

**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

Key-Words:

Ionenmobilitätsspektrometrie, IMS; Headspace-Festphasenmikroextraktion, HS /
SPME, Wasseranalyse, Grundwasserkontamination

Zusammenfassung:

Bisher stehen für die Untersuchungen organischer Wasserkontaminationen hauptsächlich relativ teure und gerätetechnisch aufwendige Verfahren zur Verfügung. Daher besteht Bedarf an neuen, feldtauglichen Analysenmethoden 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 µg/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 % betrug. 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 $\mu\text{g/L}$ 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.