffe wie z. B. Teeröle in den Untergrund und verunreinigten Boden und Grundwasser. Die Hauptkontaminanten stellten Cyanide, Benzol und Naphthalin dar.

Zur Abtrennung der organischen Analyten aus 10 mL der Grundwasserprobe durch Headspace-Festphasenmikroextraktion wurden diese mit einer 100 µm Polydimethylsiloxanfaser extrahiert. In Anlehnung an die zur ausreichenden Extraktion des Naphthalins notwendige Extraktionszeit wurde die Faser 15 min im Headspace der intensiv gerührten Probe exponiert und unmittelbar danach während 5 min bei 220 °C thermodesorbiert.

Die weitere Analyse der auf der Faser angereicherten Analyten erfolgte analog zur ersten Grundwasserprobe.

3.3.4.3. Einsatz einer Multi-Kapillarsäule zur Vortrennung von Substanzgemischen

Da bei den Inhaltsstoffen der untersuchten Grundwasserproben unpolare Substanzen vorlagen, wurde eine Multi-Kapillarsäule mit einer unpolaren Phase zur Vortrennung eingesetzt.

Tabelle 6: Parameter der eingesetzten Multi-Kapillarsäule:

Parameter	
Säulenlänge	100 cm*
Bodenzahl / m	ca. 5000
Anzahl der gebündelten Kapillaren	ca. 1000*
Innendurchmesser der Kapillaren	40 µm*
Säulendurchmesser	3 mm
Polarität	unpolar (SE-30 Phase)*
Filmdicke	200 nm*
Betriebstemperatur	22-24 °C (Umgebungstemperatur)
Trägergasfluß	1 L/min

*Angaben des Herstellers

Das Thermodesorbat wurde durch Umschalten der elektronischen Mehrwegeventile direkt auf die MCC aufgegeben. Der Trägergasfluß betrug, ebenso wie bei den Kalibrationsmessungen, 1 L/min. Die Trennungen wurden bei Umgebungstemperatur durchgeführt, da die feldtaugliche Analysenmethode mit minimiertem gerätetechnischem Aufwand umgesetzt werden sollte.

Die wesentlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften und Betriebsparameter der eingesetzten Multi-Kapillarsäule sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

3.3.4.4. Vergleichende Quantifizierung der Grundwasserkontaminationen mit genormten Analysenmethoden

Die genormten Methoden, welche vergleichend zur Analyse der in dieser Arbeit untersuchten Grundwasserproben eingesetzt wurden, kommen sowohl bei der Abwas-

seranalytik (Abwasserverordnung ¹⁴⁴) als auch im Rahmen der Sanierungsuntersuchung standardmäßig zur Anwendung.

Die Grundwasserprobe aus dem Tetrachlorethenschadensfall wurde auf Tetrachlorethen nach der ENISO Norm 10301 ¹⁴⁵ analysiert, Benzol und Naphthalin aus der Grundwasserprobe des Gaswerksstandortes wurden gemäß der DIN 38409 Teil 9 bestimmt ¹⁴⁶. Nach erfolgter Flüssig-Flüssig-Extraktion, direkt in den Probenflaschen, auf einem Probenschüttler (HS 501, Fa. IKA, Staufen), wurde der jeweilige Extrakt mittels eines Mikroseparators abgetrennt. Die gelösten Analyten wurden im Injektionssystem (KAS 3, Fa. Gerstel, Mühlheim) des Referenz-Gas-Chromatographiesystems (HP 5890 Serie II, Fa. Hewlett-Packard, Böblingen) verdampft, gas-chromatographisch getrennt (Trennsäule 50 m Fused Silicagel Kapillarsäule des Typs FS-FFAP-CB-0,25, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Fa. CS-Chromatographieservice, Langerwehe) und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) bzw. eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) detektiert.

Die wichtigsten Schritte der analytischen Verfahrensabläufe sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Übersicht über den Verfahrensablauf bei Analyse gemäß ENISO Norm 10301 und DIN 38409 Teil 9:

Parameter	Einheit	ENISO Norm 10301	DIN 38409 Teil 9
Extraktionsmittel		n-Hexan	n-Pentan
Extraktionszeit	min	5	5
Ruhezeit nach Extraktion	min	30	30
Probemenge	g	400 es erfolgte jeweils eine genaue Einwaage	400 es erfolgte jeweils eine genaue Einwaage
Volumen Extraktionsmittel	mL	25	25
Temperatur Probe	°C	20-25 (Umgebungstemperatur)	20-25 (Umgebungstemperatur)
Temperatur Injektionsblock GC	°C	35-260 (Gradient)	35-260 (Gradient)
Temperatur FID	°C	30	300
Temperatur ECD	°C	320	320
Trägergas		Stickstoff 5.0 (99,999%)	Stickstoff 5.0 (99,999%)
Gasfluß Trägergas	mL/min	2,8	2,8
Länge GC-Kapillarsäule	m	50	50
Schichtdicke GC-Kapillarsäule	µm	0,25	0,25

Parameter	Einheit	ENISO Norm 10301	DIN 38409 Teil 9
Starttemperatur GC	°C	35	35
Endtemperatur GC	°C	260	260
Temperaturprogramm GC		Level 1: 35 °C - 20 min halten Level 2: 10 K/min bis 220 °C - 10 min halten Level 3: 40 K/min bis 260 °C Level 4: 260 °C - 5 min halten	Level 1: 35 °C - 20 min halten Level 2: 10 K/min bis 220 °C - 10 min halten Level 3: 40 K/min bis 260 °C Level 4: 260 °C - 5 min halten

3.4. Datenerfassung und -verarbeitung

Die im ISAS entwickelte und gebaute Versorgungseinheit¹²² ermöglichte die Spannungsversorgung der UV Lampe und die Verstärkung des Messsignals. Signale im nA-Bereich wurden über einen Strom-Spannungswandler in eine Spannung von 0 - 5 V transformiert.

Die Signalaufnahme und Verarbeitung erfolgte über einen Personalcomputer (Pentium 1, 133 MHz, 32 MB RAM) mit einer 16 Bit A/D-Wandler-Karte (Fa. Keithley-Metrabyte Corporation, Taunton, USA) und einem im ISAS¹²² auf der Basis von Test Point für Windows (Fa. Capital Equipment Co., Burlington, USA) entwickelten Aufnahmeprogramm.

Im Rechner wird durch Bildung eines Durchschnittssignals aus dem Übereinanderlegen verschiedener Spektren das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Bei allen Messungen wurden jeweils 10 Spektren gemittelt.

Die Gaußkurvenunterlegung zur Bestimmung der Driftzeiten aus den Mobilitätsspektren erfolgte mit Hilfe des Programmes Peak Fit (SPSS Inc., Richmond, USA).

Die Integration der Spektren wurde mit einem auf der Basis von MATLAB (Fa. The MathWorks, Inc., Natick, USA) entwickelten Programm durchgeführt, wobei wahlweise über alle im Spektrum vorhandenen Signale oder in Auswertung der Gaußkurvenunterlegung einzelner Substanzspektren mittels Peak Fit, durch individuelles Setzen der Integrationsgrenzen für Einzelpeaks, integriert werden konnte. Dabei wurde bei

jeder einzelnen Integration eine spektrenspezifische Basislinien-Korrektur durchgeführt. Zur Quantifizierung wurde die Summe der Signalflächen der Substanzen über alle aufgenommenen Spektren gebildet.

Die Berechnung der statischen Kenngrößen der Kalibrationsfunktionen erfolgte mittels des Programms SQS 98 (Fa. Perkin Elmer, Überlingen) zur statistischen Qualitätssicherung, welches in Anlehnung an die DIN-Normen zur Kalibrierung von Analyseverfahren¹⁴⁷ und zur Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- bzw. Bestimmungsgrenze¹⁴⁸ auf der Grundlage des Programmes Excel (Fa. Microsoft Corporation, Redmont, USA) programmiert ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Optimierung des Versuchsaufbaus

Zur Optimierung des Meßsystems im Hinblick auf die bestmögliche Ionisierungsausbeute im UV-Ionenmobilitätsspektrometer wurden der Einfluß des Trägergasflusses und der Position der Trägergaseinlaßkapillare innerhalb des Ionisierungsraumes untersucht. Dazu wurde ein zertifizierter gasförmiger Acetonstandard der Konzentration 4,55 ppm_v in Stickstoff unter den nachfolgend beschriebenen modifizierten Bedingungen in das UV-IMS eingeleitet, und aus den jeweiligen Ionenmobilitätsspektren wurde die Gesamtsignalfäche des Acetonsignals durch Integration ermittelt. In der nachfolgenden Abbildung 11 ist die Fläche des Acetonsignals in Abhängigkeit vom Trägergasfluß aufgetragen.

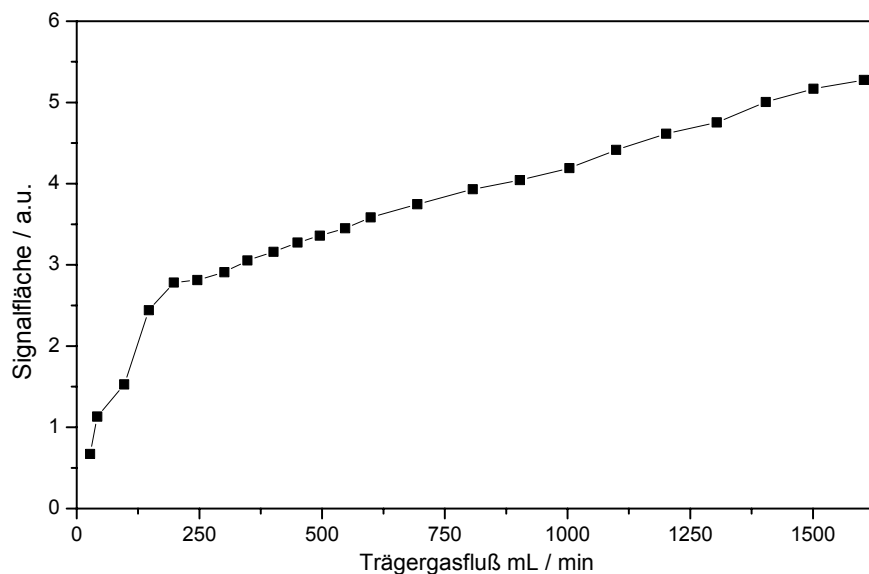


Abbildung 11: Fläche des Acetonsignals (UV-IMS) als Funktion des Trägergasflusses

Aus Abbildung 11 geht hervor, daß die Fläche des Meßsignals mit steigendem Trägergasfluß stetig zunimmt. Oberhalb von 1 L/min kam es jedoch zu Störungen beim Umschalten der elektronisch gesteuerten Ventile in der Meßapparatur, so daß ein Trägergasfluß von 1 L/min im Hinblick auf die Gesamtstabilität des Meßsystems ge-

wählt wurde. Der hohe Trägergasfluß verbesserte zusätzlich die Geschwindigkeit der in Abschn. 3.3.3.2. beschriebenen Injektion der von einer SPME-Faser in einer Thermodesorptionseinheit desorbierten Analyten in das UV-IMS.

Ziel einer weiteren Meßreihe war es, die Positionierung der Einlaßkapillare im Ionisierungsraum unter Berücksichtigung der Richtung und begrenzten Reichweite der ionisierenden UV-Strahlung zu optimieren.

In der Abbildung 12 ist die Größe der Signalfäche des oben beschriebenen gasförmigen Acetonstandards in Abhängigkeit von der Position der Einlaßkapillare im Ionisierungsraum für zwei unterschiedliche Trägergasflüsse aufgetragen. Es sind der Beginn (0 mm) und das Ende des Ionisierungsraumes (15 mm) und die Mitte der axial ausgerichteten UV-Lampe (7,5 mm) skizziert. Die UV-Strahlung fällt senkrecht zur Strömung des Trägergases aus der Einlaßkapillare ein (s. Abb. 4).

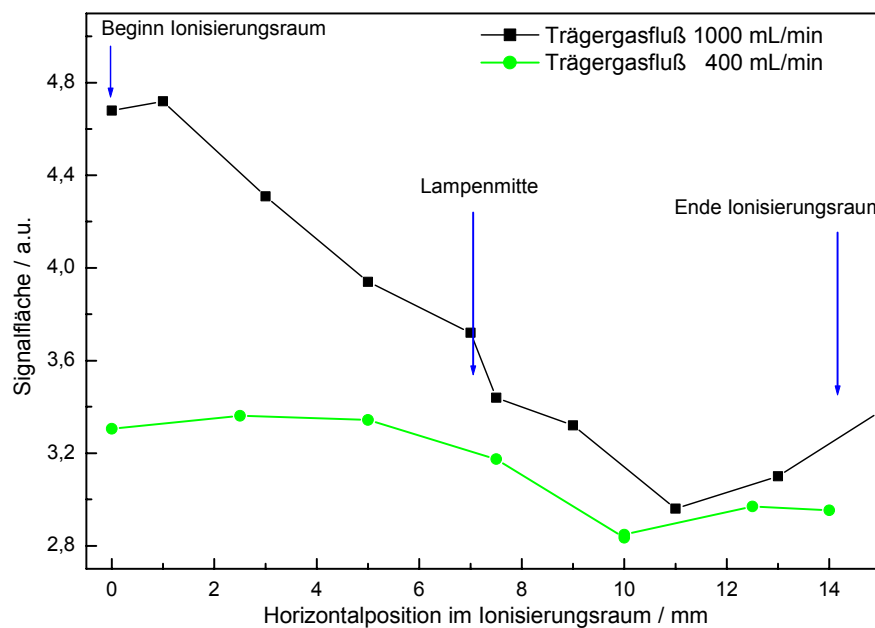


Abbildung 12: Signalfäche eines Acetonstandards (UV-IMS) als Funktion der Position der Einlaßkapillare im Ionisierungsraum

Die Abbildung 12 zeigt, daß die Signalfäche zunächst mit zunehmender Eindringtiefe der Einlaßkapillare in den Ionisierungsraum abnimmt und nach Durchlaufen eines Minimums wieder leicht ansteigt.

Es ist zu vermuten, daß die Analytmoleküle mit Verschiebung der Einlaßkapillare des Trägergases in den Ionisierungsraum hinein in zunehmendem Maße mit der Driftgasströmung ausgespült und dadurch von der ionisierenden Strahlung nicht erfaßt werden, wodurch die Ionisierungsausbeute abnimmt. Bei Positionen in der Nähe der Wandung auf der gegenüberliegenden Seite des Ionisierungsraumes nimmt das Signal wieder geringfügig zu. Dabei könnte es sich um einen Pralleffekt an der Wandung des Ionisierungsraumes handeln. Durch den Rückprall gelangt ein erhöhter Anteil der Analyten wieder zurück in Richtung der Mitte des Ionisierungsraumes, wo er von der Strahlung der UV-Lampe ionisiert werden kann.

Die Abbildung zeigt, daß eine Positionierung der Einlaßkapillare direkt am Beginn des Ionisierungsraumes die beste Position im Hinblick auf eine möglichst hohe Ionisierung ist.

Alle in den nachfolgenden Ergebnisabschnitten gezeigten Ionenmobilitätsspektren wurden folglich bei einem Trägergasfluß von 1 L/min unter Positionierung der Einlaßkapillare unmittelbar am Beginn des Ionisierungsraumes aufgenommen.

4.2. Direkte Detektion gasförmiger organischer Verbindungen

Um einen möglichen Einfluß unterschiedlicher Injektionsarten der Analyten in das UV-IMS bei gleicher Detektion zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den Bestimmungen der Substanzen aus der Wassermatrix mittels Headspace-SPME / UV-IMS, welche den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen, gasförmige Standards direkt mit Hilfe des eingesetzten UV-IMS analysiert.

Die in Abschn. 3.3.3.2. für die wäßrigen Standards beschriebenen Bedingungen wurden auch für die Spektren der gasförmigen Standards im UV-IMS eingehalten, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. So wurde ebenfalls eine hohe Gitteröffnungszeit von 1 ms aus Gründen der Maximierung des Signal-Rausch-Verhältnisses unter Inkaufnahme einer verminderten Auflösung gewählt.

Die Abbildung 13 zeigt das Mobilitätsspektrum von Aceton, welches als zertifizierter gasförmiger Standard direkt in den Ionisierungsraum des UV-IMS eingeleitet wurde. Alle in der Arbeit aufgetragenen Driftzeitwerte wurden um die halbe Gitteröffnungszeit (0,5 ms) korrigiert. Um die genaue Peaklage zu ermitteln, wurden die erhaltenen

Ionenmobilitätsspektren mittels des Auswertungsprogrammes Peak Fit (s. Abschnitt 3.4), wie in der Abbildung 13 dargestellt, mit Gaußkurven unterlegt.

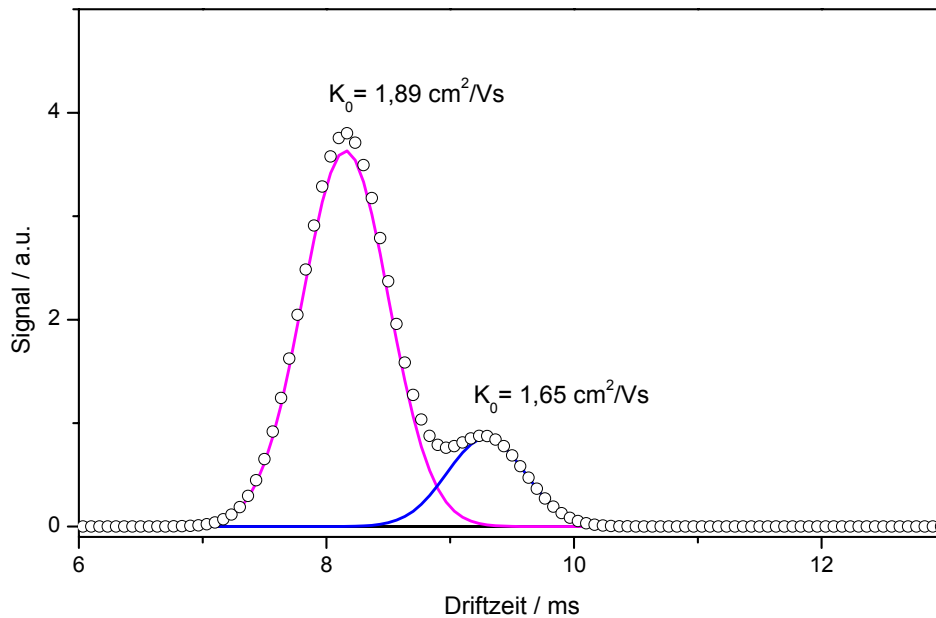


Abbildung 13: Ionenmobilitätsspektrum von Aceton mit Unterlegung von Gaußkurven

Im Ionenmobilitätsspektrum sind ein Hauptpeak, vermutlich der Molekülionenpeak (MH^+)¹⁴⁹, mit einer Driftzeit von 8,17 ms und ein Nebenpeak bei einer Driftzeit von 9,30 ms, der möglicherweise auf die Bildung von Dimeren zurückzuführen ist, zu sehen. Die aus den gemessenen Driftzeiten gemäß Gleichung 5 (Abschn. 2.1.1.) berechneten reduzierten Mobilitäten betragen $1,89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für den Hauptpeak und $1,65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für den Nebenpeak.

Der zertifizierte Acetonstandard wurde genutzt, um im Sinne der analytischen Qualitätssicherung die Stabilität und Reproduzierbarkeit des eingesetzten Meßsystems zu untersuchen.

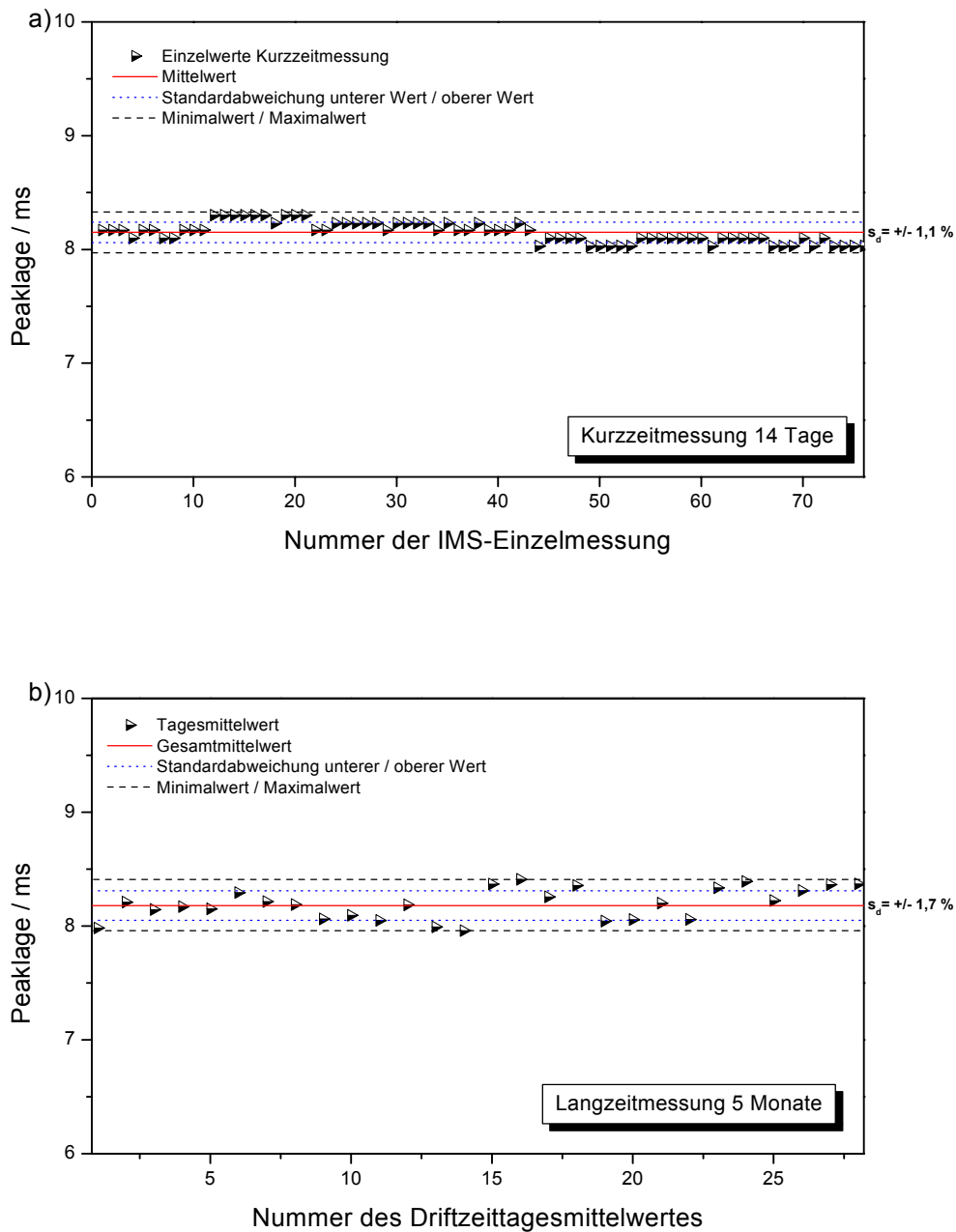


Abbildung 14: Überprüfung der Driftzeitstabilität von Aceton in einem UV-IMS
a) Kurzzeitmessung über 14 Tage
b) Langzeitmessung über 5 Monate

Damit die Driftzeit bzw. die daraus berechnete reduzierte Mobilität als substanzspezifisches Kriterium zur Identifizierung eingesetzt werden konnte, wurde die Peaklage des Hauptpeaks des Aceton - Ionenmobilitätsspektrums mindestens nach Ablauf von

je 10 Meßtagen, zur Kontrolle der Driftzeitstabilität des Meßsystems vermessen. Falls aus Gründen eines Eingriffs in das Meßsystem (z. B. Wechsel der Gasflasche für das Drift- bzw. Trägergas) erforderlich, geschah dies auch zwischenzeitlich.

In Abbildung 14a und 14b wird das Ergebnis einer Kurzzeitmessung über 2 Wochen mit dem Ergebnis einer Messung über insgesamt 5 Monate vergleichend dargestellt. In der Abbildung 14a handelt es sich um Einzelwerte, während die in der Abbildung 14b aufgetragenen Punkte zur Verbesserung der Übersichtlichkeit Mittelwerte aus jeweils 10 - 20 Einzelmessungen darstellen.

Wie die Abbildung 14a verdeutlicht, ist die Driftzeit über einen Zeitraum von 2 Wochen im Rahmen einer Standardabweichung von $\pm 1,1$ % stabil.

Die Schwankungen der Driftzeit sind geringfügig und insbesondere durch geräte-technische Grenzen zu begründen. Bedingt durch die Abtastrate können bei der für die Messungen eingestellten Frequenz von 15 KHz bereits Driftzeitunterschiede von $67 \mu\text{s}$ auftreten, das sind $0,8$ % von Mittelwert.

Über einen längeren Zeitraum von 5 Monaten (Abbildung 14b) erhöht sich die Standardabweichung der Driftzeit auf $\pm 1,7$ %. Da das UV-IMS nicht temperiert wird, können hier u. a. jahreszeitlich bedingte Temperaturänderungen als Grund genannt werden. Eine Temperaturänderung von beispielsweise 10 K bewirkt eine Driftzeitänderung von mehr als $0,2 \text{ ms}$, d. h. $2,4$ % vom Mittelwert. Für alle nachfolgend angegebenen Driftzeitwerte wird daher ebenfalls eine maximale Driftzeitänderung von $\pm 1,7$ % angenommen.

Im Hinblick auf stabile Meßbedingungen während der Kalibrierung der einzelnen Analyten, bei deren Bestimmung aus der wäßrigen Phase wurde zur analytischen Qualitätssicherung eine quantitative Auswertung des Signals des zertifizierten Acetonstandards durchgeführt.

Die aus den wiederholten Messungen des Acetonstandards über einen Zeitraum von 5 Monaten ermittelten Signalflächen sind in Abbildung 15 gezeigt.

Ausgehend von der bei diesen Wiederholungsmessungen erzielten Standardabweichung von $\pm 6,3$ %, kann eine über diesen Zeitraum vergleichbare Ionenbildungsrate des UV-IMS angenommen werden.

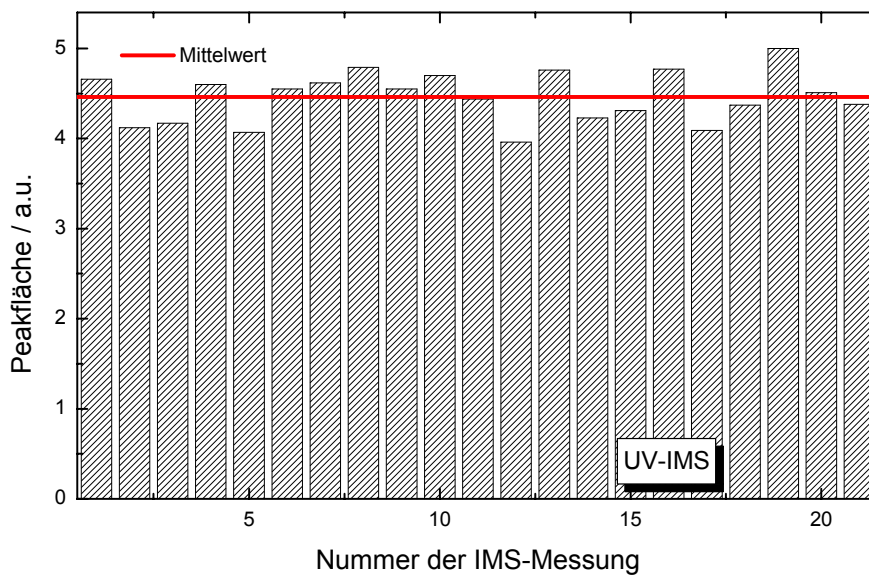


Abbildung 15: Aus dem Ionenmobilitätsspektrum eines zertifizierten Acetonstandards ermittelte Peakfläche. Wiederholungsmessungen über einen Zeitraum von 5 Monaten

Begleitend zur Untersuchung mit dem Acetonstandard wurde bei einigen Messungen die Feuchte des Trägergases bzw. Driftgases bestimmt. Die ermittelten Feuchten lagen zwischen 1,2 ppm_v und 4,3 ppm_v. Eine Korrelation der Feuchte zur Größe des Acetonsignals war bei diesen Messungen nicht zu beobachten.

Beispielhaft sollen nachfolgend einige Ionenmobilitätsspektren der untersuchten Verbindungen dargestellt und diskutiert werden, um die Vorteile der in dieser Arbeit angewendeten Photoionisation zu verdeutlichen.

In Abbildung 16 ist das Ionenmobilitätsspektrum der Substanz o-Xylol gezeigt. Die o-Xylolkonzentration im Trägergas betrug 8,4 µg/L. Im Spektrum sind neben einem Hauptpeak drei kleine Peaks mit höheren Driftzeiten zu beobachten, wobei die Fläche des zweiten bzw. dritten Peaks jeweils weniger als 2,5 % der gesamten Signalfläche beträgt, während der Hauptpeak 94 % der Gesamtfläche ausmacht. Es handelt sich bei den Ionen längerer Driftzeit vermutlich um Clusterionen wie z. B. Dimerionen bzw. Ionen von Wasserclustern des o-Xylol.

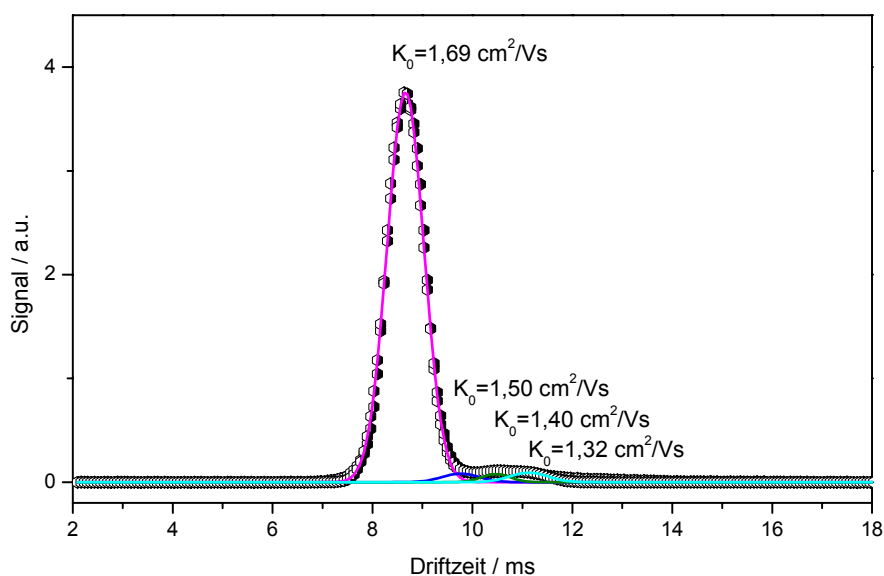


Abbildung 16: Ionenmobilitätsspektrum von o-Xylol mit Unterlegung von Gaußkurven

Für die genauere Untersuchung der zusätzlich gebildeten Ionenarten wäre eine massenspektrometrische Analyse durchzuführen. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen, so daß eine eindeutige Identifizierung der zugehörigen Ionen nicht erfolgen kann.

In der nachfolgenden Tabelle 8 sind die reduzierten Mobilitäten zu allen mittels Gaußkurvenunterlegung ermittelten Peaklagen der untersuchten nichtchlorierten aromatischen Verbindungen im Überblick aufgeführt.

Die Mehrheit der in den Ionenmobilitätsspektren vorhandenen Nebenpeaks weist eine Fläche auf, die relativ zur Gesamtfläche lediglich 1,5 – 7,6 % beträgt. Lediglich die Fläche des Vorpeaks im Toluolspektrum ($K_0 = 1,86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) macht 11,6 % der Gesamtfläche aus, und die Fläche des Nebenpeaks 1 im Mobilitätsspektrum des Ethylbenzols ($K_0 = 1,41 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) beträgt 14,5 % der Gesamtfläche. In dieser Dominanz des vermutlichen Molekülionenpeaks (M^+) liegt einer der wesentlichen Vorteile der Photoionisation, welche die Identifizierung von Substanzen über die Driftzeit des Hauptpeaks begünstigt.

Tabelle 8: Reduzierte Mobilitäten der Ionen der mittels UV-Licht ionisierten nichtchlorierten aromatischen Verbindungen

Substanz	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$				
	Vorpeak	Hauptpeak	Nebenpeak 1	Nebenpeak 2	Nebenpeak 3
Benzol	1,91	1,62	1,43	1,32	
Ethylbenzol		1,66	1,41	1,29	
Toluol	1,86	1,63	1,41	1,29	
o-Xylol		1,69	1,50	1,40	1,32
Styrol	1,57	1,18	1,03	0,88	
Naphthalin		1,66			

Bei Styrol fällt die im Vergleich zu den übrigen aromatischen Verbindungen deutlich geringere Mobilität auf, welche auf eine Polymerisation schließen lässt.

In Tabelle 9 sind für die untersuchten aromatischen Substanzen die Signalfächen bezogen auf die Anzahldichte der Substanzen relativ zu Benzol aufgeführt.

Tabelle 9: Signalfächen der untersuchten Substanzen bezogen auf Anzahldichte der Substanzen relativ zu Benzol (Benzol = 1)

Substanz	Signalfäche relativ zu Benzol	Ionisierungsenergie / eV
Benzol	1,00	9,28
Toluol	1,52	8,83
o-Xylol	4,71	8,77
Ethylbenzol	3,08	8,60
Naphthalin	9,72	8,14

Die in Tabelle 9 aufgeführten Werte für die relativ zu Benzol ermittelten Signalfächen sind in der nachfolgenden Abbildung 17 gegen die Ionisierungsenergie aufgetragen.

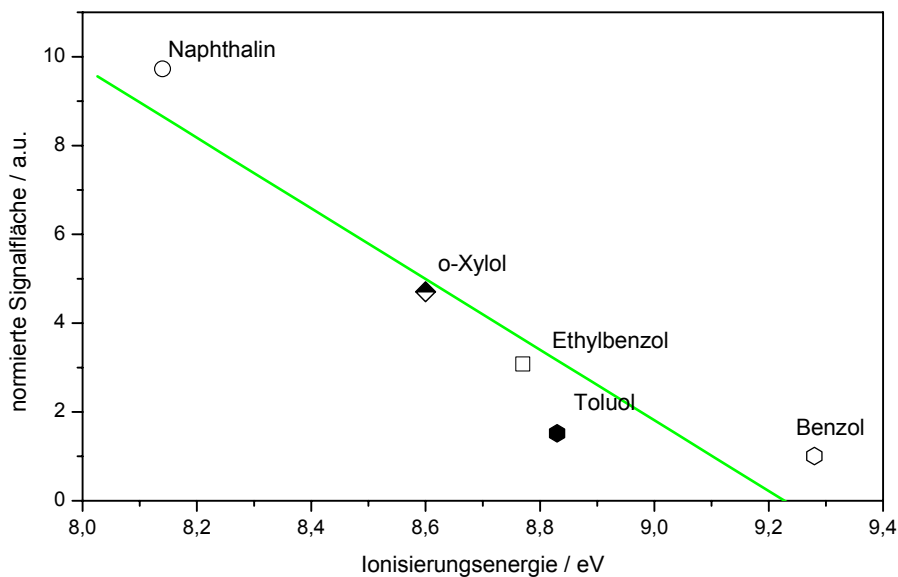


Abbildung 17: Auf Benzol bezüglich Anzahldichte normierte Signalfächen aromatischer Substanzen bei Messung mittels UV-IMS aufgetragen gegen die Ionisierungsenergie

Aus Abbildung 17 wird deutlich, daß die Ionisierungsausbeute mit Abnahme der Ionisierungsenergie zunimmt und die Photoionisation damit besonders für die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten aromatischen Verbindungen, welche eine Ionisierungsenergie von weniger als 10 eV haben, geeignet ist.

Durch die in der Abbildung 18 übereinandergelegten normierten Ionenmobilitätsspektren der chlorierten Ethene werden die Grenzen der Auflösung des eingesetzten UV-IMS deutlich. Bei cis-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen läßt sich wegen der geringen Auflösung eine Basislinientrennung der Peaks nicht erreichen, dennoch können mittels Gaußkurvenunterlegung mehrere Peaks festgestellt werden, deren berechnete reduzierte Mobilitäten in Tabelle 10 zusammengefaßt sind.

Die Konzentrationen im Trägergas betragen bei den Messungen 1,1 µg/L für cis-1,2-Dichlorethen, 105 µg/L für Trichlorethen und 65 µg/L für Tetrachlorethen.

Die ebenfalls untersuchten Chlorbenzole eignen sich gut für eine vergleichende Betrachtung ihrer Mobilitätsspektren, da die Anzahl der Chlorsubstituenten bei gleicher chemischer Grundstruktur (Benzolring) zunimmt.

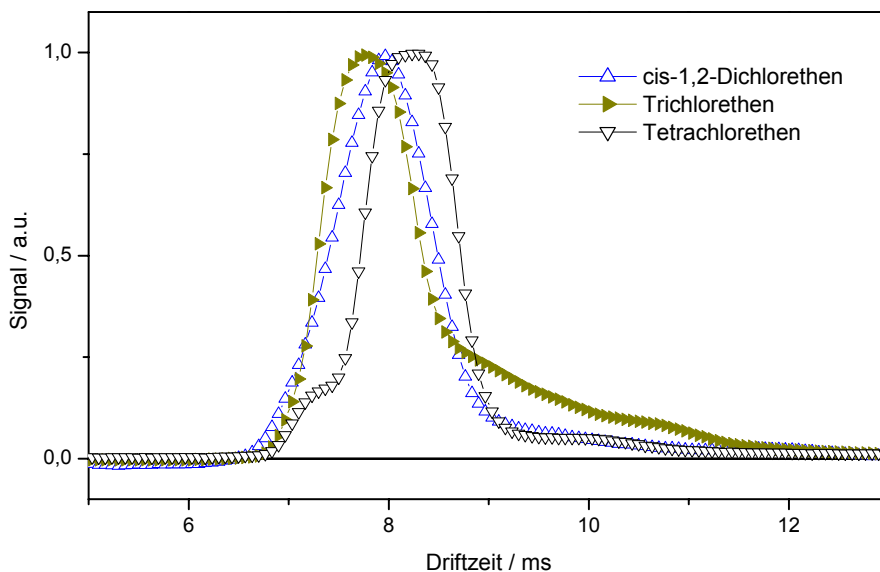


Abbildung 18: Ionenmobilitätsspektren von cis-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen und Tetrachlorethen (normiert und bezüglich der Gitteröffnungszeit korrigiert)

Tabelle 10: Reduzierte Mobilitäten K_0 der positiven Ionen chlorierter Ethene

Substanz	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$				
	Vorpeak	Hauptpeak	Nebenpeak 1	Nebenpeak 2	Nebenpeak 3
cis-1,2-Dichlorethen		1,85	1,56	1,43	1,20
Trichlorethen		1,89	1,68	1,55	1,39
Tetrachlorethen	2,03	1,79	1,54	1,43	

In der Abbildung 19 sind beispielhaft die Mobilitätsspektren von Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1,2,3-Trichlorbenzol als Vertreter der chlorierten Benzole aufgeführt. Bei den zugrunde liegenden Messungen lagen die Konzentrationen der Substanzen im Trägergas bei 22 $\mu\text{g/L}$ für Chlorbenzol, bei 5,1 $\mu\text{g/L}$ für 1,2-Dichlorbenzol und bei 1,7 $\mu\text{g/L}$ für 1,2,3-Trichlorbenzol. Zum besseren Vergleich erfolgt die Spektendarstellung wiederum normiert auf die jeweilige Höhe des Hauptpeakmaximums.

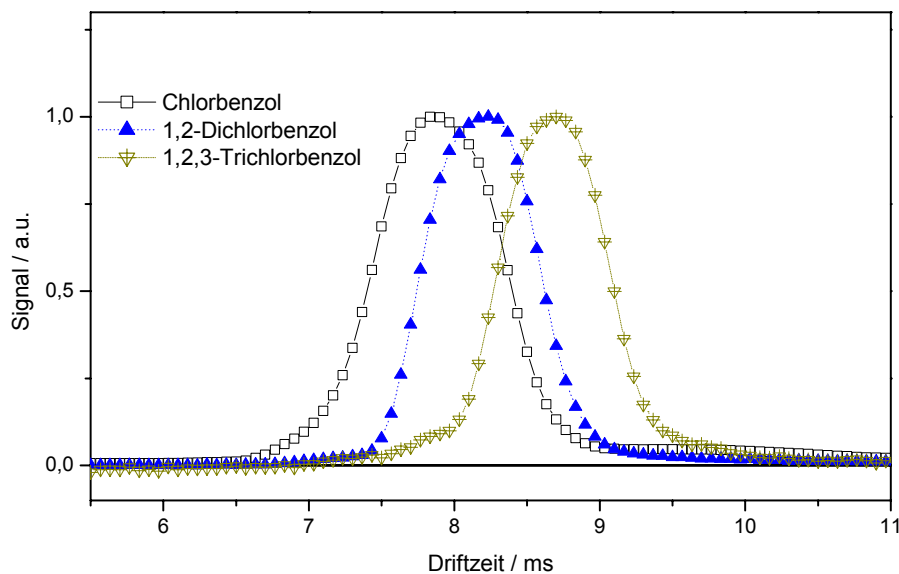


Abbildung 19: Ionenmobilitätsspektren von Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol und 1,2,3-Trichlorbenzol (normiert und bezüglich der Gitteröffnungszeit korrigiert)

Die Driftzeit nimmt mit zunehmender Substitution des Benzolringes zu. Sie liegt für die Hauptpeaks der dargestellten Substanzen bei 7,9 ms für Chlorbenzol, 8,18 ms für 1,2-Dichlorbenzol und 8,83 ms für 1,2,3-Trichlorbenzol. Die Langzeitmessung des zertifizierten Gasstandards (Aceton) ergab eine maximale Driftzeitschwankung von $\pm 1,7\%$. Die Driftzeit des 1,2-Dichlorbenzols liegt um 3,5 % höher als die des Chlorbenzols, und der Driftzeitunterschied zwischen 1,2-Dichlorbenzol und 1,2,3-Trichlorbenzol beträgt 7,4 %. Die Chlorbenzole sind somit bei unterschiedlicher Anzahl von Chloratomen im UV-IMS signifikant über Ihre Driftzeiten voneinander unterscheidbar.

Dies geht auch aus der nachfolgend in Abbildung 20 dargestellten Masse-Mobilitätsrelation hervor.

Bei der Analyse von Gemischen ist jedoch der Einfluß von Ladungstransferreaktionen zu berücksichtigen.

In der Tabelle 11 sind die K_0 -Werte der Hauptpeaks und Nebenpeaks der gemessenen chlorierten Benzole aufgeführt, wobei die Mobilitäten der Hauptpeaks, wie in Abbildung 20 verdeutlicht, mit zunehmender Masse abnehmen.

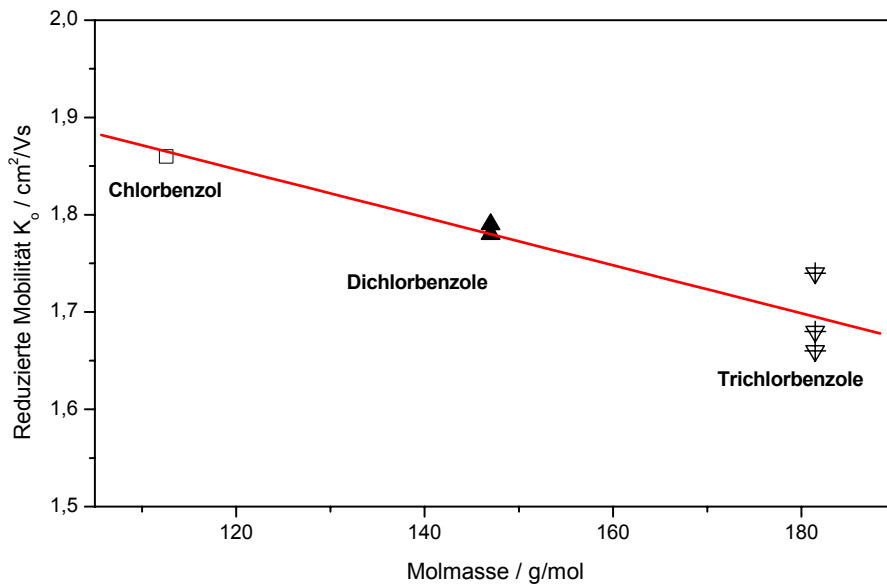


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen der Molmasse und der reduzierten Mobilität K_0 der chlorierten Benzole

Tabelle 11: Reduzierte Mobilitäten K_0 der chlorierten Benzole

Substanz	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2 / \text{Vs}$				
	Vorpeak	Hauptpeak	Nebenpeak 1	Nebenpeak 2	Nebenpeak 3
Chlorbenzol		1,86	1,55	1,43	
1,2-Dichlorbenzol		1,79	1,50		
1,3-Dichlorbenzol	2,02	1,78	1,53	1,36	
1,4-Dichlorbenzol		1,79	1,49		
1,2,3-Trichlorbenzol	1,99	1,66	1,48	1,38	
1,2,4-Trichlorbenzol	1,96	1,74	1,48	1,38	
1,3,5-Trichlorbenzol	1,98	1,68	1,48	1,37	1,24

Offensichtlich hat die Stellung der Chloratome bezogen auf den jeweiligen Chlorierungsgrad keinen signifikanten Einfluß auf die reduzierten Mobilitäten, d. h. die Isomere sind mittels des eingesetzten UV-IMS kaum unterscheidbar. Zur Analyse von Gemischen wäre daher eine Vortrennung, z. B. mittels Multi-Kapillarsäule, empfehlenswert. Die gezeigten Ionenmobilitätsspektren machen nochmals die positiven

Merkmale der Photoionisierung deutlich, da die Spektren im wesentlichen aus einem Peak bestehen. Teilweise auftretende Nebenpeaks haben relativ zum Hauptpeak geringere Intensitäten. Dadurch wird eine Identifizierung von Substanzen über die zum Hauptpeak gehörende Driftzeit bzw. Mobilität enorm begünstigt.

Die Einleitung der gasförmigen Standards wurde zum Vergleich sowohl direkt als auch über die SPME-Thermodesorptionseinheit vorgenommen, um sicherzustellen, daß die Art der Einleitung keinen Einfluß auf die Ionenmobilitätsspektren ausübt.

Tabelle 12: Vergleich der reduzierten Mobilitäten K_0 der Hauptpeaks aller untersuchten Verbindungen bei unterschiedlicher Einleitung der Gasstandards in das UV-IMS

Substanz	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$	
	Hauptpeak bei direkter Einleitung des Gasstandards in das UV-IMS	Hauptpeak bei Einleitung des Gasstandards über die SPME-Thermodesorptionseinheit
Benzol	1,62	1,62
Ethylbenzol	1,66	1,68
Toluol	1,63	1,61
o-Xylol	1,69	1,71
Cis-1,2-Dichlorethen	1,85	1,87
Trichlorethen	1,89	1,91
Tetrachlorethen	1,79	1,81
Chlorbenzol	1,86	1,88
1,2-Dichlorbenzol	1,79	1,81
1,3-Dichlorbenzol	1,78	1,80
1,4-Dichlorbenzol	1,79	1,78
1,2,3-Trichlorbenzol	1,66	1,66
1,2,4-Trichlorbenzol	1,74	1,74
1,3,5-Trichlorbenzol	1,68	1,69
Styrol	1,18	1,19
Naphthalin	1,66	1,64
Phenol	1,82	1,84

Die Tabelle 12 gibt einen Überblick über die reduzierten Mobilitäten der Hauptpeaks für die gemessenen Substanzen und zeigt, daß die K_0 -Werte bei unterschiedlichen Einleitungsmodi gut übereinstimmen.

Die Abweichung der Werte für die reduzierten Mobilitäten der einzelnen Substanzen sind $\leq 0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, d. h. es liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit für die direkte Einleitung des Gases und die Einleitung des Gases über die SPME-Thermodesorptionseinheit nahezu identische Mobilitäten vor. Folglich sind die Ergebnisse, die durch Injektion der von den SPME-Fasern thermodesorbierten Substanzen (aus den wäßrigen Standards angereichert) und durch Messungen gasförmiger Standards erhalten werden (s. Abschn. 4.3.1.2) zumindest bezüglich des Hauptpeaks als unabhängig vom Einleitungsmodus und damit vergleichbar anzusehen.

Das UV-IMS ist, wie aus den vorhergehenden Ausführungen ersichtlich, ein geeignetes Instrument zur qualitativen Identifizierung und quantitativen Bestimmung der *einzelnen* ausgewählten Substanzen.

4.3. Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen aus wäßriger Matrix mit Hilfe der entwickelten Feldmethode

4.3.1. Qualitative Untersuchungen

4.3.1.1. Ionenmobilitätsspektren

Während bei den im vorherigen Abschnitt 4.2 diskutierten Gasmessungen kontinuierlich ein Gasstandard konstanter Konzentration eingeleitet wird und damit Spektren mit gleichbleibender Signalintensität erhalten werden, wird bei den Bestimmungen von Substanzen aus der wäßrigen Matrix über Headspace-SPME durch das Ausspülen des Thermodesorbates aus der Thermodesorptionseinheit ein transientes Signal erhalten.

In der Abbildung 21 ist eine solche Spektrenabfolge während der Injektion der von der SPME-Faser thermodesorbierten Substanz in das UV-IMS in dreidimensionaler Darstellung am Beispiel von *o*-Xylol gezeigt.

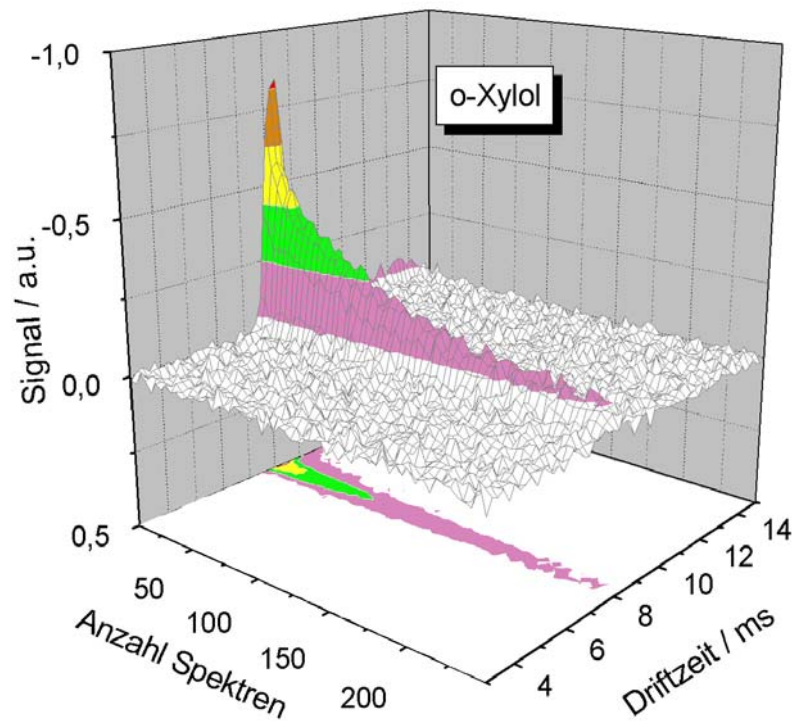


Abbildung 21: Mobilitätsspektrenverlauf am Beispiel der Substanz o-Xylol nach Injektion der auf der SPME-Faser aus einer mit 5 mg/L dotierten Wasserprobe angereicherten Substanzmenge

Zum weiteren Vergleich der Spektren direkt als gasförmige Standards eingeleiteter Substanzen mit denen aus dem Wasser extrahierter und thermodesorbierter Analyten werden aus letzteren einzelne Spektren im oberen Konzentrationsbereich ausgewählt.

4.3.1.2. Vergleich der Ionenmobilitätsspektren nach Headspace-SPME mit den Ionenmobilitätsspektren bei direkter Einleitung

In der Abbildung 22 ist ein Vergleich der Ionenmobilitätsspektren des Tetrachlorethen, die mittels UV-IMS sowohl aus einem gasförmigen Standard als auch nach Headspace-SPME / Thermodesorption aus einem wäßrigen Standard erhalten wurden, dargestellt.

Zum besseren Vergleich werden wiederum auf Maximalamplitude normierte Spektren mit Auswertung durch Gaußkurvenunterlegung gezeigt.

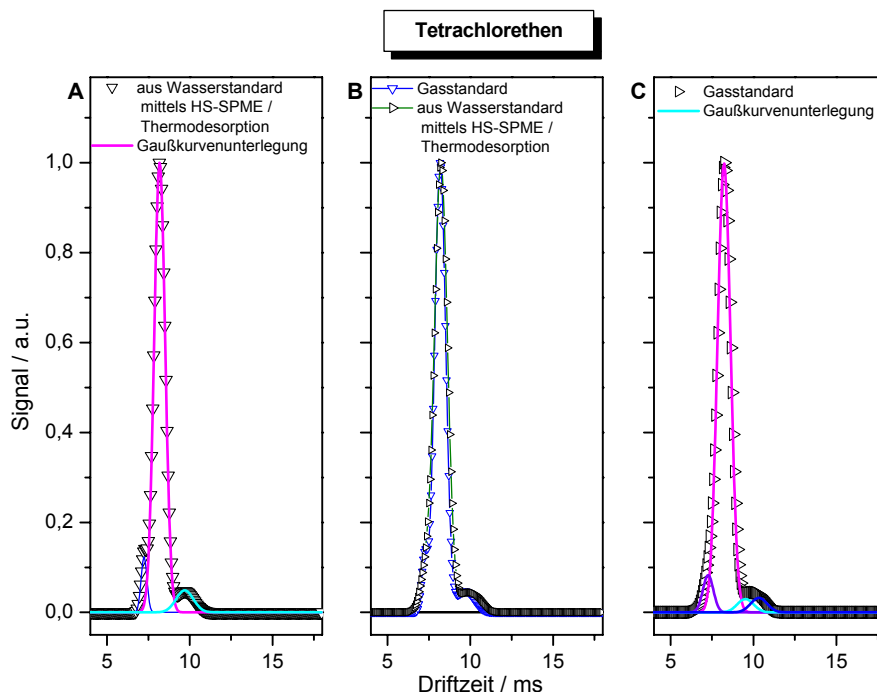


Abbildung 22: Vergleich normierter Ionenmobilitätsspektren von Tetrachlorethen
 Graph A: Spektrum von Tetrachlorethen im UV-IMS nach Extraktion der Substanz aus einem wäßrigen Standard mittels HS-SPME / Thermodesorption
 Graph B: Spektren aus Graph A und C übereinandergelegt
 Graph C: Spektrum eines Tetrachlorethen-Gasstandards im UV-IMS

Abbildung 22 zeigt, daß für die Substanz Tetrachlorethen sowohl bei der Bestimmung aus der Gasphase als auch bei der Bestimmung aus der Wasserphase mittels des in dieser Arbeit vorgestellten Analysenverfahrens nahezu identische Ionenmobilitätsspektren erhalten wurden. Im grau unterlegten Teil der Tabelle 13 werden die

reduzierten Mobilitäten aufgeführt, die über die Peaklagen in den Spektren der aus den wäßrigen Standards in das UV-IMS überführten Substanzen errechnet wurden. Vergleichend dazu ist in der Tabelle die reduzierte Mobilität des Hauptpeaks der aus den Gasstandards erhaltenen Mobilitätsspektren angegeben (zu den Nebenpeaks s. Tabelle 10).

Tabelle 13: Vergleich der reduzierten Mobilitäten der Ionen von Tetrachlorethen bei Bestimmung aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / UV-IMS (grau unterlegt) und des im Ionenmobilitätsspektrum bei Einleitung der Substanz als gasförmiger Standard in das UV-IMS dominierenden Ions

Substanz	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$			
	Wäßriger Standard			Gasstandard
	Vorpeak	Hauptpeak	Nebenpeak 1	Hauptpeak
Tetrachlorethen	2,02	1,79	1,59	1,79

Auch bei den meisten anderen untersuchten Verbindungen werden vergleichbare reduzierte Mobilitäten für den Hauptpeak des Ionenmobilitätsspektrums erhalten, unabhängig davon, ob die Substanz aus der Gasphase oder aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / Thermodesorption in das IMS geleitet wurde. Jedoch sind bei den Mobilitätsspektren der aus den wäßrigen Standards überführten Substanzen im Vergleich zu den Spektren der Gasstandards verstärkt mehrere Nebenpeaks mit höherer Driftzeit zu beobachten, und in einigen Fällen ist ein Nebenpeak mit niedrigerer Driftzeit (Vorpeak) erkennbar.

In der Abbildung 23 ist der Vergleich der Ionenmobilitätsspektren für die Substanz 1,4-Dichlorbenzol gezeigt.

Bei dem 1,4-Dichlorbenzol-Spektrum des aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / Thermodesorption in das UV-IMS injizierten Analyten konnten mit Hilfe der Gaußkurvenunterlegung ein Hauptpeak und drei Nebenpeaks mit höherer Driftzeit festgestellt werden. Vermutlich handelt es sich bei dem Hauptpeak um den Molekülionenpeak und bei den kleineren Peaks mit länger Driftzeit um Ionen von Hydratationsprodukten oder Clusterionen.

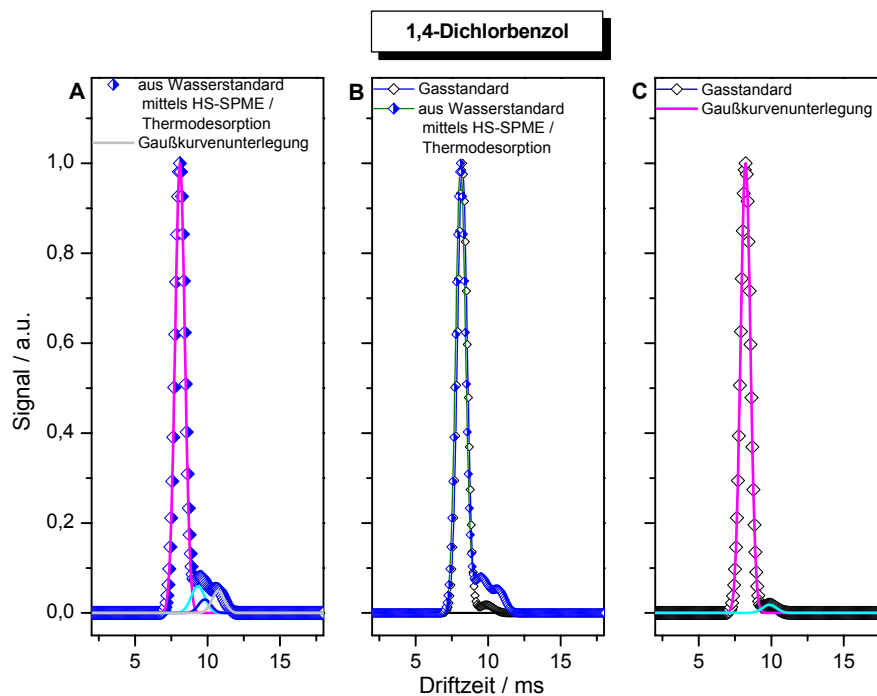


Abbildung 23: Vergleich normierter Ionenmobilitätsspektren von 1,4-Dichlorbenzol
 Graph A: Spektrum von 1,4-Dichlorbenzol im UV-IMS nach Extraktion der Substanz aus einem wässrigen Standard mittels HS-SPME / Thermodesorption
 Graph B: Spektren aus Graph A und C übereinandergelegt
 Graph C: Spektrum eines 1,4-Dichlorbenzol-Gasstandards im UV-IMS

Bei dem in Abbildung 24 gezeigten Spektrenvergleich für die Substanz o-Xylol nimmt der relative Anteil der Nebenpeaks mit höherer Driftzeit an der Gesamtignalfäche deutlich zu.

Während der Hauptpeak weiter dominant ist, nehmen die aus der Gaußkurvenunterlegung ermittelten Flächen der Nebenpeaks höherer Driftzeit einen Anteil von 3,2 - 16,8 % der Gesamtfläche ein.

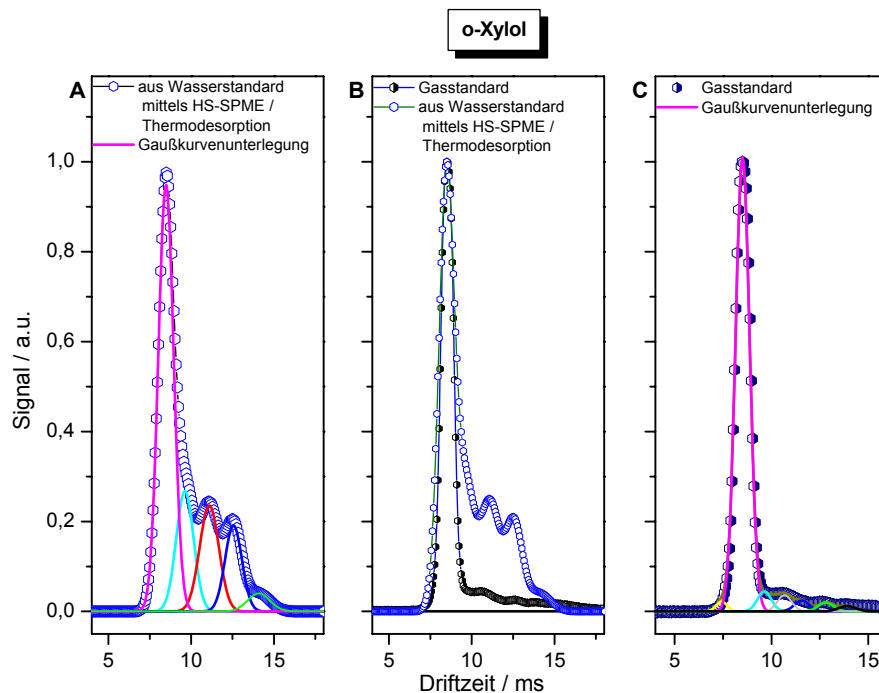


Abbildung 24: Vergleich normierter Ionenmobilitätsspektren von o-Xylol
 Graph A: Spektrum von o-Xylol im UV-IMS nach Extraktion der Substanz aus einem wässrigen Standard mittels HS-SPME/ Thermodesorption
 Graph B: Spektren aus Graph A und C übereinandergelegt
 Graph C: Spektrum eines o-Xylol-Gasstandards im UV-IMS

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die durch Gaußkurvenunterlegung aus der Peaklage errechneten reduzierten Mobilitäten aller untersuchten Analyten aufgeführt, bei denen der Hauptpeak der Ionisierungsprodukte der aus der Wasserphase überführten Analyten flächenmäßig den Hauptanteil darstellt. Wiederum ist zum Vergleich die reduzierte Mobilität des Hauptpeaks aus der Gasphasenmessung mit aufgeführt. Die Tabelle 14 zeigt bei vielen Substanzen eine relativ gute Übereinstimmung der reduzierten Mobilitäten. Mit Ausnahme des 1,2,4-Trichlorbenzols ist bei allen aus der wässrigen Phase bestimmten Substanzen die reduzierte Mobilität des Hauptpeaks im Vergleich zum Hauptpeak im Spektrum des Gasstandards geringfügig (0,01 - 0,09 cm^2/Vs) erhöht.

Tabelle 14: Reduzierte Mobilitäten der Ionen der jeweiligen Substanzen bei Bestimmung aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / UV-IMS (grau unterlegt) im Vergleich zur reduzierten Mobilität des Hauptpeaks bei direkter Einleitung eines gasförmigen Standards in das UV-IMS

Substanz	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$							
	Wäßriger Standard							Gasstandard
	Vor-peak	Haupt-peak	Neben-peak 1	Neben-peak 2	Neben-peak 3	Neben-peak 4	Neben-peak 5	Hauptpeak
Benzol	1,93	1,69	1,45	1,29	1,13	1,00		1,62
o-Xylol		1,71	1,51	1,31	1,16	1,03		1,69
Naphthalin		1,67	1,47	1,20				1,66
1,2-Dichlorbenzol	2,11	1,82	1,60	1,46	1,33			1,79
1,3-Dichlorbenzol	2,14	1,84	1,62	1,50	1,38	1,24	1,08	1,78
1,4-Dichlorbenzol		1,82	1,57	1,50	1,37			1,79
1,2,3-Trichlorbenzol		1,70	1,53	1,39	1,19	1,00		1,66
1,2,4-Trichlorbenzol	1,94	1,69	1,61	1,39	1,24	1,12	1,01	1,74
1,3,5-Trichlorbenzol		1,71	1,54	1,41	1,26	1,16		1,68
Trichlorethen		1,98	1,66	1,38	1,24	1,08		1,89

Für die genauere Untersuchung der Ionen der sich zusätzlich bildenden Peaks wäre eine massenspektrometrische Analyse durchzuführen. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen, so daß eine Identifizierung der zugehörigen Ionen nicht erfolgen konnte.

Im Vergleich hierzu treten bei den Substanzen Phenol, Ethylbenzol, Styrol, Chlorbenzol und cis-1,2-Dichlorethen im Ionenmobilitätsspektrum nach HS-SPME / Thermodesorption dieser Substanzen aus der wäßrigen Phase mindestens zwei Peaks vergleichbarer Größe auf.

In Abbildung 25 sind die Spektren von Phenol direkt aus der Gasphase und Phenol extrahiert aus Wasser im Vergleich dargestellt.

Das Ionenmobilitätsspektrum des Thermodesorbates eines auf der Mikroextraktionsfaser angereicherten Phenolstandards weist neben einem Hauptpeak zusätzlich mehrere Nebenpeaks auf.

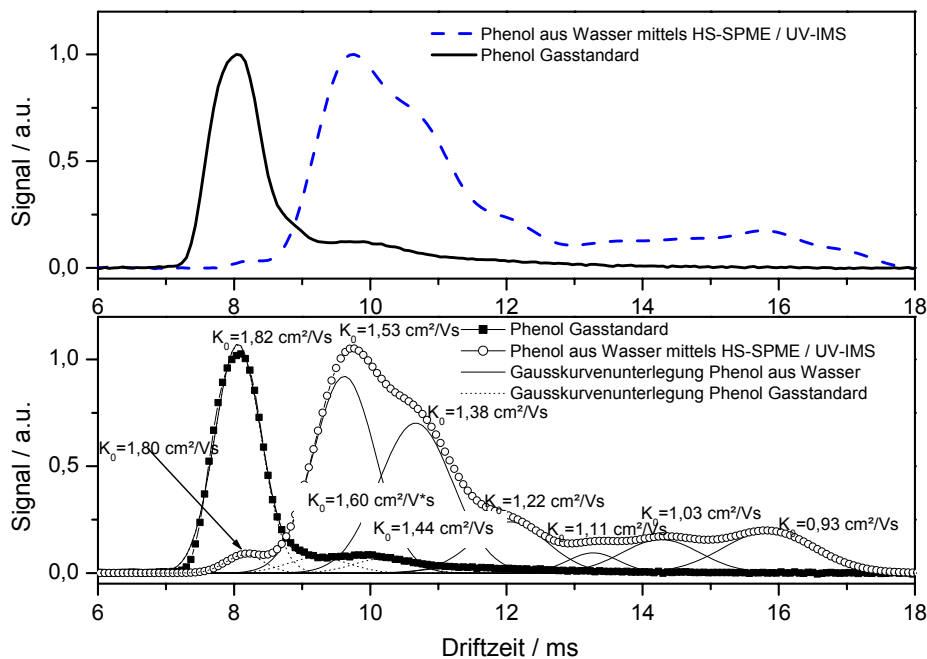


Abbildung 25: Vergleich normierter Ionenmobilitätsspektren von Phenol bei Bestimmung im UV-IMS nach Extraktion der Substanz aus einem wäßrigen Standardlösung mittels HS-SPME / Thermodesorption und bei direkter Analyse eines gasförmigen Standards im UV-IMS

Die Auflösung des eingesetzten UV-IMS reicht jedoch nicht aus, um sie voneinander zu trennen, insbesondere da eine Gitteröffnungszeit von 1 ms zum Erreichen einer möglichst hohen Signalintensität unter Inkaufnahme einer verminderten Auflösung gewählt wurde. Die reduzierten Mobilitäten der einzelnen Peaks werden deshalb, wie im unteren Teil der Abbildung 25 gezeigt, wiederum aus der mittels Gaußkurvenunterlegung ermittelten Lage der Peaks berechnet.

Die Driftzeitverschiebung des Hauptpeaks um 1,5 ms (s. Abbildung 25) läßt vermuten, daß die stark wasserlösliche Substanz Phenol nicht als Phenolmolekül mittels der SPME-Faser extrahiert wird. Im dargestellten Ionenmobilitätsspektrum bilden sich zudem Nebenpeaks mit großer Fläche. Der von der Auswertungssoftware vorgeschlagene Peak, welcher der Berechnung der reduzierten Mobilität von $1,11 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ zugrunde liegt, ist im Vergleich zu den übrigen Peaks als fragwürdig anzusehen, da er Peak verglichen mit den Peaks geringerer Driftzeit zu schmal ausfällt.

Da dem Lösen der Substanz Phenol in Wasser nicht nur ein physikalischer Lösungsvorgang, sondern auch eine chemische Reaktion (Dissoziation, Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen) zugrunde liegt, wäre es möglich, daß Reaktanden und Reaktionsprodukte gemeinsam auf der polaren polyacrylatbeschichteten Festphasenmikroextraktionsfaser angereichert und so in das IMS überführt werden.

In der nachfolgenden Tabelle 15 sind die reduzierten Mobilitäten aller in den Spektren der Substanzen Ethylbenzol, Chlorbenzol, Styrol, Phenol, und cis-1,2-Dichlorethen festgestellten Peaklagen incl. der jeweiligen Prozentanteile an der Gesamtpeakfläche zu Verdeutlichung der Peakflächenrelationen untereinander aufgeführt.

Tabelle 15: Reduzierte Mobilitäten und anteilige Peakfläche der Ionen einzelner Substanzen bei Bestimmung aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / UV-IMS (Grau unterlegt) im Vergleich zur reduzierten Mobilität des Hauptpeaks bei direkter Einleitung eines gasförmigen Standards in das UV-IMS

Substanz		Reduzierte Mobilität K_0 (cm ² /Vs) der Ionen und Flächenanteil des Ionenpeaks an der Gesamtpeakfläche (%)								
		Wäßriger Standard								Gasstandard
		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8	Hauptpeak
Ethylbenzol	K_0	1,77	1,51	1,40	1,26	1,14	1,01			1,66
	Fl-%	48,6	9,7	14,3	14,2	7,7	5,5			79,4
Chlorbenzol	K_0	1,94	1,58	1,36	1,20	1,07	0,96			1,86
	Fl-%	24,7	35,6	14,8	10,2	6,2	8,5			94,1
Styrol	K_0	1,86	1,69	1,49	1,33	1,19	1,10	1,02	0,89	1,18
	Fl-%	3,4	3,5	34,5	11,6	28,6	7,3	7,8	3,3	78,0
Phenol	K_0	1,80	1,53	1,38	1,22	1,11	1,03	0,93	0,86	1,82
	Fl-%	2,2	39,9	22,1	13,5	3,6	7,1	9,2	2,4	82,8
Cis-1,2-Dichlorethen	K_0	1,88	1,71	1,62	1,49	1,41	1,26	1,11	0,99	1,85
	Fl-%	10,8	11,4	15,6	19,1	7,0	15,9	7,3	12,9	83,8

Die Tabelle zeigt, daß bei diesen Substanzen die flächenmäßige Dominanz der mit den Gasstandards erhaltenen Hauptpeaks deutlich zurücktritt und sich zahlreiche Nebenpeaks bilden.

Beim Styrol kann vermutet werden, daß die Bildung eines Peaks mit kleinerer Driftzeit auf die Freisetzung von monomolekularem Styrol aus dem Polymerisat während des Aufenthalts in der Thermodesorptionseinheit zurückzuführen ist.

Bei den anderen Substanzen, deren Spektren im Vergleich zu den Messungen aus der Gasphase verändert sind, kann wie bereits an anderer Stelle vermerkt, ohne eine Kopplung des IMS mit einem Massenspektrometer, welche in dieser Arbeit nicht vorgesehen war, kein weiterer Aufschluß über die sich bildenden Ionen erhalten werden.

Auch andere Autoren, die Chlorbenzol nach Abtrennung aus der erwärmten (80 °C) Wasserprobe mittels Luft als Trägergas in ein beheiztes UV-IMS (80 °C Membraneinlaß / 45 °C Driftröhre) einleiteten, stellten analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit eine Erhöhung der reduzierten Mobilität des Hauptpeaks im Vergleich zu direkten Messungen aus der Gasphase fest¹⁵⁰. Während dort die reduzierte Mobilität des Hauptpeaks im Chlorbenzol-Mobilitätsspektrum bei Untersuchung nach Abtrennung aus der Wasserphase im Vergleich zur Untersuchung eines Gasstandards um 0,16 cm²/Vs erhöht war, betrug die Erhöhung in der vorliegenden Arbeit nur 0,08 cm²/Vs. Wäre der in der vorgelegten Arbeit ermittelte Mobilitätsunterschied allein durch Druck- oder Temperaturschwankungen begründet, entspräche dies einem Temperaturunterschied von 12 K bzw. einem Druckunterschied von 44 mbar.

Auch wenn durch die ausgewerteten Versuche bei den meisten der untersuchten Verbindungen nur eine geringe Veränderung der reduzierten Mobilität des jeweiligen Hauptpeaks der mittels HS-SPME aus dem Wasser extrahierten Substanzen im Vergleich zum Gasstandard festgestellt wurde, wird zur sicheren Identifikation (s. Abschnitte 4.3.3.1 und 4.3.2.1) der einzelnen Verbindungen mit der hier vorgestellten Feldmethode die Analyse wäßriger Standardlösungen in das Gesamtverfahren einbezogen.

Diese Vorgehensweise begründet sich vornehmlich durch die Ergebnisse der Untersuchung derjenigen Substanzen, bei denen sich die Ionenmobilitätsspektren nach Anreicherung aus Wasser und Thermodesorption durch im Rahmen dieser Arbeit nicht zu klärende Reaktionen verändert haben.

Zudem sind bei einer Applikation der hier vorgestellte Methode im Meßfeld, z. B. bei der Untersuchung von Grund- und Oberflächenwasser, wäßrige Standards einfacher zu handhaben, als Gasstandards, insbesondere bei notwendigen Verdünnungen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Flächenrelation der einzelnen Peaks in den Ionenmobilitätsspektren der aus der Wasserphase extrahier-

ten Substanzen werden bei den im folgenden beschriebenen quantitativen Auswertungen der Ionenmobilitätsspektren zur Kalibration des UV-IMS wie folgt berücksichtigt:

Bei den Substanzen Ethylbenzol, Chlorbenzol, Styrol, Phenol, und cis-1,2-Dichloroethen erfolgt eine Integration über die Gesamtfläche des Ionenmobilitätsspektrums, während bei den übrigen Substanzen eine gezielte Integration des Hauptpeaks gemäß den Ergebnissen der Gaußkurvenunterlegung vorgenommen wird.

4.3.2. Kalibrierung

4.3.2.1. Kalibrationsfunktionen und Reproduzierbarkeit

Für alle im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten Substanzen konnten erfolgreich Kalibrierungen des UV-IMS vorgenommen werden. In den Abbildungen 26, 28 und 29 ist die Abhängigkeit des IMS-Summensignals (Hauptpeak bzw. Gesamtspektrum) von der Substanzkonzentration in der Wasserprobe für die untersuchten Substanzen dargestellt. Die Summe der Einzelflächenwerte des in Abbildung 21 in Abschn. 4.3.1.1 gezeigten Spektrenverlaufes während der Injektion in das UV-IMS stellt die Ordinate bezogen auf die jeweilige Analytkonzentration als Abzisse dar. Für alle untersuchten Analyten zeigte sich bezüglich der von der Festphasenmikroextraktionsfaser thermodesorbierten Substanzmenge in Abhängigkeit von der Konzentration der Analyten in der Wasserprobe eine lineare Funktion. Abbildung 26 stellt die einzelnen Kalibrationsfunktionen der nichtchlorierten aromatischen Verbindungen zusammengefaßt dar.

Die Kalibration erfolgte für alle Substanzen bis auf Naphthalin im Bereich von 0,1 mg/L bzw. 1 mg/L bis 10 mg/L. Beim Naphthalin, welches die größte Steigung, d. h. Empfindlichkeit, aufweist, war oberhalb einer Konzentration von 7,5 mg/L der Substanz im Wasser keine proportionale Steigerung des Gesamtflächensignals gegeben. Es ist daher von einer Sättigung der SPME-Faser auszugehen. Folglich liegt der oberste Wert der Kalibrationskurve bei einer Konzentration von 7,5 mg/L Naphthalin.

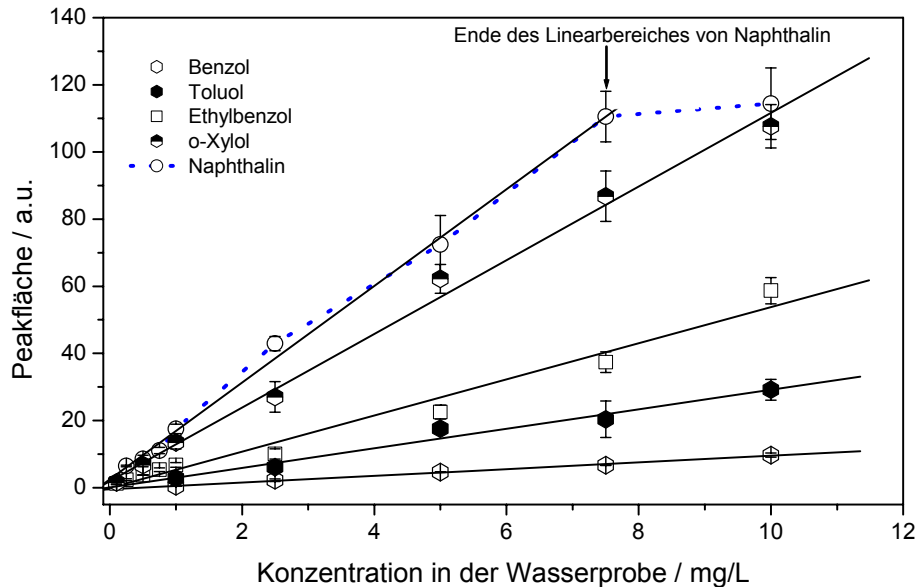


Abbildung 26: Kalibrationsgeraden (Gesamtverfahren) der Bestimmung verschiedener Aromaten aus Wasser mittels Headspace-SPME / UV-IMS

Die Steigung der Kalibrationsfunktionen der aromatischen Verbindungen in der Abbildung, und damit die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens nimmt relativ zum Benzol ($F=1$) von Toluol ($F=3,2$) über Ethylbenzol ($F=5,4$) und o-Xylol ($F=11$) bis hin zum Naphthalin um den Faktor 14 zu. Dies ist der Fall, obwohl die Dampfdrücke der entsprechenden Substanzen in der oben aufgeführten Reihenfolge abnehmen und sich damit ihre Konzentrationen im Headspace der Proben verringern. Die Zunahme der Empfindlichkeit ist zum einen durch die Abnahme des Ionisierungspotentials (s. Tabelle 1, Abschnitt 1.1) begründet. Bei den Ergebnissen zur Messung der aromatischen Verbindungen durch direkte Dosierung der gasförmigen Verbindung in das UV-IMS wurde bereits die Korrelation zwischen abnehmendem Ionisierungspotential und zunehmender Ionisierungsausbeute dargelegt (Abschn. 4.2). Das auf ein Mol normierte Signal des Naphthalins lag bei diesen Messungen aus der Gasphase um den Faktor 9 über dem Signal des Benzols.

Ein entscheidender weiterer Faktor für die Empfindlichkeitssteigerung vom Benzol bis zum Naphthalin ist die steigende Affinität der untersuchten Aromaten zur SPME-Faser und die daraus resultierende Steigerung der Extraktionsausbeute, die auch in der Literatur vielfach bestätigt ist ^{35, 86, 151, 152}.

Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs wurden für diese aromatischen Verbindungen exemplarische Bestimmungen mittels GC/FID gemäß Standardmethode DIN 38407 Teil 9-2 durchgeführt, um die auf der SPME-Faser absolut angereicherten Substanzmengen bzw. die Extraktionsausbeute zu ermitteln. Die aus 10 mL einer 1 mg/L wäßrigen Standardlösung angereicherte Menge betrug für Benzol 24,9 ng entsprechend einer Extraktionsausbeute von 0,25 % bezogen auf die vorgelegte Gesamtmenge an Benzol. Für Ethylbenzol wurde entsprechend ein Wert von 0,27 % , für Toluol 1,0 % , für o-Xylol 2,8% und für Naphthalin 4,4% für die Extraktionsausbeute bestimmt. In der Abbildung 27 ist für die aromatischen Verbindungen die Extraktionsausbeute relativ zu Benzol gegen die Steigung der jeweiligen Kalibrationsgeraden aufgetragen.

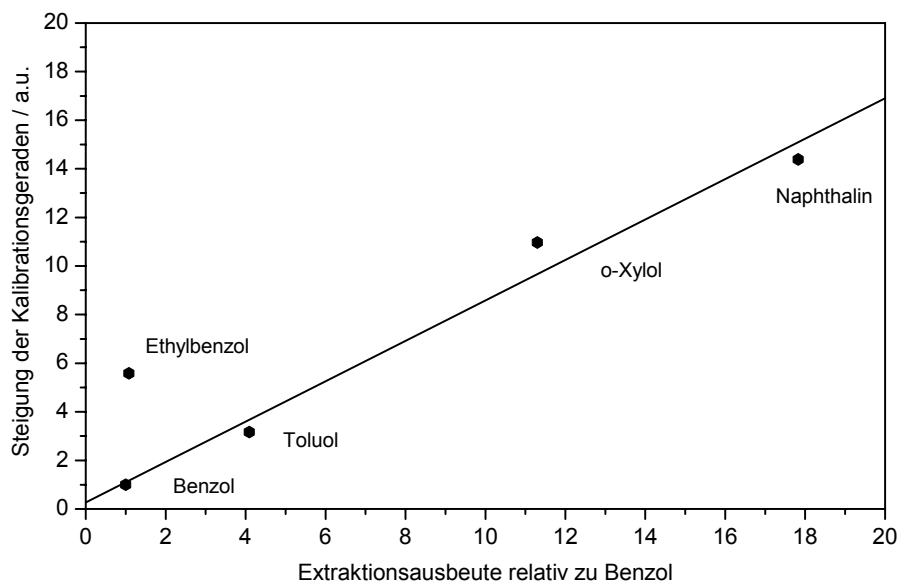


Abbildung 27: Zusammenhang zwischen der relativen Extraktionsausbeute der Substanzen auf der SPME-Faser und der Steigung der jeweiligen Kalibrationsgeraden der Bestimmung mittels HS-SPME / UV-IMS

Die Abbildung 27 bestätigt den Zusammenhang zwischen der Affinität der Substanzen zur SPME-Faser und der Empfindlichkeit des Meßverfahrens. Für die Substan-

zen Benzol, Toluol, o-Xylol und Naphthalin ergibt sich sogar ein linearer Zusammenhang.

Bei den chlorierten Ethenen steigt die Empfindlichkeit der Kalibrationsgeraden (s. Abbildung 28) vom cis-1,2-Dichlorethen über das Trichlorethen (Faktor 8,3) bis zum Tetrachlorethen (Faktor 16) an. Tetrachlorethen hat als unpolares chloriertes Ethen im Vergleich zu den beiden polaren chlorierten Ethenen eine wesentlich höhere Affinität zur unpolaren PDMS-Faser als cis-1,2-Dichlorethen oder Trichlorethen.

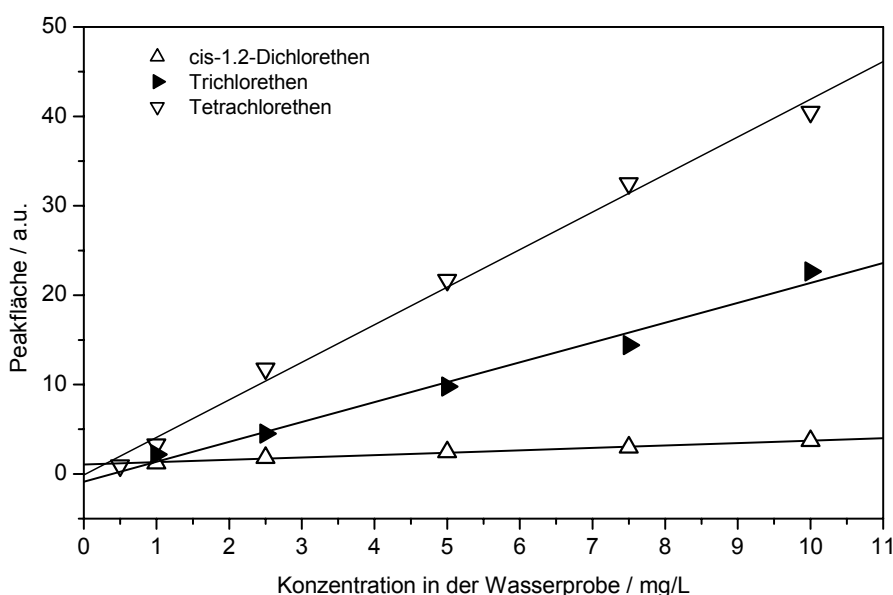


Abbildung 28: Kalibrationsgeraden (Gesamtverfahren) der Bestimmung verschiedener chlorierter Ethene aus Wasser mittels Headspace-SPME / UV-IMS.

Außerdem nimmt die Ionisierungsenergie von cis-1,2-Dichlorethen über Trichlorethen bis zum Tetrachlorethen ab.

Die Kalibrationsgeraden der Chorbzole (Abbildung 29, A und B), welche auf der Polyacrylat (PA)-Faser angereichert wurden, zeigen unter gleichen experimentellen Bedingungen eine steigende Empfindlichkeit mit Zunahme der Chloratome im Molekül, mit Ausnahme des 1,2,3-Trichlorbenzol. Eine Korrelation mit der Ionisierungsenergie ist in diesem Fall nicht gegeben. Jedoch nimmt mit zunehmender Anzahl der Chloratome im Molekül der Molekülradius und damit der Absorptionsquerschnitt zu.

Auf Grund der in der Literatur für einzelne Verbindungspaarungen, wie z. B. für Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol von Grote und Levsen in ⁹⁰ und für 1,3-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol von Fromberg et al. ¹⁵³, veröffentlichten steigenden Affinitäten zur Polyacrylatfaser mit Zunahme der Chloratome am Benzolring, wurde die in der Abbildung dargestellte Zunahme der Empfindlichkeit mit steigendem Chlorierungsgrad erwartet.

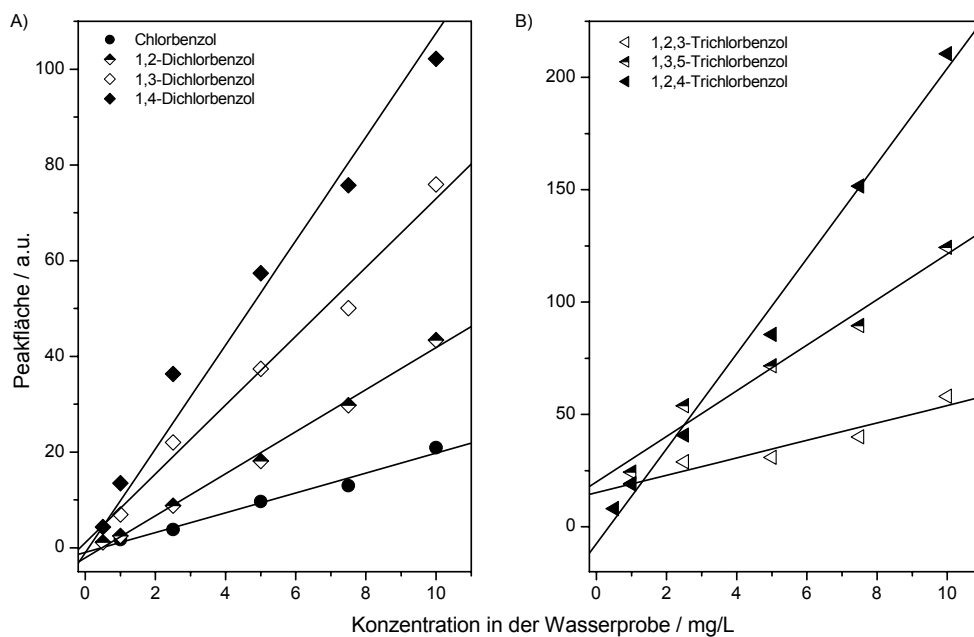


Abbildung 29: Kalibrationsgeraden (Gesamtverfahren) der Bestimmung verschiedener chlorierter Benzole aus Wasser mittels Headspace-SPME / UV-IMS
 A) Chlorbenzol und Dichlorbenzole
 B) Trichlorbenzole

Die Standardabweichung von Wiederholungsmessungen der einzelnen Kalibrationspunkte ($n = 3-5$) wurde im Bereich von ± 3 bis 20 % ermittelt. Nur im unteren Konzentrationsbereich (≤ 1 mg/L) liegen die prozentualen Standardabweichungen der Peakflächen bei einzelnen Kalibrationspunkten geringfügig darüber. Dies ist hauptsächlich auf eine Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnisses bei kleinen Konzentrationen zurückzuführen. Die Ursache für eventuelle Abweichungen von den für eine Substanzkonzentration ermittelten Analysenwerten kann außerdem durch den Einsatz verschiedener Fasern aus unterschiedlichen Produktionschargen des glei-

chen Fasertyps bei den Parallelbestimmungen begründet sein. Über geringe Abweichungen der Schichtdicke der stationären Phase, hervorgerufen durch Unschärfen bei der Beschichtungstechnik, wird ebenfalls in der Literatur berichtet^{154, 155}. Da in der Praxis analytischer Bestimmungen unter Einsatz der Festphasenmikroextraktion jedoch in der Regel mehrere SPME-Fasern zur Lösung einer analytischen Fragestellung eingesetzt werden müssen, wurde in dieser Arbeit bewußt auf den gezielten Gebrauch einer einzelnen SPME-Faser zur Kalibration einer Substanz verzichtet, um den realen Verhältnissen zu entsprechen.

Die Nachweisgrenzen wurden nach der Kalibrierkurvenmethode gemäß DIN 32645^{148, 156} bestimmt. Dazu wird die Regressionsgerade der Kalibrierdaten bis zur Ordinatenachse extrapoliert. Ihr Schnittpunkt mit der Ordinatenachse wird als Leerwertsignal angenommen. Das Intervall zwischen den Schnittpunkten der oberen und der unteren Begrenzung des Vertrauensbereiches (95%) mit der Ordinatenachse repräsentiert den statistischen Verteilungsbereich dieses Leerwertsignals unter Wiederholungsbedingungen und damit die Nachweisgrenze.

Die auf diese Weise aus dem Vertrauensbereich der Kalibrationsfunktionen über das Gesamtverfahren ermittelten Nachweisgrenzen sind in der Tabelle 16 komplementär zur der jeweiligen Regressionsfunktion der Kalibrierdaten der Substanzen aufgelistet. Desweiteren sind die aus der Regressionsfunktion der Kalibrierdaten ermittelten Verfahrensstandardabweichungen angegeben. Sie liegen für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zwischen 4,8 % für Benzol und 23 % für 1,2,3-Trichlorbenzol. Die gefundenen Verfahrensstandardabweichungen sind für einige Substanzen größenordnungsmäßig vergleichbar mit Headspace-SPME Verfahren mit konventioneller Detektion. So erhielten z. B. James und Stack bei Kombination der HS-SPME mit GC/MS Detektion¹⁵⁷ relative Verfahrensstandardabweichungen von 6,1 % für Benzol, 5,3 % für Toluol und 5,1 % für o-Xylol. Für Ethylbenzol (8,6 % mit konventioneller Detektion und 19 % mit UV-IMS) liegen die Verhältnisse deutlich ungünstiger, während für Naphthalin in der vorliegenden Arbeit mit 6,9 % ein wesentlich niedrigerer Wert erreicht wird als mit 16 % bei James und Stack.

Der dynamische Bereich der vorgestellten Feldmethode liegt für die in dieser Arbeit untersuchten Analyten zwischen ein und zwei Dekaden. In der analytischen Praxis können bei wäßrigen Matrices Konzentrationen oberhalb des Arbeitsbereiches der

Kalibration jedoch sehr schnell und einfach durch Verdünnungen in den Arbeitsbereich der vorgestellten Analysenmethode gebracht werden.

Tabelle 16: Kenndaten der Kalibrierungen der untersuchten Substanzen

Substanz	Funktion der Kalibrationsgeraden $f(x) =$	Korrelationskoeffizient	Nachweisgrenze* / mg/L	Relative Verfahrensstandardabweichung / %
Benzol	$1,00 \cdot x - 0,46$	0,998	0,64	4,8
Toluol	$3,17 \cdot x - 0,20$	0,996	0,91	6,8
Ethylbenzol	$5,38 \cdot x - 0,04$	0,988	0,93	19
o-Xylol	$10,97 \cdot x + 1,94$	0,997	0,51	8,3
Styrol	$0,38 \cdot x + 0,76$	0,975	0,24	18
Naphthalin	$14,39 \cdot x + 2,54$	0,998	0,30	6,9
Cis-1,2-Dichlorethen	$0,27 \cdot x + 1,04$	0,996	0,94	7,0
Trichlorethen	$2,22 \cdot x - 0,89$	0,991	1,44	8,0
Tetrachlorethen	$4,20 \cdot x - 0,12$	0,990	0,67	7,4
Chlorbenzol	$2,09 \cdot x - 1,04$	0,992	1,06	11
1,2-Dichlorbenzol	$4,39 \cdot x - 2,09$	0,997	0,66	7,2
1,3-Dichlorbenzol	$7,20 \cdot x + 1,05$	0,992	1,28	10
1,4-Dichlorbenzol	$9,83 \cdot x + 4,82$	0,992	0,98	11
1,2,3-Trichlorbenzol	$3,88 \cdot x + 15,2$	0,962	2,87	23
1,2,4-Trichlorbenzol	$21,16 \cdot x - 7,05$	0,995	0,82	8,9
1,3,5-Trichlorbenzol	$10,15 \cdot x + 19,9$	0,985	1,85	14

* gemäß DIN 32645 Kalibrierkurvenmethode

In der Abbildung 30 ist ein nach Verbindungsklassen geordneter Überblick über die Nachweisgrenzen der untersuchten Verbindungen gegeben.

Die Abbildung zeigt, daß für die meisten Substanzen eine Nachweisgrenze unterhalb von 1 mg /L bezogen auf die wäßrige Phase erreicht werden konnte.

Wenn auch die hier ermittelten Nachweisgrenzen oberhalb derer standardisierter Verfahren liegen, ist die neue Feldmethode für die analytische Praxis von erheblichem Vorteil, da hierdurch die Analysenergebnisse mit einem vielfach reduzierten Zeitaufwand und unter erheblich geringerem Material-, Geräte- und Personaleinsatz

erhalten werden können. Um die Selektivität der Methode bei der Analyse von Gemischen flüchtiger organischer Verbindungen zu gewährleisten, können über eine Vortrennung durch Kopplung mit einer Multi-Kapillarsäule unerwünschte Reaktionen, wie z. B. Ladungstransfer und Clusterbildungen, oder auch Peaküberlappungen, im Falle nahe beieinanderliegender Mobilitäten vermieden werden. Die Identifizierung der dann einzeln in das IMS eingebrachten Substanzen kann dadurch zusätzlich zu den Driftzeiten anhand der Retentionszeiten erfolgen (s. Abschnitt 4.3.3.).

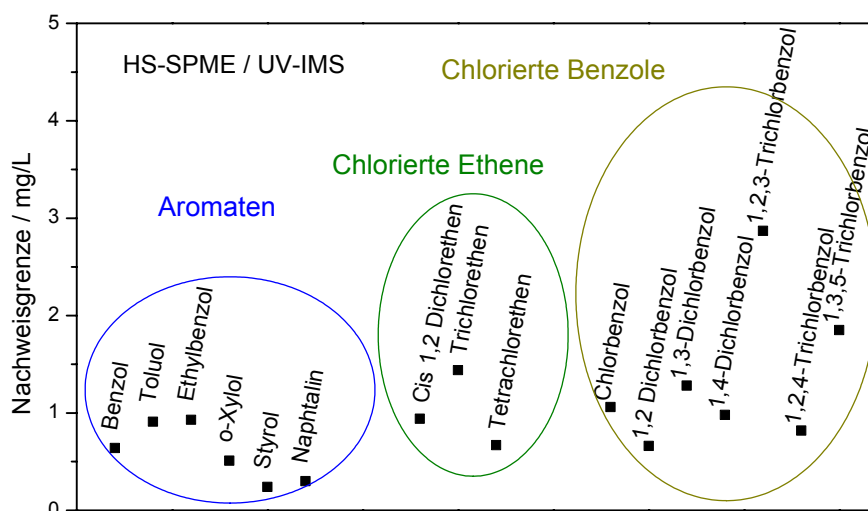


Abbildung 30: Nachweisgrenzen der Bestimmung verschiedener organischer Substanzen mittels Kombination aus Headspace-Festphasenmikroextraktion aus wässriger Matrix und Messung im UV-IMS

So wird beispielsweise, um Nachweisgrenzen von 5 µg/L für die aromatischen Verbindungen bei Bestimmung mit GC/FID¹⁴⁶ und von 25 µg/L für cis-1,2-Dichlorethen und 0,2 µg/L für Tetrachlorethen bei Bestimmung mittels GC/ECD¹⁴⁵ zu erreichen, ein um ca. 1,5 h erhöhter Zeitaufwand pro Analyse benötigt.

Ein im Vergleich zu dem hier entwickelten Verfahren deutlich höherer gerätetechnischer Aufwand steht hinter einer Methode zur Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen mittels Massenspektrometrie mit Membraneinlaß¹⁵⁸, bei welchem den

Standardverfahren ähnliche Nachweisgrenzen von 0,1 µg/L bis 0,5 µg/L für die chlorierten Benzole angegeben sind.

Das hier erarbeitete Verfahren ist nachweisstark genug, um die Konzentrationen einzelner Schadstoffe nach Schadensfällen sicher zu überwachen und somit den Einsatz kostspieliger Standardmethoden, deren Einsatz vom Gesetzgeber zur Kontrolle von Sanierungszielen vorgeschrieben ist, auf ein Minimum zu reduzieren. Mit den erreichten Nachweisgrenzen können mit der in dieser Arbeit vorgestellten Feldmethode Entscheidungen zur Einstufung der Belastung nach Schadensfällen und zum Fortgang von Sanierungen getroffen werden, da die Konzentrationen, welche im Verlauf derartiger Verfahren zu kontrollieren sind, in den Arbeitsbereich der Methode fallen^{159, 160}. Dies soll auch in den folgenden Abschnitten 4.3.3.1 und 4.3.3.2 an Hand der Untersuchung von zwei Grundwasserproben aus industriellen Schadensfällen gezeigt werden.

Die für die chlorierten Verbindungen erreichten Nachweisgrenzen liegen deutlich unterhalb der Nachweisgrenzen eines von Rosenberg et al. veröffentlichten Verfahrens, bei dem Substanzen auf einer Polymerschicht, welche außen auf einer optischen Faser aufgetragen ist, adsorbiert und mittels Infrarotstrahlung analysiert werden¹⁶¹. In dieser Veröffentlichung werden Nachweisgrenzen von 1 mg/L für Tetrachlorethen und von 5 mg/L für 1,2-Dichlorbenzol, von 10 mg/L für Trichlorethen und von 50 mg/L für Chlorbenzol benannt. Deutlich überlegen ist das erarbeitete Verfahren halbquantitativen Screeningmethoden, bei denen die Entwicklung der Schadstoffkonzentration nur über ein unspezifisches Summensignal relativ zum Ausgangssignal verfolgt werden kann, wie dies z. B. in einer von Poziomek und Orzechowska veröffentlichten Screeningmethode für chlorierte Kohlenwasserstoffe auf Ultraschallbasis der Fall ist¹⁹.

Für die im Rahmen dieser Arbeit mittels der vorgestellten Kombination von Headspace-SPME und UV-IMS untersuchten Substanzen liegen in der Literatur bislang keine Vergleichsdaten zu den ermittelten Verfahrenskenngrößen vor.

Ein für die Bestimmung von Chlorbenzol entwickeltes Verfahren mit einem UV-IMS als Detektor, bei dem die aufgeheizte (80 °C) Wasserprobe mit gereinigter und getrockneter Luft durchströmt und das Analyt/Luftgemisch anschließend im temperierten UV-IMS (80 °C Membraneinlaß / 45 °C Driftröhre) gemessen wird, erreicht eine

Nachweisgrenze von 3 mg/L¹⁵⁰, der Arbeitsbereich der Methode liegt zwischen 3 und 30 mg/L. Die in dieser Arbeit erreichte Nachweisgrenze von 1,06 mg/L liegt damit um einen Faktor 3 besser, der dynamische Bereich umfaßt ebenfalls eine Dekade. Die Korrelationskoeffizienten beider Kalibrationen für Chlorbenzol sind mit 0,996 und 0,993 vergleichbar.

Bisher sind in der Literatur nur wenige Daten zur quantitativen Bestimmung von Substanzen aus Wasser mittels IMS und SPME als Extraktionsverfahren bekannt.

Die in diesem Zusammenhang zur Detektion von Kampfstoffen^{162, 163}, Sprengstoffen³⁹ und Amphetaminen¹⁶⁴ verwendeten Ionenmobilitätsspektrometer arbeiten ausschließlich mit radioaktiver Ionisierung oder Elektrosprayionisation, so daß keine Vergleiche mit den hier vorgestellten Ergebnissen möglich sind.

Um über das Gesamtverfahren Abweichungen der einzelnen Meßwerte untereinander besser beurteilen zu können, wurden Wiederholmeßreihen ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Messungen dienen zum Vergleich der beiden eingesetzten SPME-Fasertypen und der dazu individuell erarbeiteten Probenaufbereitungsverfahren, wohingegen die Detektion der Substanzen im UV-IMS unter exakt gleichen Bedingungen ablief. Dazu wurden für die PDMS-Faser o-Xylol und für die PA-Faser 1,4-Dichlorbenzol ausgewählt, da beide Verbindungen eine vergleichbare Empfindlichkeit über das gesamte Meßverfahren (s. Tabelle 16, Daten der Kalibrationsgeraden) aufweisen. Unterschiedlich ist jedoch der Dampfdruck der beiden Substanzen. Er liegt bei o-Xylol mit 670 Pa bei 20 °C ca. 4 mal so hoch wie der von 1,4-Dichlorbenzol mit 170 Pa.

Die Richtigkeitskontrolle eines analytischen Verfahrens erfolgt in der Regel mittels Wiederfindungskontrollkarten¹⁶⁵. Im Bereich wäßriger Standardlösungen organischer Substanzen ist das Angebot an zertifizierten Referenzmaterialien noch sehr gering. Ihrem routinemäßigen Einsatz steht entgegen, daß derartige Proben trotz sehr hoher Beschaffungskosten nicht langfristig stabilisiert werden können, was einem routinemäßigen Einsatz derselben entgegensteht. Die Wiederfindungsrate wurde deshalb aus der Wiederholungsmessung über das Gesamtverfahren mit jeweils direkt angesetzten wäßrigen Standardlösungen mit Hilfe der Kalibrationsfunktion berechnet.

In der Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Wiederholungsmessung und die Darstellung der Wiederfindungsrate für die Substanz o-Xylol, welche auf der PDMS-Faser angereichert wurde, gezeigt. Zusätzlich zum Mittelwert der für o-Xylol bestimmten Peakflächen sind die obere und untere Kontrollgrenze bzw. Warngrenze der o-Xylol-Bestimmung eingezeichnet.

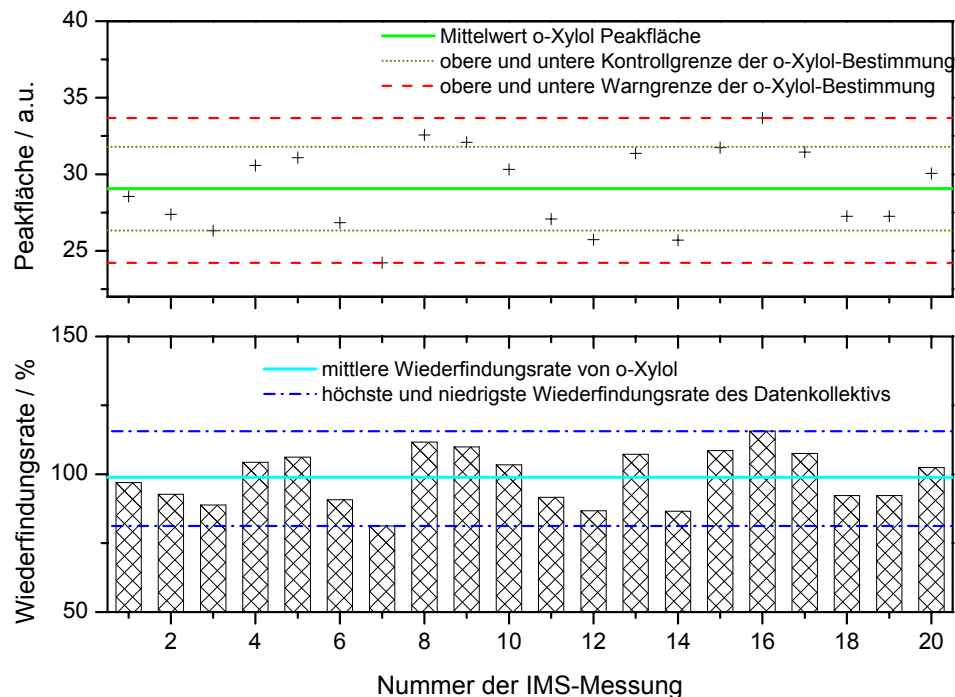


Abbildung 31: Peakflächen und Wiederfindungsraten eines o-Xylol-Standards (Wiederholungsmessungen)

Die durchschnittliche prozentuale Standardabweichung der Signalfächen der Wiederholungsmessungen ($n=20$) des o-Xylol-Standards der Konzentration von 2,5 mg/L in Wasser, welche im oberen Teil der Abbildung 31 dargestellt ist, beträgt 9,4 % (obere und untere Kontrollgrenzen der o-Xylol-Bestimmung). Die Warngrenzen stellen als maximaler und minimaler Wert der Datenkollektion die Grenzen dar, die bei einem zukünftig anzuwendenden Verfahren nicht überschritten werden dürfen. Die Auswertung der aus den Signalfächen über die Kalibrationsfunktion bestimmten Wiederfindungsraten im unteren Teil der Abbildung 31 zeigt, daß die Wiederfindungsraten des 2,5 mg/L o-Xylolstandards zwischen 81,2 und 115 % liegen. Aus den Werten errechnet sich statistisch eine mittlere Wiederfindungsrate von 98,8 %.

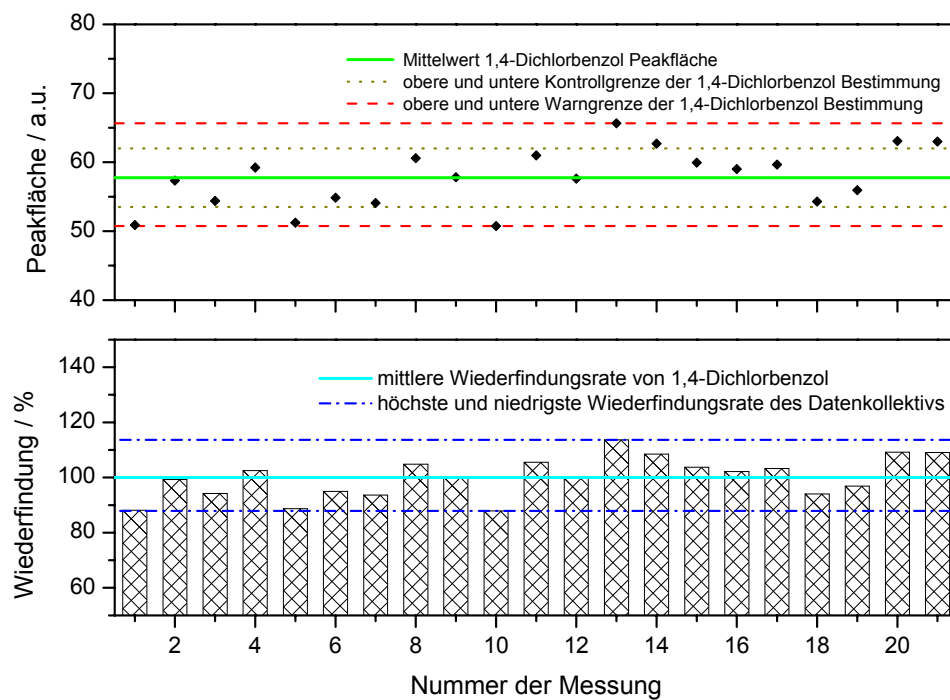


Abbildung 32: Peakflächen und Wiederfindungsraten eines 1,4-Dichlorbenzol-Standards (Wiederholungsmessungen)

Für die mittels Polyacrylatfaser angereicherte Substanz 1,4-Dichlorbenzol ergab die in Abbildung 32 im oberen Teil gezeigte Wiederholungsmessung eine mittlere prozentuale Standardabweichung von 7,3 % (Kontrollgrenzen). Ein Grund für die gegenüber o-Xylol verbesserte Standardabweichung der Wiederholungsmessung ($n=21$) ist in der im Vergleich zum o-Xylol längeren Anreicherungszeit (Tabelle 5) für 1,4-Dichlorbenzols begründet. Bei diesem üben geringe Abweichungen relativ zur Gesamtanreicherungszeit einen verminderten Einfluß auf die Extraktionsausbeute und damit das Meßsignal aus. Ebenfalls ist der im Vergleich zum 1,4-Dichlorbenzol höhere Dampfdruck von o-Xylol zu nennen, der möglicherweise zu Verlusten geringerer Anteile der auf der SPME-Faser angereicherten Substanzmenge beim Überführen der Faser führt.

Verglichen mit der bei direkten Gasmessungen erhaltenen Standardabweichung von 6,9 % stellen die über das Gesamtverfahren errechneten Standardabweichungen von 9,4 % für o-Xylol und 7,3 % für 1,4-Dichlorbenzol nur eine geringfügige Erhöhung

dar, da hier alle Aufbereitungsschritte den Meßwerten des für die Statistik ausgewerteten Datenkollektivs zugrunde liegen.

Die Wiederfindungsraten, welche im unteren Teil der Abbildung 32 aufgeführt sind, liegen für eine Konzentration von 5 mg/L 1,4-Dichlorbenzol zwischen 87,9 und 113,7 %. Hieraus resultiert eine mittlere Wiederfindungsrate von 99,9 % für 1,4-Dichlorbenzol.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von o-Xylol mit Hilfe der vorgestellten Feldmethode ist vergleichbar mit den in entsprechenden Normen genannten Reproduzierbarkeiten alternativ einsetzbarer Standardverfahren^{166, 167}.

Die Wiederfindungsraten für die beiden Substanzen o-Xylol und 1,4-Dichlorbenzol sind zufriedenstellend und mit den Wiederfindungsraten der in Europa für beide Substanzen derzeit zumeist angewendeten Standardmethode vergleichbar. Ein im Zuge der Erstellung der zitierten DIN-Norm 38407 Teil 9¹⁴⁶ durchgeführter Ringversuch von 6 Laboratorien ergab für o-Xylol eine mittlere Wiederfindungsrate von 98,4 % (n=45) bei der Bestimmung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion/GC/FID und 82,8 % (n=19) bei der Bestimmung durch Headspaceanalyse mittels GC/FID. Für 1,4-Dichlorbenzol lagen die Wiederfindungsraten dieses Ringversuches bei 87,1 % (n=38) für das Extraktionsverfahren und 79,5 % (n=18) für die Bestimmung durch Headspaceanalyse mittels GC/FID. Für ein von Heglund und Tilotta veröffentlichtes Verfahren der Kombination von Festphasenmikroextraktion und Infrarotspektrometrie¹⁶⁸ wird eine Wiederfindungsrate von $92,0 \pm 9,5$ % angegeben.

Die am Beispiel von o-Xylol und 1,4-Dichlorbenzol dargestellten Ergebnisse zeigen, daß das vorgestellte Analysenverfahren der Kombination aus HS-SPME und UV-IMS mit einer Reproduzierbarkeit arbeitet, welche dem Vergleich mit genormten Analysenmethoden standhält, wobei es zusätzlich den Vorteil eines wesentlich geringeren zeitlichen und apparativen Aufwandes bietet.

Die erarbeitete Feldmethode ist somit ein Verfahren zur schnellen und quantitativen Detektion der in dieser Arbeit ausgewählten Substanzen. Wie in diesem Abschnitt bereits vorher ausgeführt, empfiehlt sich zur Erhöhung der Selektivität eine Kopplung des Verfahrens mit einer Vortrennung mittels Multi-Kapillarsäule, wenn keine Einzelsubstanzen, sondern Gemische zu analysieren sind.

4.3.2.2. Einfluß von Veränderungen der Wassermatrix auf die Quantifizierung

Um Matrixeinflüsse auf die Extraktionsausbeute zu untersuchen, wurde die Substanz Phenol ausgewählt, da es eine in hohem Maße wasserlösliche Substanz mit gleichzeitig hohem¹⁶⁹ umweltrelevanten Gefährdungspotential ist. Als Matrixeinflüsse wurden sowohl der pH-Wert als auch der Salzgehalt einer wäßrigen Lösung von Phenol verändert.

In Abbildung 33 ist das Ergebnis für einen Phenol-Standard der Konzentration 10 mg/L dargestellt.

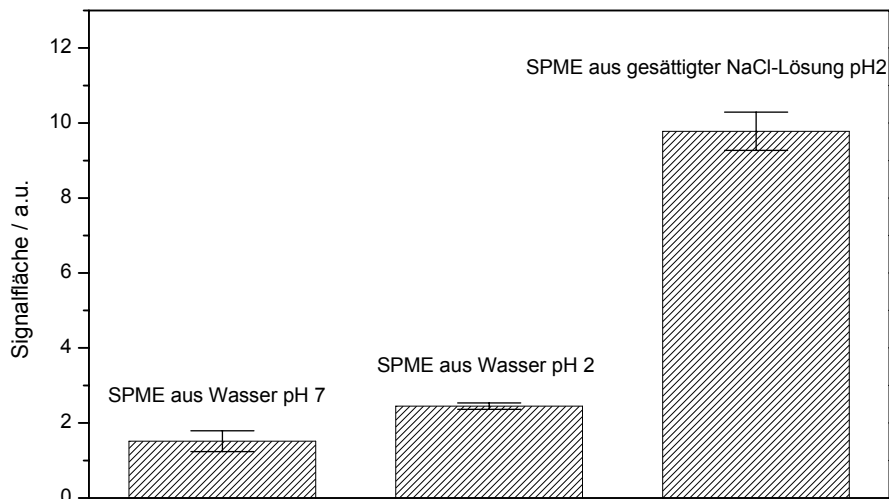


Abbildung 33: Matrixabhängige Entwicklung der Signalfäche bei Detektion eines Phenol-Standards der Konzentration 10 mg/L im UV-IMS nach Headspace-Festphasenmikroextraktion mittels Polyacrylatfaser

Das Beispiel zeigt deutlich, daß bei der Substanz Phenol die Extraktionsausbeute bei gleichbleibender Faseraffinität durch Matrixveränderungen verbessert werden kann. Die Signalfäche der Detektion im UV-IMS nimmt durch Ansäuern um den Faktor 1,6 zu, durch zusätzliches Aufsalzen der Matrix mit NaCl bis zu Sättigung (ca. 30 g/L NaCl) kann die Signalfäche um den Faktor 6,5 gesteigert werden. Durch Ansäuern des Wassers bzw. durch Sättigung der wäßrigen Lösung mit einer hohen Salzfracht wird das Lösungsgleichgewicht des Phenols im Vergleich zur neutralen wäßrigen

Lösung derart verschoben, daß eine im Headspace erhöhte Konzentration zur Extraktion mittels SPME-Faser zur Verfügung steht.

Eine ähnlich gute Steigerung der Extraktionsausbeute des Phenols wurde auch von Buchholz und Pawliszyn¹⁷⁰ beschrieben, welche durch Ansäuern der Lösung ein um den Faktor 1,9 und durch zusätzliche Sättigung der Lösung mit NaCl ein um den Faktor 6 verbessertes Ergebnis der Ausbeute der Festphasenmikroextraktion erhielten.

Folglich wurde die Kalibrierung des Phenols aus einer auf pH 2 angesäuerten gesättigten NaCl-Lösung durchgeführt. Da das UV-Ionenmobilitätsspektrum des aus wäßriger Lösung extrahierten Phenols aus mehreren nicht basisliniengetrennten Peaks besteht (s. Abschnitt 4.3.1.2), wird die Signalfäche über den Driftzeitbereich von 8 bis 17 ms ausgewertet und die Summe aller Peakflächen der Kalibration zugrunde gelegt. Die erhaltene Kalibrationsfunktion ist in Abbildung 34 gezeigt.

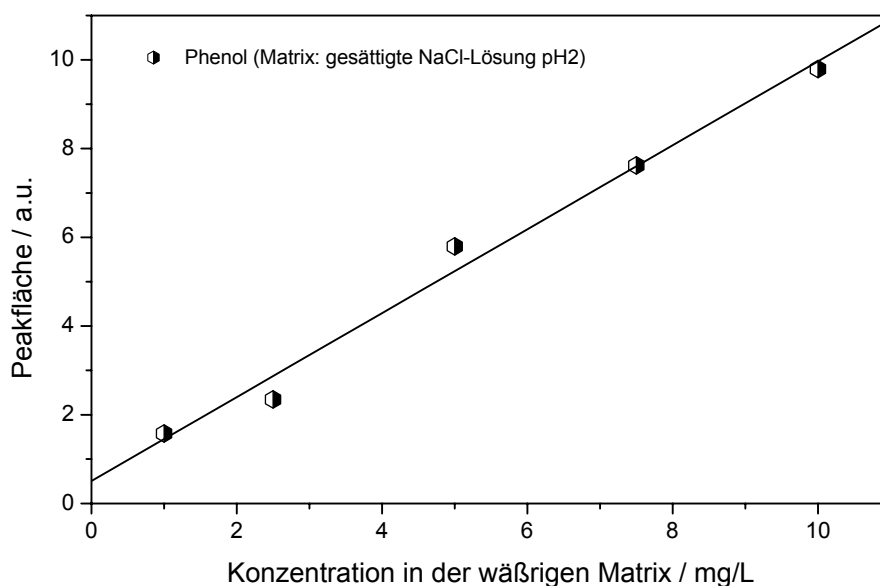


Abbildung 34: Kalibrationsgerade von Phenol nach Festphasenmikroextraktion aus gesättigter NaCl-Lösung von pH 2 mittels Polyacrylatfaser

Die aus der Kalibrationsfunktion berechnete Nachweisgrenze liegt bei 1,16 mg/L, die Berechnung der Verfahrensstandardabweichung ergab einen Wert von 8,7 % über das Gesamtverfahren. Im Vergleich hierzu ist die von Shirey⁸² veröffentlichte Stan-

Standardabweichung eines Verfahrens der Kombination von Festphasenmikroextraktion und GC/MS mit 12,3 % deutlich höher.

Gegenüber der zumeist eingesetzten Standardmethode zur Bestimmung phenolischer Verbindungen, dem sog. Phenolindex (DIN 38409 Teil 16.3)¹⁴⁶, einer Kombination aus Abtrennung der Phenole mittels Wasserdampfdestillation und anschließender Photometrie des Destillates nach Farbstoffbildung mit 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on¹⁶⁹, ist der apparative und zeitliche Aufwand zur Bestimmung der Substanz Phenol mit der vorgestellten Methode geringer. Die in der DIN-Norm angegebene Verfahrensstandardabweichung zwischen 7 % und 17,3 % wurde in begleitenden Ringversuchen ermittelt.

Somit hat das vorgestellte Verfahren auch für stark wasserlösliche Substanzen wie das Phenol mit Normverfahren vergleichbare relative Standardabweichungen.

Bei der DIN 38409 Teil 16.3 handelt es sich zudem um ein Verfahren zur Bestimmung der Substanzklasse der Phenole im Sinne eines Summenparameters. Der Phenolindex ist mit einem Arbeitsbereich von 0,1 – 1 mg/L ein zwar nachweisstärkeres, aber unselektives Verfahren, welches operationell definiert ist. Das HS-SPME / UV-IMS Verfahren hingegen eröffnet zusätzlich zur schnellen, empfindlichen Quantifizierung des Phenols die Möglichkeit zu dessen Identifizierung anhand der in Tabelle 15 aufgeführten reduzierten Mobilitäten der Phenolspezies im Ionenmobilitätsspektrum. Wenn bei der Phenolanalyse aus Substanzgemischen Störungen durch Begleitstoffe nicht ausgeschlossen werden können, kann nach der Headspace - SPME eine Vortrennung mittels MCC erfolgen, wodurch sich die Analysenzeit nur geringfügig erhöht.

Im Zusammenhang mit der Identifizierung des Phenols über die reduzierten Mobilitäten ist es wichtig, daß die oben beschriebenen, zur Verbesserung der Extraktionsausbeute durchgeführten Matrixmodifizierungen, das Ionenmobilitätsspektrum nicht beeinflussen. Anhand von Tabelle 17, in welcher die mittels Gaußkurvenunterlegung ermittelten K_0 Werte der Ionenmobilitätsspektren des Phenols nach Festphasenmikroextraktion aus den veränderten Wassermatrizes aufgeführt sind, kann gezeigt werden, daß die erhaltenen Ionenmobilitätsspektren unabhängig vom pH-Wert oder der Zugabe von NaCl eine ausgezeichnete Übereinstimmung aufweisen.

Tabelle 17: Reduzierte Mobilitäten der positiven Ionen von Phenol bei Detektion im UV-IMS nach Headspace-Festphasenmikroextraktion aus unterschiedlichen wässrigen Matrices.

Peaknummer	Reduzierte Mobilität $K_0 / \text{cm}^2/\text{Vs}$		
	Phenol aus Wasser pH 7	Phenol aus Wasser pH 2	Phenol aus gesättigter NaCl-Lösung pH 2
Vorpeak	1,80	1,79	1,80
Peak 1 (Hauptpeak)	1,53	1,57	1,57
Peak 2	1,38	1,39	1,41
Peak 3	1,22	1,18	1,21
Peak 4	1,11	1,11	1,13
Peak 5	1,03	1,03	1,04
Peak 6	0,93	0,94	0,95

Die entwickelte Kombination aus Headspace-Festphasenmikroextraktion und UV-IMS ist somit bei entsprechender Modifikation der zu untersuchenden Matrix auch geeignet, um organische Substanzen mit hoher Wasserlöslichkeit, hier gezeigt für Phenol, zu bestimmen. Dies ist möglich weil, durch die Veränderung der Wassermatrix die Extraktionsausbeute und damit die Empfindlichkeit der vorgestellten Feldmethode gesteigert werden kann, ohne daß die Matrixveränderungen die Identifizierung der Analyten mittels IMS stören.

4.3.3. Untersuchung von Grundwasserproben

4.3.3.1. Grundwasser aus einem Tetrachlorethen-Störfall am Standort eines metallbearbeitenden Betriebes

Um die praktische Anwendbarkeit der entwickelten Feldmethode zu belegen, werden nachfolgend die Ergebnisse der quantitativen Analyse einer mit Spuren von Trichlorethen und größeren Mengen Tetrachlorethen verunreinigten Grundwasserprobe aus einem Störfall am Standort eines metallverarbeitenden Betriebes im Märkischen Kreis vorgestellt.

Hierzu wurde die Multi-Kapillarsäule (MCC) eingesetzt, um die zu quantifizierenden Analyten von eventuell vorhandenen anderen Komponenten trennen zu können, insbesondere da bereits früher die Tatsache der Beeinflussung von Signalintensitäten (z. B. durch Ladungstransfer) bei der UV-Ionisierung von Substanzgemischen beschrieben wurde ⁵¹.

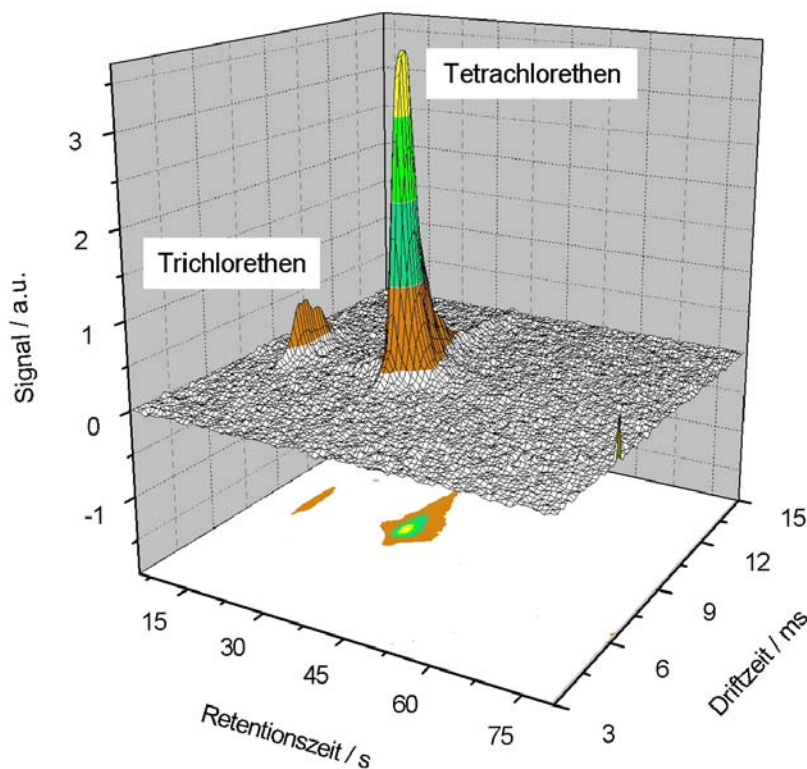


Abbildung 35: 3D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm eines mittels HS-SPME aus Wasser angereicherten Standardgemisches von 1 mg/L Trichlorethen und 10 mg/L Tetrachlorethen im Wasser

Da zuvor über Einzelsubstanzen kalibriert wurde, bestand kein derartiges Problem. Wie ein Vergleich von Spektren ohne Verwendung einer MCC mit denen mit Verwendung einer MCC zeigte, hat die Vortrennung keinen Einfluß auf die Peaklage (s. auch Seite 96) Es wurde angenommen, daß auch kein Einfluß auf das Peakflächensignal besteht. Dies wurde an Hand einzelner Standards überprüft (s. aber auch dazu nach Abb. 39). In Abbildung 35, einem 3D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm (Summe transienter Signale) der Analyse eines Standardgemisches von 1 mg/L Trichlorethen und 10 mg/L Tetrachlorethen, sind die Vorteile des Einsatzes der Multi-

Kapillarsäule zur Trennung von Substanzgemischen zu erkennen. Die beiden Substanzen sind deutlich voneinander getrennt. Neben der mittels Ionenmobilitätsanalyse ermittelten Driftzeit dient somit die Retentionszeit der gas-chromatographischen Vortrennung als weiteres Identifizierungskriterium der Analyten.

Ergänzend wurde im Rahmen der Untersuchung der Proben das UV-IMS ohne Anlegen einer Gitterspannung in der Funktion eines Photoionisationsdetektors (PID) betrieben. In der folgenden Abbildung 36 sind die PID-Chromatogramme des untersuchten Grundwassers und eines Standardgemisches aus Trichlorethen (1 mg/L) und Tetrachlorethen (10 mg/L) als Referenz in Kombination mit dem 2D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm der Grundwasserprobe dargestellt.

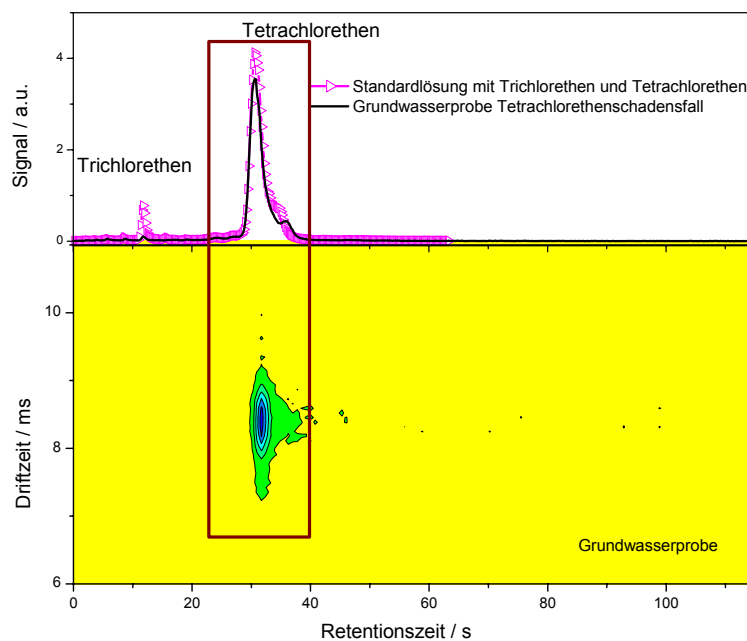


Abbildung 36: PID-Chromatogramme nach Anreicherung mittels HS-SPME aus einer Grundwasserprobe und eines Standardgemisches von 1 mg/L Trichlorethen und 10 mg/L Tetrachlorethen in Wasser kombiniert mit dem 2D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm der Grundwasserprobe (Verdünnung 1:4)

Die übereinander gelegten PID-Chromatogramme der Analyse einer im Verhältnis 1:4 verdünnten Probe und eines Standardgemisches im oberen Teil der Abbildung 36 zeigen anhand identischer Retentionszeiten, daß eine Verunreinigung des beprobten

Grundwassers mit Trichlorethen (Retentionszeit des Peakmaximums 12 s) und Tetrachlorethen (Retentionszeit des Peakmaximums 31 s) vorliegt. Diese sehr kurze Verweilzeit der Substanzen auf der Kapillarsäule macht vor dem Hintergrund des Säulenbetriebes bei Raumtemperatur die Vorteile der MCC beim Einsatz im Rahmen einer feldtauglichen Methode nochmals deutlich.

Aus dem 2D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm der gleichen Verdünnung der Probe in Abbildung 36 unten ist deutlich der Peak für Tetrachlorethen zu erkennen, nicht jedoch der für Trichlorethen. Dessen Konzentration in der Probe liegt unterhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens.

In Abbildung 37 ist das 3D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm der Grundwasserprobe gezeigt.

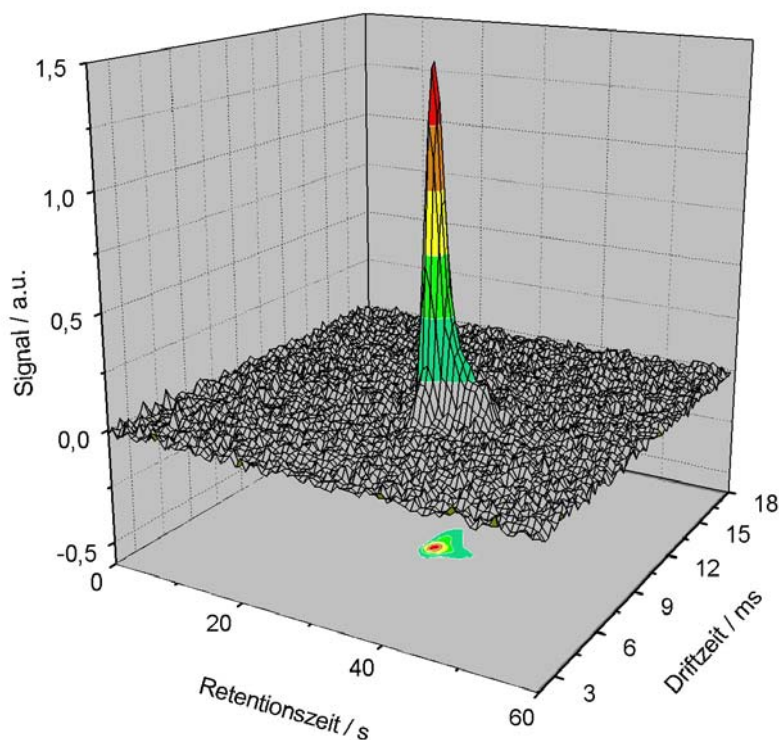


Abbildung 37: 3D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm von Tetrachlorethen nach Überführung aus einer Grundwasserprobe (1:5 verdünnt) mittels HS-SPME / Thermodesorption

Die aus der Driftzeit (8,1 ms) des Hauptpeaks in den Ionenmobilitätsspektren im Elutionsbereich des Tetrachlorethen ermittelte reduzierte Mobilität von $1,82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sichert die Identifizierung der eluierenden Substanz als Tetrachlorethen durch Vergleich mit der zuvor über wäßrige Standards ermittelten reduzierten Mobilität von $1,79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (s. Tabelle 13, Abschnitt 4.3.1.2) zusätzlich ab.

Zur quantitativen Auswertung wurden die Signalflächen der Ionenmobilitätsspektren über den aus der Abbildung 37 ersichtlichen Elutionszeitraum zwischen 20 und 45 s summiert.

Die quantitative Auswertung der Spektrenverläufe (s. Abbildung 37) von drei Analysen der Grundwasserprobe mittels HS-SPME / MCC / UV-IMS führte zu einem Ergebnis von $32 \pm 3 \text{ mg/L}$ für die Tetrachlorethenkonzentration. Der Analysenwert hat demnach eine Standardabweichung von 9,5 % über das Gesamtverfahren. Dies stimmt relativ gut mit der im Zuge der Kalibrierung über das Gesamtverfahren ermittelten Verfahrensstandardabweichung von 6,9 % überein.

Die gewonnenen Ergebnisse demonstrieren sehr gut die praktischen Eignung der erarbeiteten Methode zur quantitativen Analyse von verunreinigtem Grundwasser.

4.3.3.2. Grundwasser aus einem ehemaligen Gaswerksstandort

Ein weiteres Beispiel der schnellen Lösung einer praktischen analytischen Fragestellung ist die Bestimmung von Naphthalin und Benzol in Grundwasser unterhalb eines Gaswerksstandortes im Ruhrgebiet. Naphthalin, das in Spuren vorhanden ist und der Hauptkontaminant des Standortes, Benzol, wurden im Zuge der an dem kontaminierten Standort durchgeführten Sanierung regelmäßig untersucht.

Nachfolgend sind in Abb. 38 die PID-Chromatogramme des untersuchten Grundwassers und einer Standardmischung aus Benzol (10 mg/L) und Naphthalin (1 mg/L) als Referenz kombiniert mit dem 2D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm der Grundwasserprobe gezeigt.

Durch die Multi-Kapillarsäule sind die zu quantifizierenden Analyten erfolgreich von unbekanntem Bestandteilen der verunreinigten Grundwasserprobe getrennt.

Benzol hat auf der Multi-Kapillarsäule eine Retentionszeit von 9 s, während Naphthalin nach 230 s eluiert. Geringfügige Retentionszeitunterschiede zwischen PID- und IMS-Betriebszustand sind aufnahmebedingt und schränken die Identifizierbarkeit der Analyten nicht ein. Die aus der jeweiligen Hauptpeaklage berechneten Mobilitäten betragen $1,66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Benzol und $1,71 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Naphthalin und zeigen damit gute Übereinstimmung mit den zuvor (s. Tab. 14) aus den Ionenmobilitätsspektren der wässrigen Standards bestimmten Werten von $1,69 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Benzol und $1,67 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Naphthalin.

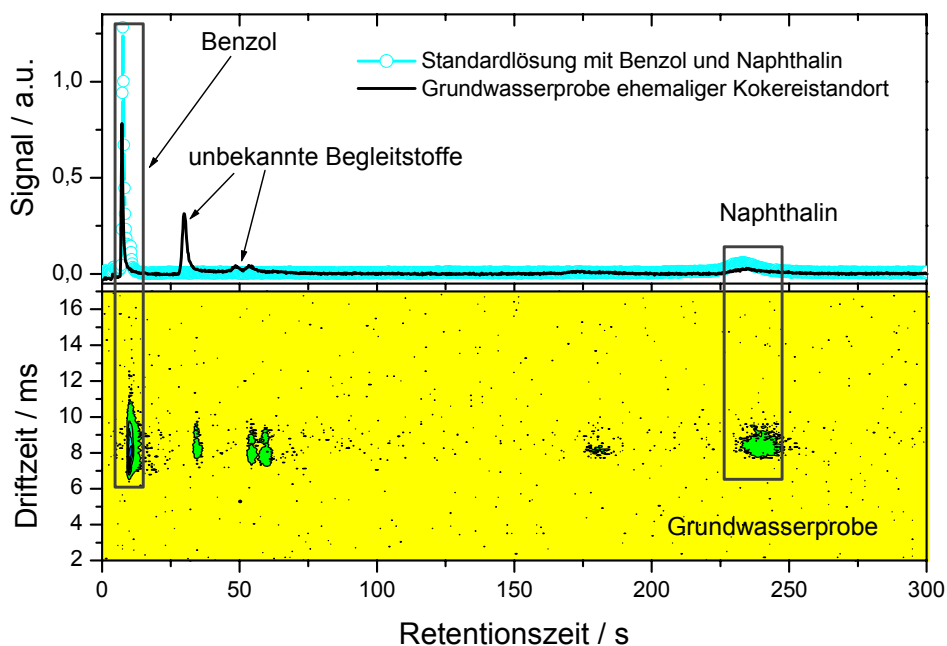


Abbildung 38: PID-Chromatogramme nach Anreicherung mittels HS-SPME aus einer Grundwasserprobe aus einem ehemaligen Gaswerksstandort und eines Referenzstandardgemisches von 10 mg/L Benzol und 1 mg/L Naphthalin in Wasser kombiniert mit dem 2D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm der Grundwasserprobe

Zur besseren Übersicht sind die entsprechenden Zeitabschnitte im 3D-MCC/UV-IMS-Chromatogramm in der nachfolgenden Abbildung 39 dargestellt.

Die aus der Summe der Signalfächen mittels der Kalibrationsfunktion errechnete Konzentration ergibt nach Multiplikation mit dem Verdünnungsfaktor eine Gesamtkonzentration von $1,2 \pm 0,1 \text{ mg/L}$ Naphthalin in der Grundwasserprobe.

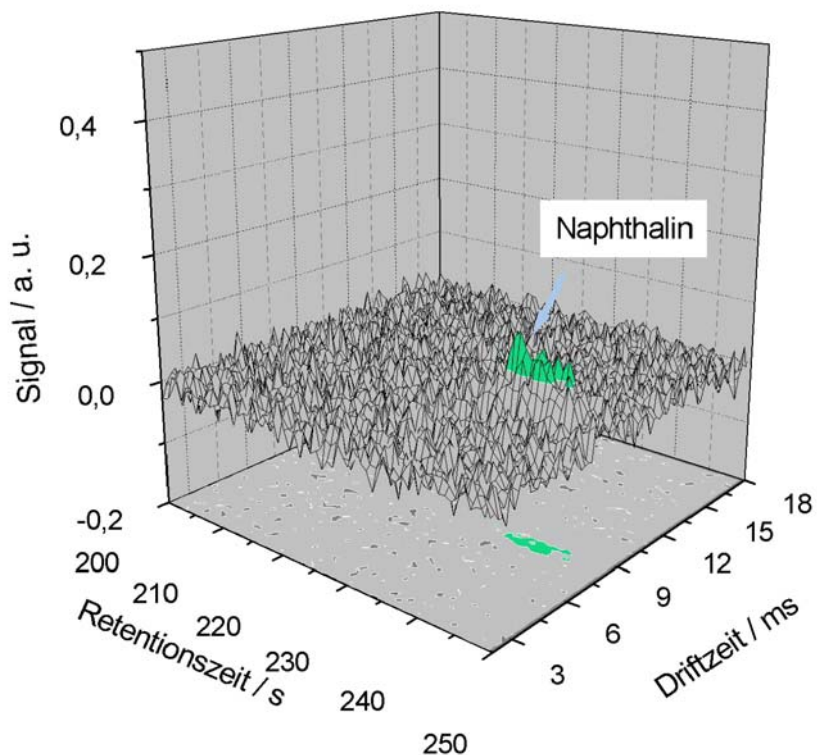
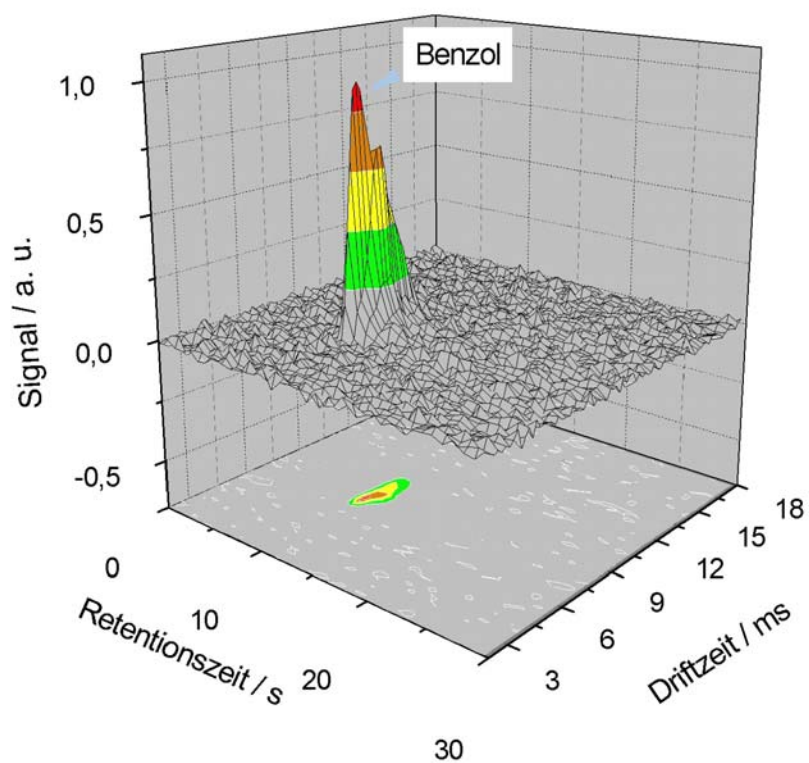


Abbildung 39: 3D-MCC / UV-IMS-Chromatogramme von Benzol (im Bild A) und Naphthalin (im Bild B) nach Überführung aus einer Grundwasserprobe (1:3 verdünnt) mittels HS-SPME / Thermodesorption

Der im Zuge der Auswertung ebenfalls untersuchte Naphthalinstandard der Konzentration 1 mg/L ergab im Vergleich zu dem aus der Kalibrierfunktion erwarteten Meßwert einen Minderbefund von 30 %. Da die aus den gesamten Kalibrationsdaten der Einzelsubstanzen ermittelte Verfahrensstandardabweichung für die Bestimmung von Naphthalin 6,9 % betrug und die Standardabweichung der Wiederholungsmessung (n=3) der Kalibrierlösung des Gehaltes 1 mg/L zu 7,8 % berechnet wurde, ist davon auszugehen, daß der Minderbefund durch die Vortrennung mittels MCC zu begründen ist. Der Naphthalinpeak im PID-Chromatogramm ist sehr breit und flach. Dies führt zu dem Schluß, daß ein Anteil des Naphthalins im Säuleneluat unter der Nachweisgrenze des IMS lag (transiente Signale) und nicht mehr erfaßt wurde. Somit ist bei der untersuchten Probe ein Minderbefund ähnlicher Größenordnung möglich, da, wie aus Abb. 38 und 39 ersichtlich, von einer niedrigen Naphthalinkonzentration in der Probe auszugehen ist. Die Quantifizierung wäre durch den Betrieb einer beheizten Multi-Kapillarsäule zu verbessern, da in diesem Fall mit schmalere Peaks und somit mit einem besseren Signal-Rauschverhältnis für die Substanz zu rechnen ist. Auch Minderbefunde wären auf diese Weise vermeidbar. Hierdurch würde jedoch der gerätetechnische Aufwand erhöht.

Die Benzolkonzentration der Probe wurde mit 34 ± 4 mg/L ermittelt. Hier liegt die Wiederholstandardabweichung (n=3) von 11,8 % liegt über der aus der Kalibration ermittelten Verfahrensstandardabweichung von 4,8 %, zeigt aber vor dem Hintergrund der komplizierteren Matrix des untersuchten Grundwassers im Vergleich zur Standardlösung, daß die erarbeitete Methode auch in solchen Fällen zuverlässige Analyseergebnisse in kurzer Zeit liefert.

Zusätzlich zu den in diesem und im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Messungen wurden die beiden gewonnenen Grundwasserproben auch mit genormten Standardanalysenmethoden untersucht. Die Ergebnisse werden nachfolgend mit denen der hier vorgestellten Methode verglichen.

4.3.3.3. Vergleichsuntersuchungen der Grundwasserproben mit genormten Analysemethoden

Zur Validierung der mittels HS-SPME/MCC/UV-IMS Messung erzielten Ergebnisse wurden die beiden Grundwasserproben zusätzlich mit im gesetzlich geregelten Bereich der Umweltanalytik verwendeten Standardmethoden analysiert.

In der nachfolgenden Abbildung 40 sind die Gas-Chromatogramme der GC/ECD-Analysen (EN/ISO 10301) zweier im Verhältnis 1:200 stehender Verdünnungen des Hexanextraktes der mit Tri- und Tetrachlorethen belasteten Grundwasserprobe dargestellt, aus denen jeweils die Quantifizierung vorgenommen wurde. Das Trichlorethen besitzt eine Retentionszeit von 23,55 min, das Tetrachlorethen eine solche von 29,91 min.

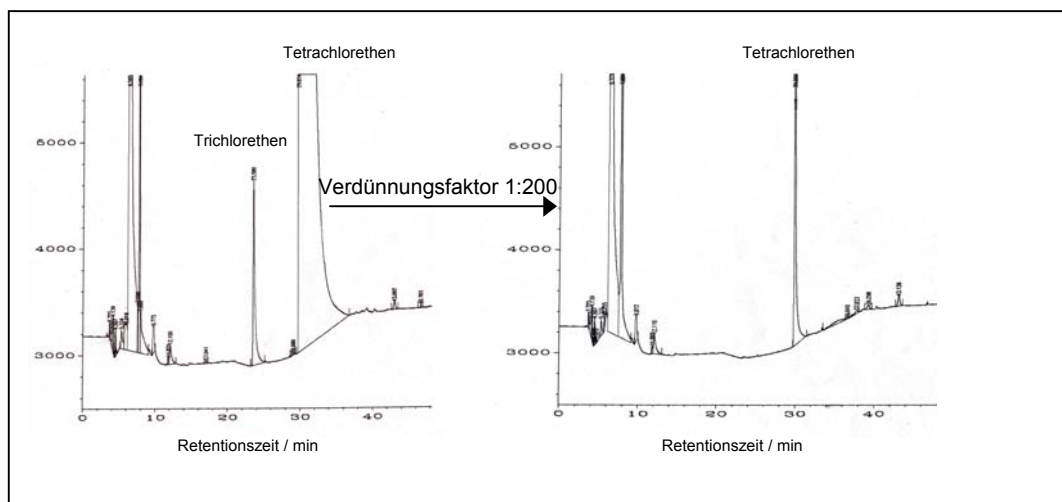


Abbildung 40: Chromatogramm der GC/ECD-Analyse des Hexanextraktes einer Grundwasserprobe aus Standort eines metallverarbeitenden Betriebes nach einem Tetrachlorethenschadensfall

Das Ergebnis gemäß EN/ISO 10301 für Tetrachlorethen beträgt 37 ± 1 mg/L.

Ein Vergleich dieses Ergebnisses der Standardmethode mit dem Wert von 32 ± 3 mg/L über die entwickelte Feldmethode zeigt eine befriedigende Übereinstimmung beider Verfahren.

Die aus der GC/ECD-Analyse bestimmte Trichlorethenkonzentration liegt mit 160 ± 30 µg/L Trichlorethen wie vermutet unterhalb der Nachweisgrenze des HS-SPME / UV-IMS-Verfahrens. Im Gas-Chromatogramm der GC/FID Analyse von

Grundwasser (DIN 38407 Teil 9-2) vom Kokereistandort, welches in der Abbildung 41 dargestellt ist, wurden ein Peak bei 18,07 min als Benzol und ein Peak bei 39,92 min als Naphthalin identifiziert. Im Falle der Ergebnisse der GC/FID Analyse von Benzol und Naphthalin ist die Vergleichbarkeit beider Methoden für Benzol ebenfalls gegeben, beim Naphthalin zeigt sich eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

Die quantitative Auswertung ergab $2,6 \pm 0,2$ mg/L Naphthalin in der untersuchten Grundwasserprobe. Dieser Analysenwert, erhalten nach DIN 38407 Teil 9-2, liegt um 54 % über der mittels HS-SPME/MCC/MS bestimmten Naphthalinkonzentration von $1,2 \pm 0,1$ mg/L. Dieser Minderbefund ist vermutlich auf die bereits zuvor (Abschn. 4.3.3.2.) diskutierten Ursachen zurückzuführen.

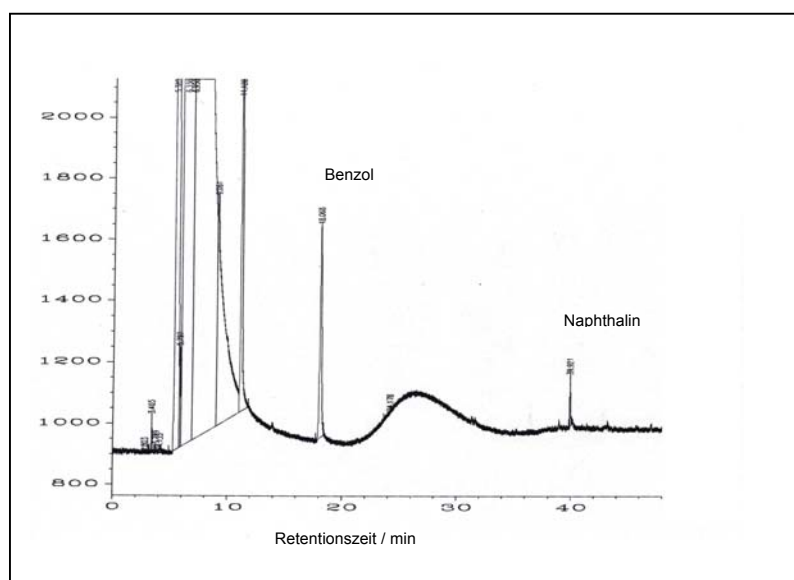


Abbildung 41: Chromatogramm der GC/FID-Analyse des Pentanextraktes einer Grundwasserprobe aus dem Kokereistandort (Verdünnung 1:3)

Die Bestimmung von Benzol nach DIN 38407 Teil 9-2 ergab weiterhin einen Wert von 36 ± 2 mg/L, der wiederum gut mit dem anhand der vorgestellten Analysenmethode ermittelten Wert von 34 ± 4 mg/L vergleichbar ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die entwickelte feldtaugliche Analysenmethode der Kombination aus Headspace-Festphasenmikroextraktion, MCC-Vortrennung und UV-Ionenmobilitätsspektrometrie für flüchtige und mittelflüchtige Substanzen mit Standardmethoden wie der Gas-Chromatographie mit Detektion mittels

Flammenionisations- oder Elektroneneinfangdetektor gut übereinstimmende Ergebnisse erreicht.

Im Falle einer schwerflüchtigen Substanz wie Naphthalin sind die Ergebnisse nur größenordnungsmäßig vergleichbar. Um Minderbefunde zu vermeiden sollte für schwerflüchtige Substanzen die Vortrennung mit einer beheizten Säule durchgeführt werden.

Ein wesentlicher Vorteil des hier vorgestellten Verfahrens in Kombination mit der MCC ist die Identifizierung der untersuchten Substanzen anhand zweier unabhängiger substanzspezifischer Parameter, der Retentionszeit und der Driftzeit bzw. der daraus berechneten reduzierten Mobilität durch Vergleich mit den Ergebnissen wäßriger Standards. Dies wurde zuvor für Tetrachlorethen (S. 96) und für Benzol und Naphthalin (S. 97) dargelegt. Dagegen ist bei den eingesetzten Normverfahren die Retentionszeit der gas-chromatographischen Trennung das einzige Identifizierungskriterium, da sowohl der FID als auch der ECD unselektive Detektoren sind. Der Erhalt einer zweiten substanzspezifischen Information, der reduzierten Mobilität, ist insbesondere bei Ersterkundungsmaßnahmen nach Schadensfällen eine wertvolle Hilfe im Rahmen der Identifizierung von Substanzen, die die hier zum Vergleich herangezogenen Normverfahren nicht liefern können.

Die Zeitdauer für Probenvorbereitung, Vortrennung und Detektion beträgt für das hier vorgestellte Verfahren 5-25 min, je nach Anreicherungszeit der Analyten, während die Probenvorbereitung und Analyse nach Vorschrift der Normverfahren 1 h 20 min erfordert. Ein weiterer Vorteil des erarbeiteten Analysenverfahrens ist die Tatsache, daß von jeder Wasserprobe nur wenige Milliliter benötigt werden und sich somit die benötigten Probenvolumina auf ein Minimum reduzieren lassen. Dadurch entfällt bei dem hier vorgestellten Verfahren der logistische Aufwand für Transport, Lagerung und Kühlung der Proben, wie er sich im Falle der eingesetzten standardisierten Verfahren durch die Handhabung von Probenvolumina von mindestens 400 mL ergeben kann.

Das Analyseergebnis der Kombination aus Headspace-Festphasenmikroextraktion, MCC-Vortrennung und UV-Ionenmobilitätsspektrometrie ist demnach gegenüber den hier zum Vergleich herangezogenen genormten Verfahren als quantitativ ebenbürtig und qualitativ hochwertiger einzustufen, wobei sich der Zeitaufwand bis zum Erhalt

des Ergebnisses mit Hilfe der vorgestellten Methode für flüchtige Substanzen auf 1/16 reduziert. Operative Entscheidungen im Meßfeld sind somit schnell möglich.

Diese Zeitersparnis und die Tatsache, daß keine Lösungsmittel zur Extraktion gebraucht werden, prädestinieren das Verfahren für die praktische umweltanalytische Anwendung, bei der Entscheidungen auf der Grundlage ausreichend sicherer Ergebnisse bei minimiertem Kostenaufwand getroffen werden müssen.

Durch den Einsatz dieser kostengünstigen, schnellen und feldtauglichen Analyse-methode würde z. B. der Betreiber einer Sanierungsanlage in den Zustand versetzt, den Prozess optimal steuern und den Sanierungsfortgang jederzeit ohne großen Aufwand beurteilen zu können.

5. Zusammenfassung

Bisher stehen für die Untersuchungen organischer Wasserkontaminationen hauptsächlich relativ teure und gerätetechnisch aufwendige Verfahren zur Verfügung. Daher besteht Bedarf an neuen, feldtauglichen Analysemethoden mittels derer Wasserkontaminanten selektiv, schnell und nachweisstark erfaßt werden können. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die in dieser Arbeit vorgestellte Kombination von Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME), schneller chromatographischer Vortrennung und UV-Ionenmobilitätsspektrometrie ein geeignetes Werkzeug darstellt, um wassergefährdende Stoffe bis hinab in den oberen $\mu\text{g/L}$ -Bereich zu detektieren.

Die Substanzen wurden während einer Zeit von bis zu 15 min auf der Oberfläche einer im Gasraum über den Proben exponierten Festphasenmikroextraktionsfaser angereichert. Anschließend wurden sie in einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Thermodesorptionseinheit freigesetzt und mittels Stickstoff als Trägergas in das UV-IMS eingeleitet.

Im Vorfeld der quantitativen Bestimmungen aus der wäßrigen Phase wurde ein möglicher Einfluß unterschiedlicher Injektionsarten der Analyten in das UV-IMS auf die Ionenmobilitätsspektren untersucht.

Aus den Ionenmobilitätsspektren der direkten Gasmessung und den Ionenmobilitätsspektren von aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / Thermodesorption in das UV-IMS injizierten Analyten wurden mittels Gaußkurvenunterlegung die reduzierten Mobilitäten K_0 der Peaklagen aller Haupt- und Nebenpeaks ermittelt und miteinander verglichen. Der Vergleich ergab, daß bei den meisten der untersuchten Verbindungen nur eine geringe Veränderung der reduzierten Mobilität des jeweiligen Hauptpeaks von 0,01 - 0,09 cm^2/Vs vorlag.

Sowohl in Ionenmobilitätsspektren der direkt über die Gasphase eingebrachten Analyten als auch in den Spektren der aus der wäßrigen Phase mittels HS-SPME / Thermodesorption in das UV-IMS injizierten Analyten waren neben einem Hauptpeak i. d. R. mehrere kleine Peaks mit höheren Driftzeiten zu beobachten.

Im Falle der durch direkte Einleitung der gasförmigen Standards erhaltenen Ionenmobilitätsspektren wiesen die Nebenpeaks Flächen auf, die relativ zur Gesamtfläche lediglich 1,5 – 7,6 % betragen. Es handelte sich bei den Ionen längerer Driftzeit vermutlich um Clusterionen wie z. B. Dimerionen bzw. Ionen von Wasserclustern.

Während die Hauptpeaks bei den Ionenmobilitätsspektren der meisten mittels HS-SPME angereicherten und über die Thermodesorptionseinheit in das UV-IMS eingeleiteten Substanzen mit Flächenprozentanteilen von 87,7 - 54,2 % weiter dominant waren, wurden bei nahezu allen Substanzen für die Nebenpeaks höherer Driftzeit mittels Gaußkurvenunterlegung erhöhte Peakflächenanteile gegenüber den Gasstandards festgestellt.

Bei einzelnen Substanzen, wie z. B. Phenol oder cis-1,2-Dichlorethen, veränderten sich die Ionenmobilitätsspektren nach Aufbereitung und Injektion der im Wasser gelösten Substanzen infolge im Rahmen dieser Arbeit nicht zu klärender Reaktionen. Deshalb wurden zur sicheren Identifikation der einzelnen Verbindungen stets aus der Analyse wäßriger Standardlösungen über das Gesamtverfahren erhaltene Ionenmobilitätsspektren herangezogen.

Das UV-IMS konnte für die Bestimmung von 17 Substanzen aus der wäßrigen Phase kalibriert werden. Die für die Substanzen ermittelten Kalibrationsfunktionen waren mehrheitlich in Konzentrationsbereichen zwischen 100 µg/L bzw. 1 mg/L und 10 mg/L linear, die Korrelationskoeffizienten der Kalibrationen (5 - 9 Kalibrationspunkte) erreichten hierbei Werte bis 0,998.

Die Methode zeichnet sich dadurch aus, daß der gesamte dynamische Bereich, welcher bis zu zwei Dekaden beträgt, linear ist. Der dynamische Bereich wird nach oben hin durch die Extraktionskapazität der Faser begrenzt. Auf Grund der einfachen und schnellen Durchführbarkeit des Verfahrens ist jedoch die Erweiterung des Arbeitsbereiches durch Analyse von Verdünnungen unschwer zu realisieren.

Es wurden in der Regel Nachweisgrenzen deutlich unterhalb von 1 mg/L erreicht. Diese liegen zwar oberhalb der Nachweisgrenzen genormter Standardverfahren, sind aber ausreichend niedrig, um in der umweltanalytischen Praxis nach Schadensfällen und im Verlauf von Sanierungen der entsprechenden Grundwasserschäden auf der Grundlage der Analysenwerte Entscheidungen treffen zu können.

Desweiteren wurden aus der Regressionsfunktion der Kalibrierdaten die Verfahrensstandardabweichungen über das Gesamtverfahren errechnet. Sie liegen für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zwischen 4,8 % für Benzol und 23 % für 1,2,3-Trichlorbenzol und waren für einige Substanzen größenordnungsmäßig vergleichbar mit HS-SPME Verfahren mit konventioneller Detektion.

Um Abweichungen der Meßwerte untereinander über das Gesamtverfahren besser beurteilen zu können, wurden für die beiden eingesetzten SPME-Fasern Meßreihen ausgewertet, bei denen wiederholte Bestimmungen an wäßrigen Standardlösungen über das Gesamtverfahren durchgeführt wurden.

Die durchschnittliche prozentuale Standardabweichung der Signalflächen einer Wiederholungsmessung (n=20) von o-Xylol-Standards der Konzentration 2,5 mg/L in Wasser über das Gesamtverfahren betrug 9,4 %. Aus den Werten ließ sich statistisch eine mittlere Wiederfindungsrate von 98,8 % errechnen.

Aus dem Datenkollektiv für 1,4-Dichlorbenzol ergab sich eine Standardabweichung von 7,3 % und eine mittlere Wiederfindungsrate von 99,9 %. Die Wiederfindungsraten für o-Xylol und 1,4-Dichlorbenzol sind mit den Wiederfindungsraten der in Europa für die Bestimmung der beiden Substanzen derzeit zumeist angewendeten Standardmethode DIN 38407 Teil 9-2 (GC/FID) vergleichbar.

Mit Hilfe geeigneter Matrixmodifikationen konnte der Anwendungsbereich der vorgestellten Feldmethode auch auf stark wasserlösliche Substanzen, wie Phenol, ausgeweitet werden. So wurde durch Senkung des pH-Wertes auf pH 2 mittels HCl eine Steigerung des Analysensignals um 60 % und durch zusätzliche Sättigung der sauren Lösung mit Natriumchlorid eine Signalvergrößerung um den Faktor 6,5 erzielt.

Durch den Einsatz der HS-SPME konnten Beeinflussungen des Ionenmobilitätsspektrums durch Matrixeinflüsse ausgeschlossen werden. Dies zeigte sich beispielsweise dadurch, daß die Peaklagen der Haupt- und Nebenpeaks im Ionenmobilitätsspektrum des Phenols unabhängig von der Matrixmodifikation waren.

Die praktische Anwendbarkeit der entwickelten feldtauglichen Analysenmethode konnte belegt werden, indem das entwickelte Verfahren erfolgreich zur quantitativen Bestimmung von Analyten in einer Grundwasserprobe aus einem ehemaligen Gaswerksstandort (Benzol und Naphthalin) und einer weiteren Grundwasserprobe aus einem Tetrachlorethen-Schadensfall (Tri- und Tetrachlorethen) eingesetzt wurde.

Bei der Analyse der Thermodesorbate aus den zwei Grundwasserproben war es notwendig, die zu bestimmenden Analyten durch eine schnelle gas-chromatographische Vortrennung von Begleitstoffen zu trennen, um Überlagerungen im Ionenmobilitätsspektrum zu vermeiden. Mittels der eingesetzten spiralförmigen Multi-Kapillarsäule von 1 m Länge konnte die Trennung von Trichlorethen und Tetrachlorethen in einem Zeitraum von 45 s durchgeführt werden. Die Trennung von Benzol und Naphthalin und weiterer Bestandteile wurde in einem Zeitraum von 240 s realisiert. Die Vortrennung mittels MCC erhöhte die Gesamtanalysendauer nur unwesentlich, wobei in Form der substanzselektiven Retentionszeit ein weiterer Identifizierungsparameter für die Analyten hinzukam.

Ein Vergleich der mit Standardmethoden erhaltenen Ergebnisse mit denen, die über die entwickelte Feldmethode an den Grundwässern erhalten wurden, ergab im Falle der flüchtigen Substanzen Tetrachlorethen und Benzol eine gute Übereinstimmung von beiden Verfahren.

Die Gesamtdauer der Probenvorbereitung und Analyse beträgt je nach Substanz nur 5 bis 25 min. Somit arbeitet das neue Verfahren im günstigsten Fall etwa 5 mal schneller als das entsprechende Normverfahren. d. h. der Probendurchsatz kann entsprechend erhöht werden. Darüber hinaus zeichnet sich das eingesetzte Verfahren auch dadurch aus, daß es den Standardmethoden unter dem Aspekt der Lösungsmittelfreiheit in ökonomischer und ökologischer Hinsicht überlegen ist. Letzteres ist besonders positiv für die potentielle Applikation im Feld zu werten.

Die zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß mit der in dieser Arbeit vorgestellten feldtauglichen Analysenmethode ein Werkzeug zum schnellen und sicheren qualitativen und quantitativen Nachweis von Wasserkontaminanten zur Verfügung gestellt wurde, welches für den Einsatz in der Schadensfallanalytik und Sanierungsüberwachung von Wasserverschmutzungen als Alternative zu zeitaufwendigeren Standardverfahren mit hohem geräte- und personaltechnischem Aufwand zu sehen ist.

Hiermit können neue Handlungsmöglichkeiten im Bereich der Altlastensanierung und Schadensfallüberwachung erschlossen werden. So könnten z. B. die Betreiber von Sanierungsanlagen die Beprobungszyklen verkürzen und dadurch den Sanierungsfortgang zeitnah beurteilen sowie vorhandene Anlagenkapazitäten optimal nutzen.

6. Ausblick

Die Identifizierung von zu bestimmenden Komponenten kann unter Zuhilfenahme eines Referenzspektrums durch die aus den Peaklagen mittels Gaußkurvenunterlegung gewonnenen reduzierten Mobilitäten erfolgen.

Im Zusammenhang mit der Identifizierung von Analyten durch Referenz-Ionenmobilitätsspektren wird derzeit an der Erstellung systemübergreifender Substanzbibliotheken für IMS gearbeitet, wie sie aus der Massenspektrometrie bereits bekannt sind¹⁷¹. Vor dem Hintergrund der Möglichkeit, derartige Systeme direkt mit in die Auswertungsprogramme von Ionenmobilitätsspektrometern zu integrieren, wird künftig auch eine Identifizierung unbekannter Analyten realisiert werden können.

Die Ankopplung eines Massenspektrometers an das UV-IMS ist die Methode der Wahl, um genauen Aufschluß über die Ionen zu bekommen, durch welche die zusätzlich zum Hauptpeak auftretenden Nebenpeaks im Ionenmobilitätsspektrum erzeugt werden. Dies würde auch zum Verständnis von Reaktionen während des Lösungsvorganges von wasserlöslichen organischen Substanzen sowie des Einflusses von Wasser auf die Ionenchemie der Analyten in der Gasphase beitragen. Entsprechende Arbeiten werden zur Zeit am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie durchgeführt¹⁴⁹.

Die Erhöhung der Ionisierungsausbeute im UV-Ionenmobilitätsspektrometer würde zu einer Erweiterung des dynamischen Bereiches hin zu niedrigeren Konzentrationen führen. Hierzu dient insbesondere eine an die Reichweite der UV-Strahlung angepaßte Verringerung des Volumens des Ionisierungsraumes. In dieser Hinsicht ist die Entwicklung miniaturisierter Ionenmobilitätsspektrometer vielversprechend^{65, 172, 173}. Ein weiterer wichtiger Vorteil miniaturisierter Ionenmobilitätsspektrometer ist ihre besondere Eignung für den Einsatz im Meßfeld.

Seit kurzer Zeit befinden sich SPME-Fasern mit zweifacher Beschichtung auf dem Markt, welche eine dreifache Extraktionskapazität im Vergleich zu der in dieser Arbeit u. a. eingesetzten 100 µm Polydimethylsiloxanfaser besitzen¹⁷⁴. Damit kann der lineare Bereich der vorgestellten Methode ebenfalls um eben diesen Faktor vergrößert werden.

Die Erweiterung der Applikationsmöglichkeiten der Multi-Kapillarsäule auf die verlustfreie Vortrennung schwerflüchtiger Analyten wäre mit Hilfe einer beheizten Säule zu realisieren.

7. Literatur

1. *Entwicklungen in Nordrhein-Westfalen, Statistischer Jahresbericht 2001, Landesamt für Datenverarbeitung und Statistik Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf: 5-62, (2001)*
2. *Unfälle beim Umgang mit und bei der Beförderung von wassergefährdenden Stoffen in Nordrhein-Westfalen, Landesamt für Datenverarbeitung und Statistik Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf: 5-18, (2000)*
3. Umweltbundesamt, *Luftgetragene und luftbürtige organische Substanzen als Grundwasserkontaminanten*, <http://www.umweltbundesamt.de/umid/2-99/umid-2.htm>, (1999)
4. *Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft **L 327**: 1-72, (2000)
5. *NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69 - July 2001 Release*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, (2002)
6. J. Hahn, *Die neue Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVws)*, UTA **1**: 5-12, (1996)
7. G.A. Eiceman; H. H.JR. Hill; J. Gardea-Torresdey, *Gas Chromatography*, Anal. Chem. **72**: 137R-144R, (2000)
8. J.I. Baumbach; A.N. Davies, *Komplizierte Technik in kompakter Form - Spektroskopie- und Chromatographiegeräte für die Analytik direkt vor Ort*, Umweltmarkt von A bis Z: 208-209, (1998)
9. E.B. Overton; K.R. Carney; N. Roques; H.P. Dharmasena, *Fast GC instrumentation and analysis for field applications*, Field Anal. Chem. Technol. **5**(1-2): 97-105, (2001)
10. A.J. Robbart; S. Smarason; Y. Gankin, *Fast Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis in Support of Risk-Based Decisions*, Field Anal. Chem. Technol. **3**: 55-66, (1999)
11. C.A. Bruckner; M.D. Foster; L.R. Lima; I.I.I.R.E. Synovec; R.J. Berman; C.N. Renn; E.L. Johnson, *Column Liquid Chromatography: Equipment and Instrumentation*, Anal. Chem. **66**: 1R-16R, (1994)
12. S. Haaszio; T. Baumann; R. Niessner, *Erkundung und Überwachung von Grundwasserschadensfällen mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie*, Vom Wasser **86**: 391-406, (1996)
13. D. Eastwood; R.L. Lidberg; S.J. Simon; T. Vo-Dinh, *An overview of advanced spectroscopic field screening and in-situ monitoring instrumentation and methods*, Environ. Sci. Res. **42**: 97-111, (1991)
14. C. Keuchel; L. Weil; R. Niessner, *Einsatz eines Enzym-Immunoassays als Screeningverfahren für die Bestimmung von Trinitrotoluol im Grundwasser*, Vom Wasser **81**: 7-16, (1993)
15. O.F. Vargas, *Immunoassay analysis for cost-effective screening at a UST site*, Proceedings of 89th Annual Meeting and Exhibition - Air and Waste Management Association **89**: mp1702/1-mp1702/13, (1996)
16. K. Wollin; K. Levsen, *Schnelle Vor-Ort-Analytik zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten*, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **11**: 353-364, (1999)
17. R. Jeannot, *Trends in analytical methods for determination of organic compounds in the environment. Application on waters and soils matrixes*, Spectra Anal. **26**: 17-24, (1997)

18. M. Luthardt, *Kontinuierliche VOC/LHKW-Analytik*, Umwelttechnik und Recycling **21**: 5-10,
19. E.J. Poziomek; G.E. Orzechowska, *Use of sonochemistry in monitoring chlorinated hydrocarbons in water*, Hazard. Ind. Wastes **28**: 715-719, (1996)
20. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*; Beuth Verlag: Berlin, 2003.
21. M.B. Wise; C.V. Thompson; R. Merriweather; M.R. Guerin, *Review of direct MS analysis of environmental samples*, Field Anal. Chem. Technol. **1**: 251-276, (1997)
22. A. Maurer; F. Seibel; U. Obst, *Altlasten und Grundwasser- Neue Strategien der Altlastenerkundung, -sanierung, -überwachung und -vermeidung durch Einsatz von Vor-Ort-Analytik und biologischen Screeningmethoden*, Vom Wasser **91**: 335-341, (1998)
23. P. Schreiber; J. Hoyningen-Huene, *Maßnahmen bei Schadensfällen mit wassergefährdenden Stoffen*, DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung - Wassergewinnung und Wasserwirtschaft **1**: 825-862, (1996)
24. M.J. Cohen; F.W. Karasek, *Plasma chromatograph - a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry*, J. Chromatogr. Sci. **8**: 330-337, (1970)
25. G.A. Eiceman; Z. Karpas, *Ion mobility spectrometry*, 1 ed.; CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: 1-228, (1994)
26. R.G. Ewing; D.A. Atkinson; G.A. Eiceman; G.J. Ewing, *A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds*, Talanta **54**: 515-529, (2001)
27. T. Keller; A.A. Schneider; E. Tutsch-Bauer; J. Jaspers; R. Aderjan; G. Skopp, *Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Drugs in Cases of Forensic and Criminalistic Relevance*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **2**(1): 22-34, (1999)
28. G.A. Eiceman, *Advances in ion mobility spectrometry: 1980-1990*, Crit. Rev. Anal. Chem. **22**: 471-490, (1991)
29. J.I. Baumbach; G.A. Eiceman, *Ion Mobility Spectrometry: Arriving On Site and Moving Beyond a low Profile*, Appl. Spectrosc. **53**: 338A-355A, (1999)
30. B. Ells; D.A. Barnett; R.W. Purves; R. Guevremont, *Trace level determination of perchlorate in water matrices and human urine using ESI-FAIMS-MS*, J. Environ. Monit. **2**: 393-397, (2000)
31. R.P. Belardi; J. Pawliszyn, *The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns*, Water Pollution Research Journal of Canada **24**: 179-191, (1989)
32. M.J. Gardner; H.R. Rogers; S.D.W. Comber, *Solid phase extraction techniques for drinking water abstraction monitoring and investigation of pollution incidents*, J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA **49**: 103-109, (2000)
33. C.L. Arthur; J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers*, Anal. Chem. **62**: 2145-2148, (1990)
34. A.A. Boyd-Boland; M. Chai; Y.Z. Luo; Z. Zhang; M.J. Yang; J.B. Pawliszyn; T. Gorecki, *New solvent-free sample preparation techniques based on fiber and polymer technologies*, Environ. Sci. Technol. **28**: 569A-574A, (1994)
35. J.J. Langenfeld; S.B. Hawthorne; D.J. Miller, *Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction*, Anal. Chem. **68**: 144-155, (1996)

36. S. Motlagh; J. Pawliszyn, *On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography*, Anal. Chim. Acta **284**: 265-273, (1993)
37. B. Zygmunt; J. Namiesnik, *Solid - phase microextraction -gas chromatographic determination of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil*, Fresenius J. Anal. Chem. **370**: 1096-1099, (2001)
38. L. Müller; T. Gorecki; J. Pawliszyn, *Optimization of the SPME device design for field applications*, Fresenius J. Anal. Chem. **364**: 610-616, (1999)
39. W.B. Chambers; J.M. Phelan; P.J. Rodacy, *Explosive ordnance detection in land and water environments with solid phase extraction/ion mobility spectrometry*. Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. , 3710 (Pt. 1, Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV), (1999)
40. Z. Karpas; Z. Berant, *Effect of drift gas on mobility of ions*, J. Phys. Chem. **93**: 3021-3025, (1989)
41. R. Pitka; S. Bohrmann; H. Stöcker; G. Terlecki, *Physik - Der Grundkurs*, 2 ed.; Verlag Harri Deutsch: Frankfurt, 2001.
42. D. Halliday; R. Resnick; J. Walker, *Physik*, 1 ed.; Verlag Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
43. P. Awakowicz, *Plasmatechnologie*, www.aeeo.ruhr-uni-bochum.de/lehre/plasmatechnik/V1.pdf: 1-20, (2003)
44. P.W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, 3 ed.; Verlag Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
45. H.C. Revercomb; E.A. Mason, *Theory of Plasma Chromatography/Gaseous Electrophoresis - A Review*, Anal. Chem. **47**: 970-983, (1975)
46. Z. Karpas; R.M. Stimac; Z. Rappoport, *Differentiating between large isomers and derivation of structural information by ion mobility spectrometry/mass spectrometry techniques*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **83**: 163-175, (1988)
47. R.H.S. Louis; H. H.JR. Hill, *Ion mobility spectrometry in analytical chemistry*, Crit. Rev. Anal. Chem. **21**: 321-355, (1990)
48. H. H.JR. Hill; W.F. Siems; R.H.S. Louis; D.G. McMinn, *Ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **62**: 1201A-1209A, (1990)
49. M.M. Metro; R.A. Keller, *Fast scan ion mobility spectra of diethyl, dipropyl, and dibutyl ethers as determined by the plasma chromatograph*, J. Chromatogr. Sci. **11**: 520-524, (1973)
50. R.J. Dam; J.M. Prober, *Method of Determining Small Concentrations of Chemical Compounds By Plasma Chromatography*, Us 4259573 810331 (Cited in 004 Later Patents): 1316801 IFIPAT;IFIUDB;IFICDB, (1981)
51. S. Sielemann, *Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionemobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie*, University of Dortmund Dissertation, (1999)
52. G.E. Spangler; P.A. Lawless, *Ionization of Nitrotoluene Compounds in Negative Ion Plasma Chromatography*, Anal. Chem. **50**: 884-892, (1978)
53. H. Notoye, *Exponential Dilution Flask*, Anal. Chem. **50**: 1727, (1978)
54. F. Bruner; C. Canulli; M. Possanzini, *Coupling of Permeation and Exponential Dilution Methods for Use in Gas Chromatographic Trace Analysis*, Anal. Chem. **45**: 1790-1791, (1973)
55. A.H. Lawrence; R.J. Barbour; R. Sutcliffe, *Identification of wood species by ion mobility spectrometry*, Anal. Chem. **63**: 1217-1221, (1991)

56. T. Roch; J.I. Baumbach, *Laser-based ion mobility spectrometry as an analytical tool for soil analysis*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **1**(1): 43-47, (1998)
57. O. Soppart; J.I. Baumbach, *Comparison of electric fields within drift tubes for ion mobility spectrometry*, *Meas. Sci. Technol.* **11**: 1473-1479, (2000)
58. M.A. Baim; H. H.JR. Hill, *Tunable selective detection for capillary gas chromatography by ion mobility monitoring*, *Anal. Chem.* **54**: 38-43, (1982)
59. G.E. Spangler; J.P. Carrico, *Membrane inlet for ion mobility spectrometry (plasma chromatography)*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **52**: 267-287, (1983)
60. J. Stach; J.I. Baumbach, *Ion Mobility Spectrometry - Basic Elements and Applications*, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **5** (1): 1-21, (2002)
61. J. Stach; J. Adler; M. Brodacki; H.R. Doring, *Application of ⁶³Ni, Photo- and Corona Discharge Ionization for the Analysis of Chemical Warfare Agents and Toxic Wastes*, 3rd International Workshop on IMS, Galveston, TX, Oct. 16-19, 1994: 71-78, (1994)
62. M.A. Baim; R.L. Eatherton; H. H.JR. Hill, *Ion mobility detector for gas chromatography with a direct photoionization source*, *Anal. Chem.* **55**: 1761-1766, (1983)
63. G.A. Eiceman; V.J. Vandiver; C.S. Leasure; G.K. Anderson; J.J. Tiee; W.C. Danen, *Effects of laser beam parameters in laser-ion mobility spectrometry*, *Anal. Chem.* **58**: 1690-1695, (1986)
64. S. Sielemann; J.I. Baumbach; P. Pilzecker; G. Walendzik, *Detection of Trans-1,2-Dichloroethene, Trichloroethene and Tetrachloroethene using Multi-Capillary Columns Coupled to Ion Mobility Spectrometers with UV-Ionisation Sources*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **2**(1): 15-21, (1999)
65. W.J. Kang; M. Teepe; A. Neyer; J.I. Baumbach; H. Schmidt; S. Sielemann, *Miniaturized ion mobility spectrometer (μ IMS) with UV-lamp as a photoionization source*, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **4**(2): 108-111, (2001)
66. C. Shumate, *Electrospray Ion Mobility Spectrometry*, *Trend Anal. Chem.* **13**: 104-109, (1994)
67. D. Wittmer; B.K. Luckenbill; H. H.JR. Hill; Y.H. Chen, *Electrospray ionization ion mobility spectrometry*, *Anal. Chem.* **66**: 2348-2355, (1994)
68. B. Ells; D.A. Barnett; K. Froese; Purves.R.W.; S. Hruday; R. Guevremont, *Detection of chlorinated and Brominated Byproducts of Drinking Water Disinfection Using Electrospray Ionization - High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry - Mass Spectrometry*, *Anal. Chem.* **71**: 4747-4752, (1999)
69. M. Kurrat; J.I. Baumbach; D. Klockow, *Characterization of SF₆-gas-decomposition through partial discharge and chemical measurements*, 4.Seminarium de Mateirals no Setor Electrico (SEMEL), Curitiba, Brasilien, 433-440, (1994)
70. H. Schmidt; J.I. Baumbach; P. Pilzecker; D. Klockow, *Detection of chlorinated and fluorinated substances using partial discharge ion mobility spectrometry*, *Int. J. Ion Mobility Spectrometry* **3**(1): 8-14, (2001)
71. D.M. Lubman; M.N. Kronick, *Plasma chromatography with laser-produced ions*, *Anal. Chem.* **54**: 1546-1551, (1982)
72. C.B. Shumate; H. H.JR. Hill, *Coronaspray nebulization and ionization of liquid samples for ion mobility spectrometry*, *Anal. Chem.* **61**: 601-606, (1989)

73. R.E. Roehl, *Environmental and process applications for ion mobility spectrometry*, Appl. Spectrosc. Rev. **26**: 1-57, (1991)
74. J.W. Leonhardt, *New detectors in environmental monitoring using tritium sources*, J. Radioanal. Nucl. Chem. (1996), 206 (2, International Conference on Isotopes, Proceedings, 1995, Pt. 4), **206**: 333-339, (1996)
75. J.W. Leonhardt; W. Rohrbeck; H. Bensch, *A high resolution IMS for environmental studies*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **3**(1): 43-49, (2000)
76. G.A. Eiceman; M.E. Fleischer; C.S. Leasure, *Sensing of petrochemical fuels in soils using headspace analysis with photoionization-ion mobility spectrometry*, Int. J. Environ. Anal. Chem. **28**: 279-296, (1987)
77. M.L. Langhorst, *Photoionization detector sensitivity of organic compounds*, J. Chrom. Sci. **19**: 98-103, (1981)
78. A.N. Freedman, *The photoionization detector: Theory, performance and application as a low-level monitor of oil vapor*, Journal of Chromatography **190**: 263-273, (1980)
79. C.S. Leasure; M.E. Fleischer; G.K. Anderson; G.A. Eiceman, *Photoionization in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp*, Anal. Chem. **58**: 2142-2147, (1986)
80. D.M. Lubman; M.N. Kronick, *Multiwavelength-selective ionization of organic compounds in an ion mobility spectrometer*, Anal. Chem. **55**: 867-873, (1983)
81. R. Zepeck, *Photoionisation - ein neues Detektorprinzip für die Gaschromatographie*, Technik **9**: 177-180, (1980)
82. R.E. Shirey, *Eine neue Polyacrylatfaser zur Festphasenmikroextraktion von polaren halbflüchtigen Verbindungen aus Wasser*, The Supelco reporter **13**: 8-9, (1994)
83. C.L. Arthur; L. Killam; K. Buchholz; D. Potter; M. Chai; Z. Zhang; J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: An Attractive Alternative*, Env. Lab. **11**, (1992)
84. C.L. Arthur; D.W. Potter; K.D. Buchholz; S. Motlagh; J. Pawliszyn, *Solid-Phase Microextraction for the Direct Analysis of Water: Theory and Practice*, LC-GC **10**: 656-, (1992)
85. K.F. Pratt; J. Pawliszyn, *Gas Extraction Kinetics of Volatile Organic Species from Water with a Hollow Fiber Membrane*, Anal. Chem. **64**: 2101-2106, (1992)
86. Z. Zhang; J. Pawliszyn, *Analysis of organic compounds in environment samples by headspace solid phase microextraction*, J. High Res. Chromatogr. **16**: 689-692, (1993)
87. I. Seduikiene; V. Vickackaite; R. Kazlauskas, *Solid phase microextraction of aromatic hydrocarbons from water samples*, Chemija **11**: 206-210, (2000)
88. M. Llompert; K. Li; M. Fingas, *Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils*, Talanta **48**: 451-459, (1999)
89. J. Dermietzel; G. Strenge, *Determination of VOC contamination in borehole sediments by headspace-SPME-GC analysis*, Fresen. J. Anal. Chem. **364**: 645-647, (1999)
90. J. Pawliszyn, *Applications of Solid Phase Microextraction*, 1 ed.; The Royal Society of Chemistry: Cornwall, UK, 1999.
91. L.A. Berrueta; B. Gallo; F. Vicente, *A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments*, Chromatographia **40**: 474-483, (1995)

92. H. Lord; J. Pawliszyn, *Evolution of solid-phase microextraction technology*, J. Chromatogr. A **885**: 153-193, (2000)
93. R. Charvet; C. Cun; P. Leroy, *Vinyl chloride analysis with solid phase microextraction (SPME) in aqueous samples*, J. Eur. Hydrol. **30**: 157-170, (1999)
94. D. Rochat; P. Lucas-Ramirez; C. Malosse; R. Aldana; T. Kakul; J.-P. Morin, *Role of solid-phase microextraction in the identification of highly volatile pheromones of two Rhinoceros beetles Scapanes australis and Strategus aloeus (Coleptera, Scarabeidae, Dynastinae)*, J. Chromatogr. A **885**: 433-444, (2000)
95. C.L. Arthur; K. Pratt; S. Motlagh; J. Pawliszyn; R.P. Belardi, *Environmental Analysis of Organic Compounds in Water Using Solid Phase Micro Extraction*, J. High Res. Chrom. **15**: 741-744, (1992)
96. S.-W. Eom; S.-K. Ahn; M.-Y. Kim; J.-Y. Shin, *Determination of dioxins and furans in water sample by HRGC/HRMS and pretreatment using solid - phase microextraction*, Organohalogen Compd. **45**: 68-71, (2000)
97. E.O. Otu; J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction of Metal Ions*, Microchim. Acta **112**: 41-46, (1993)
98. A. Zapf; R. Heyer; H.-J. Stan, *Rapid Micro Liquid-Liquid Extraction Method for Trace Analysis of Organic Contaminants in Drinking Water*, J. Chromatogr. A **694**: 453-461, (1995)
99. E. Baltussen; H.G. Janssen; P. Sandra, *A novel type of liquid/liquid extraction for the preconcentration of organic micropollutants from aqueous samples: application to the analysis of PAH's and OCP's in water*, J. High Resol. Chromatogr. **20**: 395-400, (1997)
100. J. Drozd; J. Novak, *Headspace gas analysis by gas chromatography*, J. Chromatogr. **165**: 141-165, (1979)
101. Y. Pico; J.C. Molto; J. Manes; G. Font, *Solid Phase Techniques in the Extraction of Pesticides and Related Compounds from Foods and Soils*, J. Microcolumn Sep. **6**: 331-359, (1994)
102. L. Starostin; Z. Wietkiewicz, *Environmental water samples preparation for chemical analysis*, Chem. Anal. **39**: 263-279.lf., (1994)
103. M. Macgillivray; J. Pawliszyn; P. Fowlie; C. Sagara, *Headspace solid-phase microextraction versus purge and trap for the determination of substituted benzene compounds in water*, J. Chromatogr. Sci. **32**: 317-322, (1994)
104. J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, 1 ed.; Wiley-VCH: Ontario, 1997.
105. D. Louch; S. Motlagh; J. Pawliszyn, *Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers*, Anal. Chem. **64**: 1187-1199, (1992)
106. Z. Zhang; J. Pawliszyn, *Headspace Solid-Phase Mikroextraction*, Anal. Chem. **65**: 1843-1852, (1993)
107. J. Koch; P. Völker, *Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen in Wasser nach Headspace-Festphasenmikroextraktion*, Acta hydrochim. hydrobiol. **25**: 179-190, (1997)
108. E. Belau; C. Grote; M. Spiekermann; K. Levsen, *An improved automatic analyzer for organic compounds in water based on headspace solid - phase microextraction (SPME) coupled to gas chromatography*, Field Anal. Chem. Technol. **5**: 37-49, (2001)

109. R. Brdicka, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, 15 ed.; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1985.
110. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 2 ed.; Oxford University Press: Oxford, 1978.
111. C. Munz; P.V. Roberts, *Air-water phase equilibria of volatile organic solutes*, J. - Am. Water Works Assoc. **79**: 62-69, (1987)
112. C. Czeslik; H. Seemann; R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 1 ed.; Teubner: Stuttgart, 2001.
113. *Die SPME löst schwierige Matrixprobleme*, Sigma-Aldrich The Reporter 18.4: 40-41, (1999)
114. G.E. Orzechowska; E.J. Poziomek; V. Tersol, *Use of solid phase microextraction (SPME) with ion mobility spectrometry*, Anal. Lett. **30**: 1437-1444, (1997)
115. B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, 2 ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2003.
116. G.A. Eiceman; H. H.JR. Hill; J. Torresday-Gardea, *Gas Chromatography*, Anal. Chem. **72**: 137-144, (2000)
117. J.I. Baumbach; S. Sielemann; O. Soppart; G. Walendzik; D. Klockow, *High speed multi-capillary column chromatography coupled to ion mobility spectrometer*, Fifth Int. Workshop on IMS, Jackson, Wyoming: 431-436, (1996)
118. T. Brinkert, *Grundlagen der Chromatographie*, <http://www.15bit.de/chemie/GC/GCnode6.html>: 1-9, (2000)
119. *Bringing speed to gas chromatography*, Alltech Today Bulletin 328: 1-3, (1996)
120. E.G.G. Optoelectronics, *PID Lamp Operating Notes*, <Http://www.enninc.com/Opto-111/pidop>: 4, (1999)
121. N.E. Bradbury; R.A. Nielsen, *Absolute Values of the electron mobility in hydrogen*, Phys. Rev. **49**: 388-393, (1936)
122. O. Soppart, *Einsatz der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zur Qualitätsbewertung von SF6 in gasisolierten Schaltanlagen*, Berichte aus der Energietechnik Dissertation: 1-112, (1998)
123. *Low Bleed, High Temperature GC Septa Improve Baseline Stability*, Supelco Application Note 82, (1995)
124. A.E.O. Keeffe; G.C. Ortman, *Primary Standards for Trace Gas Analysis*, Anal. Chem. **38**: 760-763, (1966)
125. A. Teckentrup; D. Klockow, *Preparation of Refillable Permeation Tubes*, Anal. Chem. **50**: 1728, (1978)
126. C.K. Yeom; H.K. Kim; J.W. Rhim, *Removal of Trace VOCs from Water Through PDMS Membranes and Analysis of Their Permeation Behaviors*, J. Appl. Polymer Sci. **73**: 601-611, (1999)
127. B. Zabiegala; B. Zygmunt; E. Przyk; J. Namiesnik, *Applicability of Silicone Membrane Passive Samplers for Monitoring of Indoor Air Quality*, Anal. Lett. **33**: 1361-1372, (2000)
128. M.N. Sarrion; F.J. Santos; M.T. Galceran, *Strategies for the analysis of chlorobenzenes in soils using solid-phase microextraction coupled with gas chromatography - ion trap mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **819**: 197-209, (1998)
129. J. Pawliszyn, *Theory of solid - phase microextraction*, J. Chromatogr. Sci. **38**: 270-278, (2000)
130. J. Ritter; V.K. Stromquist; H.T. Mayfield, *Solid Phase Microextraction for Monitoring Jet Fuel Components in Groundwater*, Microchem. J. **54**: 59-71, (1996)
131. M. Llompert; M. Fingas; K. Li, *Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water samples by headspace solid phase microextraction*

- (HSSPME) under non-equilibrium conditions. Proceedings / Fifteenth Technical Seminar on Chemical Spills, Environment Canada, Emergencies Science Division, Edmonton, (1998)
132. J. Ai, *Solid-Phase Microextraction for Quantitative Analysis in Nonequilibrium Situations*, Anal. Chem. **69**: 1230-1236, (1997)
 133. G.-B. Park; S.-G. Lee, *Determination of volatile organic compounds (VOCs) in drinking water using solid phase microextraction (SPME)*, Anal. Sci. Technol. **13**: 277-281, (2000)
 134. W.H.J. Vaes; C. Hamwijk; E.U. Ramos; H.J.M. Verhaar; J.L.M. Hermens, *Partitioning of Organic Chemicals to Polyacrylate-Coated Solid Phase Microextraction Fibers: Kinetic Behavior and Quantitative Structure-Property Relationships*, Anal. Chem. **68**: 4458-4462, (1996)
 135. B.D. Page; G. Lacroix, *Application of solid-phase microextraction to the head-space gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods*, J. Chromatogr. **648**: 199-211, (1993)
 136. M. Möder; S. Schrader; U. Franck; P. Popp, *Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase micro extraction*, Fres. J. Anal. Chem. **357**: 326-332, (1997)
 137. *Festphasen-Mikroextraktion - Extraktion organischer Komponenten aus Wasser ohne Lösungsmittel*, Supelco Reporter **12**, (1993)
 138. D.M. Lubman; M.N. Kronick, *Multiwavelength-selective ionization of organic compounds in an ion mobility spectrometer*, Anal. Chem. **55**: 867-873, (1983)
 139. *Chlorierte Kohlenwasserstoffe - CKW*, Kundeninformation Nr. 7 Verband Chemiehandel: **3**, (1985)
 140. *Das Verhalten von Stoffen in der ungesättigten Bodenzone - Eine Einführung mit Modellbeispielen des Transportes typischer Schadstoffe*, Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung: CD-ROM, ISBN: 3-87994-915-8, (2001)
 141. H. Geistlinger; J. Dermietzel; D. Lazik; W. Glässer, *Analytical modelling of diffusion-limited contaminated release from the Bitterfeld lignite*, Groundwater Quality: Remediation and Protection **250**: 591-594, (1998)
 142. V. Lopez-Avila; H. H.JR. Hill, *Field analytical chemistry*, Anal. Chem. **69**: 289R-305R, (1997)
 143. P. Grathwohl, *Persistenz organischer Schadstoffe in Boden und Grundwasser - können einmal entstandene Untergrundverunreinigungen wieder beseitigt werden*, Geowissenschaften und Umwelt: 263-273, (1994)
 144. *Bekanntmachung der Neufassung der Abwasserverordnung*, BGBl. I: 2440-2502, (2001)
 145. *Bestimmung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe*, EN ISO 10301 Beuth Verlag, Berlin, (1997)
 146. *Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie*, DIN 38407 Teil 9 Beuth Verlag, Berlin, (1991)
 147. *Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen*, DIN 38402 Teil 51 Beuth Verlag, Berlin, (1995)
 148. *Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholungsbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung*, DIN 32645 Beuth Verlag, Berlin, (1994)

149. F. Li; T. Horvath; H. Schmidt; Z. Xie; T. Hoffmann; J.I. Baumbach, *UV-ion mobility spectrometer coupled to mass spectrometer*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4**(2): 100-103, (2001)
150. H. Borsdorf; A. Rämmler; D. Schulze; K.O. Boadu; B. Feist; H. Weiß, *Rapid on-site determination of chlorobenzene in water samples using ion mobility spectrometry*, Anal. Chim. Acta **440**: 63-70, (2001)
151. J.C. Flórez Menéndez; M.L. Fernández Sánchez; J.E. Sánchez Uría; E. Fernández Martínez; A. Sanz-Medel, *Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography*, Anal. Chim. Acta **415**: 9-20, (2000)
152. M. Llompарт; K. Li; M. Fingas, *Headspace Solid-Phase Microextraction for the Determination of Volatile and Semi-Volatile Pollutants in Water and Air*, J. Chromatogr. A **824**: 53-61, (1998)
153. A. Fromberg; T. Nilsson; B.R. Larsen, *Analysis of Chloro- and Nitroanilines and -Benzenes in Soils by Headspace Solid-Phase Microextraction*, J. Chromatogr. A **746**: 71-81, (1996)
154. C. Haberhauer-Troyer; M. Crnoja; E. Rosenberg; M. Grasserbauer, *Surface characterization of commercial fibers for solid-phase microextraction and related problems in their application*, Fresenius J. Anal. Chem. **366**: 329-331, (2000)
155. C. Bicchi; S. Drigo; P. Rubiolo, *Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants*, J. Chromatogr. A **892**: 469-485, (2000)
156. G. Wachter; J. Kleiner; U. Lernhardt, *Die Nachweis- und Erfassungsgrenze nach der Kalibrierkurvenmethode*, Chemie in Labor und Biotechnik **49**: 21-24, (1998)
157. K.J. James; M.A. Stack, *Rapid determination of volatile organic compounds in environmentally hazardous wastewaters using solid - phase microextraction*, Fresenius J. Anal. Chem. **358**: 833-837, (1997)
158. S. Bauer; J. Bauer, *A new high speed field screening method for volatile organic compounds in water using membrane introduction mass spectrometry (MIMS)*. 2nd EnviroAnal., Proc. Bienn. Int. Conf. Chem. Meas. Monit. Environ., Ottawa, Ont. CODEN: 69AGQ3, (1998)
159. T.B. Holbrook, *Treatment of phenol and xylene impacted groundwater using an automated fixed film biological treatment unit*. Proc., Annu. Meet. - Air Waste Manage. Assoc., 87th (Vol. 14A, Contaminated Site Remediation Technologies), (1994)
160. M. Altenbockum; I. Bantz; M. Cornelsen, *Sanierung einer Grundwasserverunreinigung mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW)*, Umwelttechnik und Recycling **19**: 84-89, (1994)
161. E. Rosenberg; R. Krska; R. Kellner, *Theoretical and practical response evaluation of a fiber optic sensor for chlorinated hydrocarbons in water*, Fresenius J. Anal. Chem. **348**: 560-562, (1994)
162. A. Krippendorf; R. Haas, *Bestimmung von chemischen Kampfstoffen mit GC / MS, GC / ECD und Hochtemperatur-Ionenbeweglichkeitsspektrometrie (HT-IMS)*, Analytik chemischer Kampfstoffe in Rüstungsaltslasten <http://home.t-online.de/home/0505594064-0001/vortoffe.htm>: 1-17,

-
163. A. Fällmann; L. Rittfeldt, *Detection of chemical warfare agents in water by high temperature-solid phase microextraction-ion mobility spectrometry (HT-SPME-IMS)*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **4**(2): 85-87, (2001)
 164. M.A. McCooeye; Z. Mester; B. Ellis; D.A. Barnett; R.W. Purves; R. Guevre-mont, *Quantitation of Amphetamine, Methamphetamine, and Their Methylenedioxy Derivatives in Urine by Solid-Phase Microextraction Coupled with Electrospray Ionization - High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry - Mass Spectrometry*, Anal. Chem. **74**: 3071-3075, (2002)
 165. W. Jäger; F. Dinglinger, Eds., *Qualitätssicherung in der Wasseranalytik. Wasser und Gewässer, Ein Handbuch*, Heidelberg, Berlin, Akademischer Verlag, (1999)
 166. Institut für Entsorgung und Umwelttechnik gGmbH, *AQS-Handbuch IFEU*, (2002)
 167. M. Koch; U. Twachtmann, *8. Länderübergreifender Abwasser-Ringversuch: Benzol, Toluol, o-Xylol, m-/p-Xylol, Ethylbenzol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan und Dichlormethan*, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser von der AQS Baden-Württemberg am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Stuttgart, (2002)
 168. D.L. Heglund; D.C. Tilotta, *Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Infrared Spectroscopy*, Environ. Sci. Tech. **30**: 1212-1219, (1996)
 169. F. Fischer; H. Kerndorff; S. Kühn, *Die branchenspezifische Ermittlung von Phenolen und Abschätzung ihrer Grundwassergängigkeit*, Schriftenreihe des Vereins WaBoLu, Eigenverlag WaBoLu, Berlin 1073-932816-36-6: 109pp, (2000)
 170. K.D. Buchholz; J. Pawliszyn, *Optimization of Solid Phase Microextraction Conditions for Determination of Phenols*, Anal. Chem. **66**: 160-167, (1994)
 171. J.I. Baumbach; A. Davies; P. Lampen; H. Schmidt, *JCAMP-DX. A Standard Format for the Exchange of Ion Mobility Spectrometry Data*, Pure Appl. Chem. **73**: 1765-1782, (2001)
 172. G.E. Spangler, *Fundamental Considerations for the Application of Miniature Ion Mobility Spectrometry to Field Analytical Applications*, Field Anal. Chem. Tech. **4**: 255-267, (2000)
 173. J.I. Baumbach; M. Teepe; A. Neyer; H. Schmidt; P. Pilzecker, *Miniturized ion mobility spectrometer*, Int. J. Ion Mobility Spectrom. **3**(1): 59, (2001)
 174. Supelco, *SPME - Sample Prep Made Easy: Zweifach beschichtete SPME-Faser erhöht die Extraktionskapazität*, The Reporter for Europe **1**: 14, (2001)

8. Abkürzungsverzeichnis

[AB]	Konzentration der Analytmoleküle AB
[AB [*]]	Konzentration der angeregten Analytmoleküle AB
A	Analytmolekül
AB	Analytmolekül
AB [*]	Angeregter Zustand des Moleküls AB
AB ⁺	Positives Analytmolekülion
A/D	Analog/Digital
b _{0,5}	Peakbreite auf halber Höhe
c	Konzentration
c _f , c _g , c _p	Konzentrationen der Analyten in der Wasserphase, der Gasphase und der Faserbeschichtung
c _p ⁰	Anfangskonzentration des Analyten in der wässrigen Phase (Probe) zu Beginn der Extraktion
c _f [∞]	Gleichgewichtskonzentration des Analyten in der stationären Phase (Faserbeschichtung)
c _g [∞]	Gleichgewichtskonzentration des Analyten in der Gasphase (Headspace)
c _p [∞]	Gleichgewichtskonzentration des Analyten in der wässrigen Phase (Probe)
c(x,t)	Konzentration des Analyten als Funktion der Position in x-Richtung und der Zeit
C	Trägergasmolekül
[C]	Konzentration der Trägergasmoleküle C
CAS	Chemical Abstract System
D	Diffusionskoeffizient
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
D _f	Diffusionskoeffizient des Analyten in der stationären Phase (Faserbeschichtung)
D _g	Diffusionskoeffizient des Analyten in der Gasphase (Headspace)
DIN	Deutsche Industrienorm
DNAPL	Dense non aqueous phase liquid
D _p	Diffusionskoeffizient des Analyten in der wässrigen Phase (Probe)
e ⁻	Elektron
ECD	Elektroneneinfangdetektor
E _d	Elektrische Feldstärke
EN	Europäische Norm

EN ISO	ISO Norm, die in europäisches Recht übernommen wurde
E_{Ph}	Photonenenergie
F	Faraday-Konstante
Fa.	Firma
FFKM	Perfluorelastomer
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gas-Chromatographie
GOK	Geländeoberkante
h	Plancksches Wirkungsquantum
H	Trennstufenhöhe
HETP	Trennstufenhöhe (Height Equivalent of a Theoretical Plate)
HPLC	Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie
HS-SPME	Headspace-Festphasenmikroextraktion
i	Strom
I	Anzahl der transmittierten Photonen pro Zeiteinheit, Querschnitt und durchstrahlter Länge
I^0	Anzahl der einfallenden Photonen pro Zeiteinheit, Querschnitt und durchstrahlter Länge
ICP/MS	Induktiv gekoppeltes Plasma/Massenspektrometrie
ICP/OES	Induktiv gekoppeltes Plasma/Optische Emissionsspektrometrie
l_d	Länge der Driftstecke
IE	Ionisierungsenergie
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarot
ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektrometrie
ISO	International Organization for Standardization
k	Geschwindigkeitskonstante
k_2, k_3, k_4	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 2, 3 und 4
k_B	Boltzmannkonstante
k_R	Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination
K	Mobilität der Ionen
K_0	Reduzierte Mobilität der Ionen
K_F	Henry-Konstante in der Faserbeschichtung (stationäre Phase)
K_{fg}	Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der Gasphase und der stationären Phase
K_{fp}	Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der stationären Phase und der wässrigen Phase

K_{gp}	Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der Gasphase und der wäßrigen Phase
K_H	Henry-Konstante in der wäßrigen Phase
l_d	Länge der Driftstrecke der Ionenmobilitätsspektrometer
L	Länge des Ionisationsraumes der Ionenmobilitätsspektrometer
L	Länge der Trennsäule
L_f	Dicke der stationären Phase (Faserbeschichtung)
L_g	Länge der Gasphase (Headspace)
L_p	Länge der wäßrigen Phase (Probe)
m	Masse
m_I	Masse der Ionen
m_M	Masse der neutralen Moleküle
m_r	Reduzierte Masse, $m_r = m_I m_M / (m_I + m_M)$
M	Molmasse
M^+	Molekül-Kation
M^-	Molekül-Anion
MCC	Multi-Kapillarsäule
MS	Massenspektrometrie
MX	Molekül-Halogen-Addukt
n	Stoffmenge des Analyten
$n_f(t)$	Stoffmenge des Analyten in der Faserbeschichtung als Funktion der Zeit
n_f^∞	Stoffmenge des Analyten nach Gleichgewichtseinstellung in der stationären Phase (Faserbeschichtung)
n_g	Stoffmenge des Analyten im Headspace
n_g^∞	Stoffmenge des Analyten nach Gleichgewichtseinstellung in der Gasphase (Headspace)
N	Anzahl der Trennstufen
N	Anzahldichte der neutralen Gasmoleküle
N_0	Avogadro'sche Zahl
N_L	Loschmidt-Zahl
p	Druck
p_0	Standarddruck 101,3 kPa
p. a.	pro analysis
p_g	Dampfdruck im Headspace
puriss.	purissimum
PA	Polyacrylat
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PDMS	Polydimethylsiloxan

PEEK	Poly (ether ether ketone)
PID	Photoionisationsdetektor
PTFE	Polytetrafluorethen
q	Ladung des Ions
R	Ideale Gaskonstante
R_1, R_2	Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen 1,2
RAM	Schreib- Lesespeicher (Random Access Memory)
R_R	Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombinationsreaktion
SPME	Festphasenmikroextraktion
t	Zeit
t_d	Driftzeit der Ionen
t_R	Retentionszeit
T	Temperatur
T_0	Standardtemperatur 273 K
UV	Ultraviolett
UV-IMS	UV-Ionenmobilitätsspektrometer
v_d	Driftgeschwindigkeit der Ionen
V_f	Volumen der stationären Phase (Faserbeschichtung)
V_g	Volumen der Gasphase (Headspace)
V_M	Molvolumen
V_p	Volumen der wässrigen Phase (Probe)
w	Basisbreite eines Peaks
WGK	Wassergefährdungsklassen
X^-	Halogenid-Anionen
z	Ladung
z. A.	zur Analyse
α	${}^4_2\text{He}^{2+}$ -Teilchen
α	Korrekturfaktor
β	β -Teilchen
β^*	β -Teilchen mit reduzierter Energie
η	Photoionisationseffizienz
μ_0	Chemisches Potential des Analyten bei Standarddruck (101,3 kPa)
μ_f	Chemisches Potential des Analyten in der stationären Phase (Faserbeschichtung)
μ_g	Chemisches Potential des Analyten in der Gasphase (Headspace)
μ_p	Chemisches Potential des Analyten in der wässrigen Phase (Probe)

ν	Frequenz
Ω_d	Stoßquerschnitt
σ	Absorptionsquerschnitt
ρ	Dichte

Lebenslauf

Gudrun Walendzik geb. Bauer
Heinrich-Lersch-Weg 18
58675 Hemer

Persönliche Daten

geboren am	30.11.1962 in Iserlohn
Familienstand	verheiratet
Kinder	1 Sohn

Ausbildung

1969 - 1982	Grundschule und Gymnasium in Iserlohn Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
10/1982 - 10/1984	Studium der Chemie an der Universität Bielefeld, Abschluß: Vordiplom
10/1984 - 07/1988	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Universität Dortmund, Abschluß: Diplom

Berufliche Tätigkeiten

07/1987 - 07/1988	Studentische Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
08/1988 - 12/1988	Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
01/1989 - 06/1993	Tätigkeit als Diplomchemikerin im umweltanalytischen Laboratorium der Firma Kruse Chemie Analytik GmbH in Lennestadt, von 07/1991 an als stellvertretende Laborleiterin
09/1993 – 06/2002	Laborleiterin des zertifizierten Umweltlaboratoriums im Institut für Entsorgung und Umwelttechnik gGmbH (IFEU), einem An-Institut der Märkischen Fachhochschule Iserlohn
seit 7/2002	freie Mitarbeiterin des Institutes für Entsorgung und Umwelttechnik gGmbH (IFEU)