

Der Twister im Anwendertest: Umweltanalytik

PCB, PAK und Phenolen auf der Spur

Autoren

Prof. Dr.-Ing. Kerstin Thurow Institut für Mess- und Sensorsysteme e.V., Fr.-Barnewitz-Str. 4, 18119 Rostock

Andreas Koch Institut für Automatisierungstechnik, Universität Rostock, R.-Wagner-Str. 31, 18119 Rostock

Christian Wendler Institut für Automatisierungstechnik, Universität Rostock, R.-Wagner-Str. 31, 18119 Rostock

Hauptaufgabe kommerzieller, umweltanalytischer Laboratorien ist die Bestimmung umweltrelevanter Schadstoffe wie Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Phenole/Chlorphenole, deren Analyse bislang mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist. Bei herkömmlichen

Verfahren muss eine Vielzahl unterschiedlicher Schritte vollzogen werden, um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten. Der erste und wohl einer der wichtigsten Schritte in der analytischen Bestimmung liegt in der Durchführung geeigneter Probenvorbereitungsprozeduren, um die zu bestimmenden Substanzen von der Matrix abzutrennen und in eine verfälschungsfreie, messbare Form zu überführen. Bislang werden hierzu hauptsächlich klassische Fest-Flüssig-Extraktionen wie Ultraschall oder Soxhlett eingesetzt.

Die Bestimmung von PCB, PAK und Phenolen in Wasser ist nach DIN 38407-3 /1/ beziehungsweise EPA 625 /2/ genormt. Beide Verfahren sind aus heutiger Sicht mit gewissen Nachteilen verbunden, erfordern sie doch große Probenmengen zur Extraktion, eine anschließende Konzentrierung der Extrakte und in nicht unerheblichem Maße teilweise toxische organische Lösungsmittel; darüber hinaus sind sie zeit- und kostenintensiv. Gegenwärtige Entwicklungen in der Probenvor- und -aufarbeitung haben daher alternative Verfahren zum Ziel, die eine schnelle und kostengünstige Aufbereitung von Umweltproben möglich machen. In der Feststoffanalytik ist dies bereits durch die Etablierung der Thermodesorption gelungen; entsprechende Ent-

wicklungen im Bereich der Flüssigphasenanalytik standen noch aus.

Mit der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) beziehungsweise dem GERSTEL-Twister steht nun eine Methode zur Verfügung, die den Nachweis lipophiler Verbindungen aus wässrigen Medien ohne Einsatz organischer Extraktionsmittel ermöglicht; das Verfahren wurde bereits erfolgreich in der schnellen Qualitätskontrolle von Lebensmitteln eingesetzt [4][5].

Experimentelles

Für die Extraktion wurden jeweils 10 ml einer definierten PCB-, PAK- beziehungsweise Phenol-haltigen wässrigen Lösung in ein Headspacevial gefüllt. Nach Zugabe des Twisters wurde das Vial verschlossen und bei unterschiedlichen Temperaturen und Rührgeschwindigkeiten 30 bis 120 min lang extrahiert. Anschließend wurde der Twister entnommen, mit einem Tuch trocken getupft und in ein Thermodesorptionsröhrchen überführt.

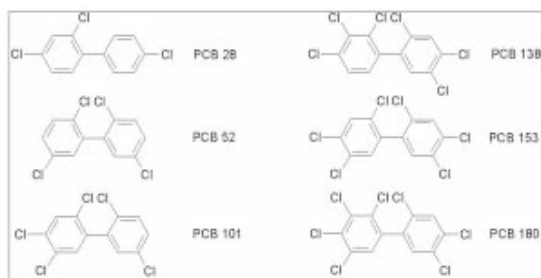
Der Twister wurden 10 min bei 300 °C im Splitlos-Modus mit einem GERSTEL-TDS 2 extrahiert. Die Cryofokussierung der desorbierten Substanzen erfolgte bei -100 °C in einem Kaltaufgabesystem KAS 4 der Firma GERSTEL. Zur Messung wurde eine GC/MS-Kombination Agilent Technologies 5973 verwendet. Das TDS-System ist an einen Agilent Technologies 6890 GC adaptiert, der direkt mit einem Agilent Technologies 5973 MSD gekoppelt ist. Bei allen Applikationen erfolgte die chromatographische Trennung stets auf einer Agilent Technologies 5-MS-Säule (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm).

Ergebnisse und Diskussion

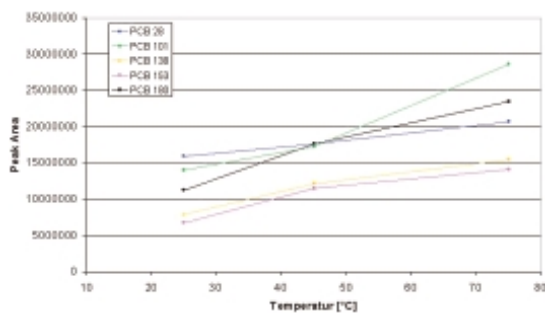
Untersucht wurden wässrige Standardlösungen von PCB (6 Substanzen), PAK (16 Substanzen) und Phenolen/Chlorphenolen (11 Substanzen) im Konzentrationsbereich von 100 bis 0,01 µg/l. Ziel war es, Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes der Stir Bar Sorptive Extraction für die Bestimmung umweltrelevanter Schadstoffe zu ermitteln. Dabei wurde vor allem der Einfluss von Extraktionszeit, Extraktionstemperatur und Rührgeschwindigkeit untersucht und die mit dem Twister ermittelten Ergebnisse mit denen klassischer Flüssigextraktionen verglichen.

Applikation 1: PCB in Wasser

Lösungen im Konzentrationsbereich von 100 bis 0,001 µg/l wurden bei Temperaturen von 25 °C bis

**Abbildung 1**

PCB nach Ballschmiter

**Abbildung 2**

Temperatureinfluss auf die Extraktion von PCB

gegenwärtige Entwicklungen in der Probenvor- und -aufarbeitung haben daher alternative Verfahren zum Ziel, die eine schnelle und kostengünstige Aufbereitung von Umweltproben möglich machen. In der Feststoffanalytik ist dies bereits durch die Etablierung der Thermodesorption gelungen; entsprechende Ent-

75 °C jeweils 30 bis 120 min extrahiert. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur den größten Einfluss auf die Extraktionseffizienz hat (vgl. Abbildung 2). Der Einfluss der Extraktionszeit ist wesentlich geringer; eine Erhöhung der Extraktionsdauer von 60 auf 120 min steigerte die Extraktionseffizienz lediglich um circa 15 %.

Bei einer Temperatur von 75 °C und einer Extraktionszeit von 60 min konnten alle zugegebenen PCB mit guten Peakformen eindeutig identifiziert werden. Entsprechend der DIN 38407-3 /1/ werden bei der Bestimmung von PCB in Wasser einheitlich Nachweisgrenzen zwischen 0,01 und 0,1 µg/l gefordert. Nach Extraktion mit dem Twister und Desorption mittels TDS konnten Konzentrationen bis zu 1 µg/l je PCB im normalen Scan-Modus nachgewiesen werden; die messtechnische Erfassung geringerer Konzentrationen bis zu 0,01 µg/l erfolgte im SIM-Modus bei den in Tabelle 1 angegebenen Ionen (vgl. Abbildung 3). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die nach DIN 38407-3 geforderten Detektionslimits erreicht werden. Darüber hinaus ist eine Verringerung der Ansprechschwelle um etwa eine Größenordnung möglich. Die erreichbaren Standardabweichungen für die Reproduzierbarkeiten lagen im Bereich der akzeptierten Detektionslimits bei 2-6 %.

Applikation 2: PAK in Wasser

Lösungen im Konzentrationsbereich von 100 bis 0,01 µg/l wurden bei Temperaturen zwischen 25 °C und 75 °C jeweils 30 bis 120 min extrahiert. Die Extraktionstemperatur hat auch hier einen entscheidenden Einfluss auf die Extraktion aus wässrigen Lösungen; im Unterschied zur Bestimmung von PCB ist sie jedoch stark substanzabhängig: Während eine Temperaturerhöhung von 25 °C auf 75 °C eine bessere Extraktion der hochsiedenden Verbindungen zur Folge hat (Benz(a)anthracen, Chrysen, Benz(b)fluoranthren, Benz(k)fluoranthren, Benz(a)pyren, Inden(1,2,3)pyren und Benz(g,h,i)perylen), zeigt sich für alle anderen PAK eine starke Abnahme der Extraktionseffizienz (vgl. Abbildung 4). Die Extraktionszeit beeinflusst das Messergebnis in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung von PCB. Die Bestimmungsgrenzen für PAK sind stark substanzabhängig und liegen zwischen 1,6 µg/l (Naphthalen) und 7,8 µg/l (Benz(a)anthracen). Mit der eingesetzten Bestimmungsmethode konnten alle PAK eindeutig nach-

gewiesen werden.

Die Bestimmung erfolgte bis zu Konzentrationen von 1 µg/l im Standard Scan-Modus; geringere Konzentrationen bis zu 0,01 µg/l sind im SIM-Modus durch Erfassen und Auswerten charakteristischer Ionenspuren möglich. Die von der EPA 625 /2/ geforderten Detektionslimits konnten somit um circa ein bis zwei Größenordnungen (substanzabhängig) verringert werden. Die erreichbaren Standardabweichungen für die Reproduzierbarkeiten lagen im Bereich der akzeptierten Detektionslimits bei 3-8%.

Applikation 3: Phenole in Wasser

Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften erfolgt die

klassische Extraktion der Phenole in der Regel im sauren Milieu. Lösungen im Konzentrationsbereich von 100 bis 0,1 µg/l (pH 2) wurden, wie für Applikation 1 und 2 beschrieben, extrahiert. Optimal erwiesen sich geringe Extraktionstemperaturen; eine Erhöhung der Temperatur führte substanzabhängig zu einer starken Verringerung der Extraktionsausbeuten.

Nach erfolgter Desorption wiesen die Chromatogramme hohe Konzentrationen an Siloxanen auf, was eine Anpassung bestehender chromatographischer Methoden erforderte, um Überlagerungen mit Substanzpeaks auszuschließen: Das stark saure Extraktionsmedium greift die aus Polydimethylsiloxan bestehende Sorptionsschicht des Twisters an und verschlechtert bei mehrfachem Einsatz dessen Reproduzierbarkeit. Die von der EPA 625 geforderten Detektionslimits für die Phenole/Chlorphenole liegen substanzabhängig zwischen 1,5 µg/l (Phenol) und 42 µg/l (2,4-Dinitrophenol); sie konnten mittels SBSE nach Thermodesorption im Scan-Modus erreicht werden.

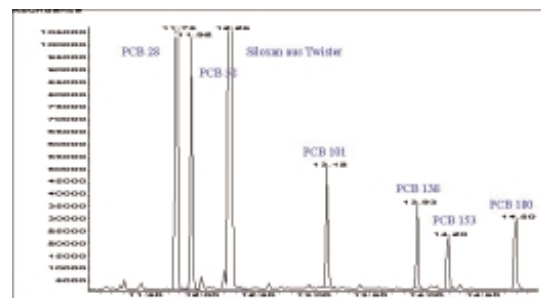


Abbildung 3

Chromatogramm PCB-Mischung 0,01 µg/l nach SBSE

| Substanz | Quantifizierung | Verifizierung | Verifizierung |
|----------|-----------------|---------------|---------------|
| | Ion | Ion 1 | Ion 2 |
| PCB 28 | 256 | 186 | 150 |
| PCB 52 | 292 | 255 | 220 |
| PCB 101 | 326 | 218 | 184 |
| PCB 138 | 360 | 290 | 218 |
| PCB 153 | 360 | 290 | 218 |
| PCB 180 | 394 | 359 | 324 |

Tabelle 1

SIM-Spuren der gemessenen PCB

Interview mit Prof. Thurow

Der Twister erfüllt die Erwartungen

Prof. Dr.-Ing. Kerstin Thurow wurde 1969 in Rostock geboren. Sie studierte Chemie an der Universität Rostock, promovierte 1994 in Metallorganischer Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München und habilitierte sich 1999 an der Ingenieurwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock. Am 1. Oktober 1999 wurde sie dort am Lehrstuhl für Laborautomation zur Professorin ernannt. Geschäftsführende Direktorin des Instituts für Mess- und Sensorsysteme e.V., Rostock, ist Frau Prof. Thurow seit 1998.



**Prof.
Dr.-Ing.
Kerstin
Thurow**

GERSTEL Aktuell: Frau Prof. Thurow, können sie twisten?

Prof. Thurow: Ich habe gesehen, wie man ihn tanzt, ich selber kann es nicht.

GERSTEL Aktuell: Dafür beherrschen Sie den Twister aus dem FF, oder?

Prof. Thurow: Als ich von GERSTEL gefragt wurde, ob ich ein neues Probenvorbereitungsverfahren für die Gaschromatographie testen wollte, das übliche Prozeduren überflüssig macht, habe ich natürlich ja gesagt. Schließlich wollen wir in der Laborroutine weg von langen und aufwendigen Schritten.

Um es kurz zu machen: Ich konnte Erfahrung im Einsatz des GERSTEL-Twisters bei der Analyse von PCB, PAK und Phenolen sammeln und glaube daher einschätzen zu können, was der Twister beziehungsweise die SBSE kann.

GERSTEL Aktuell: Hat der Twister, also die Stir Bar Sorptive Extraction, ihre Erwartungen erfüllt?

Prof. Thurow: Ja. Anders kann ich es nicht formulieren. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen herkömmlicher Verfahren. Mehr noch: Der Twister erspart uns den Einsatz von Lösungsmitteln, Zeit und Geld. Darüber hinaus sind die mit dem Twister erzielten Nachweisgrenzen mindestens um eine Größenordnung besser. Es gibt aber noch Forschungsbedarf.

GERSTEL Aktuell: Was meinen Sie damit?

Prof. Thurow: Sobald in einer stark sauren Lösung extrahiert wird, zeigen sich im Chromatogramm Siloxane. Das heißt, der Sorptionsmantel aus Polydimethylsiloxan wird durch Säure angegriffen. Den Substanzverlust sieht man im Chromatogramm, und man stellt bei mehrfachem Einsatz des selben Twisters eine schlechter werdende Reproduzierbarkeit fest.

GERSTEL Aktuell: Schränkt das den Einsatz des Twisters im Laborbetrieb ein?

Prof. Thurow: Solange in wässrigen Proben gearbeitet wird, mit Bestimmtheit nicht. In Säuren können Probleme auftreten. Wie gesagt, hier gibt es noch Forschungsbedarf.

GERSTEL Aktuell: Wie sehen Sie den Einsatz des Twisters generell?

Prof. Thurow: Die Kalibrierung sollte mit einem internen Standard erfolgen. Auf diese Weise erlangt man ausreichende und aussagekräftige Ergebnisse.

GERSTEL Aktuell: Und glauben Sie, dass der Twister in DIN-Verfahren etabliert wird?

Prof. Thurow: Ich bin keine Hellseherin. Ich kann nur auf die mir vorliegenden Ergebnisse zurückgreifen. Demnach kann ich sagen: Der Twister steht herkömmlichen Verfahren in nichts nach. Aus diesem Grund wird es sicher nur eine Frage der Zeit sein, bis DIN-Verfahren vom Twister profitieren. Zuvor jedoch muss er sich in der üblichen Laborroutine bewähren, woran ich aber keinen Zweifel habe.

Fortsetzung von Seite 5

Eine Verringerung der Ansprechschwellen um ein bis zwei Größenordnungen war durch Messung im SIM-Modus möglich. Die erreichbaren Standardabweichungen für die Reproduzierbarkeiten lagen im Bereich der akzeptierten Detektionslimits bei 3-7%.

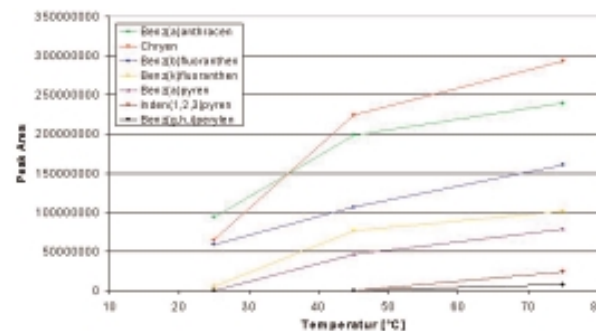


Abbildung 4

Temperatureinfluss auf die Extraktion ausgewählter PAK

Schlussfolgerungen

Im Falle umweltrelevanter Schadstoffe wie PCB, PAK und Chlorphenole stellt die Stir Bar Sorptive Extraction ein alternatives Verfahren zur klassischen Extraktion mit organischen Lösungsmitteln dar. Die Temperatur beeinflusst das Extraktionsergebnis in Abhängigkeit von der untersuchten Substanzklasse; es kann auch innerhalb einer Substanzklasse stark variieren. Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit wurde für alle drei Substanzklassen untersucht, wobei substanzunabhängig das Optimum bei 1000 Umdrehungen/min lag. Die erreichbaren Detektionslimits liegen in der Regel etwa eine Größenordnung unterhalb der von geltenden Standardnormen geforderten und akzeptierten Werte; die erhaltene Empfindlichkeit ist somit für die Bestimmung von PCB, PAK und Phenolen/Chlorphenolen mehr als ausreichend.

Der Einsatz größerer Mengen toxischer Lösungsmittel entfällt bei Einsatz der SBSE, ebenso die aufwendige Aufkonzentrierung der Probe. Der Verzicht zusätzlicher Probenvorbereitungsprozeduren reduziert darüber hinaus die Zahl möglicher Fehlerquellen. Weiterer Vorteil des Verfahrens: Die Probenvorbereitungszeit wird verringert, folglich sinken die Analysekosten.

Literatur

- [1] "Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F3)", DIN-Norm 38307-3 (1998)
- [2] Method for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Waste. Method 625: Base/Neutral and Acids, EPA (1998)
- [3] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. J. Cramers, *Microcolumn Separations* 11 (1999), 737
- [4] A. Hoffmann, R. Bremer, *Gerstel Aktuell* 24 (2000), 4
- [5] A. Hoffmann, W. R. Sponholz, F. David, P. Sandra, *Gerstel Aktuell* 25 (2000), 10