

**Stephanie Flitsch**

**Vergleichende Bestimmung flüchtiger  
Verbindungen aus Fahrzeuginnenräumen mittels  
SPME-GC/MS und Thermodesorption-GC/MS**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science

der Studienrichtung Master Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit MAGNA STEYR Fahrzeugtechnik AG & Co KG, Graz

Betreuer: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Erich Leitner

Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

Technische Universität Graz

Firmenbetreuer: Dipl.-Ing. Alexander Leitner

2011



Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Prof. Erich Leitner für die Betreuung dieser Arbeit und die Vermittlung der zahlreichen theoretischen und praktischen Kenntnisse, die ich mir in den letzten Monaten aneignen konnte.

Allen Mitarbeiterinnen der Arbeitsgruppe für Lebensmittelchemie und Humansensorik danke ich für die Hilfestellungen bei aufgetretenen kleineren und größeren Problemen und das freundliche Arbeitsklima.

Meinem Betreuer bei MAGNA STEYR Fahrzeugtechnik, DI Alexander Leitner, danke ich für seine Unterstützung und die vielen Anregungen und Ratschläge, die erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt auch Henrike Taubenschuß für die Anleitung und Hilfe bei den Thermodesorptionsmessungen. Bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Abteilungen QAW und EGE-U möchte ich mich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung, die Versorgung mit Kaffee und Nahrung, Computer- und Softwaresupport sowie den einen oder anderen Motivationsschub. Martin danke ich für alles.

## **Kurzfassung**

Die Innenräume neuer Fahrzeuge sind mit zahlreichen, zum Teil geruchsintensiven oder toxikologisch relevanten Verbindungen belastet. Seit vielen Jahren ist in der Automobilindustrie die Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC/MS) nach dem Standard VDA 278 als analytische Methode zur Bestimmung leicht- bis mittel-flüchtiger Verbindungen in Verwendung. Diese Methode weist jedoch zahlreiche Nachteile im Vergleich zu analytischen Methoden, die auf Solid Phase Microextraction (SPME) basieren, auf.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine SPME-GC/MS-Methode entwickelt, optimiert und validiert. Im Rahmen der Validierung konnte gezeigt werden, dass die entwickelte SPME-GC/MS-Methode alle Vorgaben der VDA 278 bezüglich der zu erreichenden Erfassungsgrenzen erfüllt. Drei unterschiedliche Polymergranulate wurden im Zuge der Implementierung als Realproben mit der SPME-GC/MS-Methode analysiert.

Die Analyse der Realproben mittels Thermodesorption-GC/MS nach VDA 278 führte aufgrund von Fehlfunktionen und Defekten des Thermodesorptionssystems zu nicht verwendbaren Ergebnissen. Der geplante Vergleich der SPME- und Thermodesorptionsergebnisse sowie das Ermitteln von Korrelationen zwischen den beiden Methoden konnten aus diesem Grund nicht durchgeführt werden.

Die Realproben wurden zusätzlich mittels SPME-Comprehensive-zweidimensionaler-GC-MS (SPME-GC x GC-MS) analysiert. Es konnte eine deutliche Steigerung der Auflösung und der Zahl der detektierten Verbindungen erreicht werden.

## **Abstract**

The interiors of new vehicles are contaminated by a high number of volatile compounds, parts of them being odorous or toxicologically relevant. Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TDS-GC/MS) according to VDA 278 has been used as an analytical method for the determination of very volatile to semi-volatile compounds within the automotive industry for years. However, this method shows a number of disadvantages compared to analytical methods using solid phase microextraction (SPME).

An SPME-GC/MS method was developed, optimized and validated. All limits of detection required by VDA 278 were reached with the developed SPME-GC/MS method. In the course of implementing the developed method it was applied to three different types of polymer pellets.

The samples were analyzed by thermal desorption-GC/MS. Due to malfunctions of the instrument the results of these measurements were not utilizable. The planned comparison of SPME and thermal desorption data as well as the determination of correlations could therefore not be accomplished.

In addition the samples were analyzed by SPME-comprehensive-two dimensional-GC/MS (SPME-GC x GC-MS). A major increase in resolution and in the number of detected compounds could be achieved.

## Inhalt

Abkürzungsverzeichnis.....	9
1. Einleitung .....	11
2. Theoretische Grundlagen.....	13
2.1 VOC.....	13
2.2 Lösungsmittelfreie Probenvorbereitungsmethoden .....	13
2.2.1 Statische Headspace-Analyse.....	13
2.2.2 Dynamische Headspace-Analyse und Purge-and-Trap-Analyse (P&T) .....	14
2.2.3 Thermodesorption .....	16
2.2.4 Solid Phase Microextraction (SPME).....	19
2.2.5 Solid Phase Dynamic Extraction (SPDE) .....	23
2.2.6 Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE).....	24
2.2.7 In-tube Extraction (ITEX) .....	26
2.2.8 Vergleich der lösungsmittelfreien Probenvorbereitungsmethoden.....	27
2.3 Gaschromatographie (GC).....	29
2.3.1 Grundlagen der GC.....	29
2.3.2 Aufbau eines GC.....	29
2.4 Detektoren für die GC .....	32
2.4.1 Massenspektrometer (MS) .....	33
2.4.2 Flammenionisationsdetektor (FID) .....	34
2.5 Mehrdimensionale Chromatographie.....	35
2.5.1 Eingesetzte Comprehensive-Methoden .....	37
2.5.2 Instrumenteller Aufbau von GC x GC .....	38
2.6 Untersuchte Probenmaterialien .....	43
3. Experimentelle Durchführung.....	44
3.1 Material.....	44
3.2 Optimierung der gaschromatographischen Trennung.....	46
3.3 Entwicklung einer SPME-Methode (VOC).....	47
3.3.1 Thermostatisierzeit .....	47
3.3.2 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Fasern, Expositionszeiten und -temperaturen.....	47
3.3.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur.....	47
3.4 Entwicklung einer SPME-Methode (Fog) .....	48
3.4.1 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Expositionszeiten und -temperaturen...	48
3.4.2 Einfluss der Thermostatisierzeit.....	48

---

3.4.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur.....	48
3.5 Methodvalidierung.....	49
3.5.1 Validierung der VOC-Methode.....	49
3.5.2 Validierung der Fog-Methode.....	50
3.6 Quantifizierung ausgewählter Verbindungen mittels Standardaddition.....	50
3.7 Analyse der Probenmaterialien mit der entwickelten SPME-Methode.....	50
3.8 Thermodesorptionsmessungen nach VDA 278.....	51
3.8.1 Kalibration.....	51
3.8.2 Analyse der Proben.....	51
3.9 Analyse der Probenmaterialien mittels GC x GC.....	52
4. Ergebnisse und Diskussion.....	53
4.1 Entwicklung einer SPME-Methode (VOC).....	53
4.1.1 Thermostatisierzeit.....	53
4.1.2 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Fasern, Expositionszeiten und -temperaturen.....	54
4.1.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur.....	59
4.2 Fog-Methode.....	62
4.2.1 Vorversuch zur Ermittlung geeigneter Expositionszeiten und -temperaturen.....	62
4.2.2 Thermostatisierzeit.....	64
4.2.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur.....	65
4.3 Zusammenfassung der optimierten Parameter.....	66
4.4 Ergebnisse der Validierung.....	67
4.4.1 Validierung der VOC-Methode.....	67
4.4.2 Validierung der Fog-Methode.....	71
4.4.3 Vergleich der Ergebnisse der Validierung mit den Anforderungen der VDA 278- Empfehlung.....	72
4.4 Quantifizierung ausgewählter Substanzen mittels Standardaddition.....	73
4.5 Analyse der Probenmaterialien mit der entwickelten SPME-Methode.....	73
4.5.1 Kalibration.....	73
4.5.2 Ergebnisse der VOC-Analyse.....	74
4.5.3 Ergebnisse der Fog-Analyse.....	81
4.6 Thermodesorptionsanalysen nach VDA 278.....	82
4.6.1 Kalibration.....	82
4.6.2 Aufgetretene Probleme.....	82
4.6.3 Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen.....	86

---

4.7 Vergleich der eingesetzten Methoden.....	88
4.8 Analyse der Proben mittels GC x GC .....	92
4.8.1 Unterschiedliche Darstellungsformen von GC x GC-Chromatogrammen.....	92
4.8.2 Ergebnisse der GC x GC-Messungen .....	94
5. Zusammenfassung und Ausblick .....	99
Abbildungsverzeichnis.....	101
Tabellenverzeichnis.....	104
Literaturverzeichnis.....	105



## Abkürzungsverzeichnis

<b>1D</b>	eindimensional
<b>2D</b>	zweidimensional
<b>ABS</b>	Acrylnitril-Butadien-Styrol
<b>AC</b>	Aktivkohle
<b>AED</b>	Atomemissionsdetektor
<b>amu</b>	Atomare Masseneinheit (atomic mass units)
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>BTEX</b>	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
<b>C</b>	Kohlenstoff (Carbon)
<b>CAR</b>	Carboxen™
<b>CMS</b>	Kohlenstoff-Molekularsieb (carbon molecular sieve)
<b>CW</b>	Carbowax
<b>DCHA</b>	Dicyclohexylamin
<b>DEHA</b>	Di-(2-ethylhexyl)-adipat
<b>DVB</b>	Divinylbenzol
<b>ECD</b>	Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector)
<b>EG</b>	Erfassungsgrenze
<b>EI</b>	Elektronenstoßionisation (electron impact)
<b>FID</b>	Flammenionisationsdetektor
<b>FPD</b>	Flammenphotometrischer Detektor
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>GC x GC</b>	Comprehensive-2D-Gaschromatographie
<b>GLC</b>	Gas-Flüssig-Chromatographie (gas-liquid chromatography)
<b>GSC</b>	Gas-Fest-Chromatographie (gas-solid chromatography)
<b>HS</b>	Dampfraum (headspace)
<b>HSSE</b>	headspace stir bar sorptive extraction
<b>IEC</b>	Ionenaustauschchromatographie (ion-exchange chromatography)
<b>ITEX</b>	in-tube extraction
<b>LC</b>	Flüssigchromatographie (liquid chromatography)
<b>LLE</b>	Flüssig-flüssig Extraktion (liquid-liquid extraction)
<b>LMCS</b>	longitudinal modulating cryogenic system
<b>m/z</b>	Masse-zu-Ladung
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>MSF</b>	Magna Steyr Fahrzeugtechnik
<b>MW</b>	molekulare Masse (molecular weight)
<b>NCD</b>	Stickstoff-Chemolumineszenzdetektor (nitrogen chemoluminescence detector)
<b>NG</b>	Nachweisgrenze
<b>NP</b>	Normalphase
<b>NPD</b>	Stickstoff-Phosphor-Detektor
<b>P&amp;T</b>	purge and trap

<b>PA</b>	Polyacrylat
<b>PC</b>	Polycarbonat
<b>PDMS</b>	Polydimethylsiloxan
<b>PEG</b>	Polyethylenglycol
<b>PID</b>	Photoionisationsdetektor
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>PTV</b>	programmed temperature vaporizer
<b>R<sup>2</sup></b>	Bestimmtheitsmaß
<b>RP</b>	Umkehrphase (reversed phase)
<b>rpm</b>	Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute)
<b>RSD</b>	relative Standardabweichung
<b>SBSE</b>	stir bar sorptive extraction
<b>SCD</b>	Schwefel-Chemolumineszenzdetektor
<b>SEC</b>	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography)
<b>SFC</b>	superkritische Flüssigchromatographie (supercritical fluid chromatography)
<b>SIM</b>	selected ion monitoring
<b>SPDE</b>	solid phase dynamic extraction
<b>SPE</b>	solid phase extraction
<b>SPME</b>	solid phase microextraction
<b>TCD</b>	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (thermal conductivity detector)
<b>TDS</b>	Thermodesorption
<b>TIC</b>	Totalionenstrom (total ion current)
<b>TOF</b>	Time-of-Flight
<b>VDA</b>	Verband der Automobilindustrie
<b>°C</b>	Grad Celsius
<b>μ</b>	mikro, 10 <sup>-6</sup>
<b>C<sub>0</sub></b>	Anfangskonzentration eines Analyten in der Probe
<b>C<sub>C</sub><sup>∞</sup></b>	Gleichgewichtskonzentration eines Analyten in der Beschichtung (coating)
<b>C<sub>S</sub><sup>∞</sup></b>	Gleichgewichtskonzentration eines Analyten in der Probe (sample)
<b>g</b>	Gramm
<b>K</b>	Kelvin
<b>K<sub>CS</sub></b>	Verteilungskoeffizient zwischen Beschichtung und Probe
<b>K<sub>HC</sub></b>	Verteilungskoeffizient zwischen Dampfraum und Beschichtung
<b>K<sub>O/W</sub></b>	Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser
<b>kPa</b>	Kilopascal
<b>L</b>	Liter
<b>m</b>	milli, 10 <sup>-3</sup>
<b>min</b>	Minute
<b>mol</b>	Mol
<b>n</b>	nano, 10 <sup>-9</sup>
<b>n</b>	Sorbierte Analytmenge
<b>R<sub>f</sub></b>	Responsefaktor
<b>V<sub>C</sub></b>	Volumen der Beschichtung
<b>V<sub>S</sub></b>	Volumen der Probe

## 1. Einleitung

Die Innenräume neuer Fahrzeuge sind mit zahlreichen, zum Teil geruchsintensiven oder toxikologisch relevanten Verbindungen belastet. Diese Substanzen stammen aus Kunststoffen, Schaumstoffen, Textilien und Verbundmaterialien sowie lösungsmittelhaltigen Klebstoffen und Lacken. Die emittierten flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compound, VOC) werden grob anhand ihrer Siedepunkte, ihrer photochemischen Reaktivität oder ihrer Herkunft in unterschiedliche Kategorien unterteilt, wobei zahlreiche unterschiedliche Definitionen vorhanden und die Grenzen zwischen den einzelnen Klassen fließend sind. Eine mögliche Einteilung ist im nächsten Kapitel dargestellt.

Durch höhere Temperaturen in Fahrzeuginnenräumen, hervorgerufen z.B. durch direkte Sonneneinstrahlung, werden zusätzlich zu den flüchtigen Verbindungen Substanzen emittiert, die anschließend an Fensterscheiben oder anderen kühlen Flächen wieder kondensieren und einen öligen Film hinterlassen. Dieses Phänomen wird als Fogging bezeichnet.

Das gesteigerte Konsumentenbewusstsein in Bezug auf den Geruch eines neuen Fahrzeugs sowie die gesundheitliche Unbedenklichkeit und die Möglichkeit der Einführung gesetzlicher Vorgaben geben Anlass zur Entwicklung von emissionsärmeren Materialien. Damit steigt auch die Nachfrage nach analytischen Methoden, die einen schnellen, einfachen und kostengünstigen Nachweis der emittierten Verbindungen ermöglichen.

Der Verband der Automobilindustrie (VDA) gibt mit der VDA 278-Empfehlung eine Vorschrift zur Bestimmung von VOCs und Fogging-Substanzen mittels Thermodesorption-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (TDS-GC/MS). Diese Methode wird bei Magna Steyr Fahrzeugtechnik (MSF) zur Messung dieser Substanzen eingesetzt. Mit der Solid Phase Microextraction (SPME) steht in der analytischen Chemie seit einigen Jahren eine neue, sehr einfache und vielversprechende Probenvorbereitungsmethode zur Verfügung, die in der Automobilindustrie allerdings noch keinen Einsatz gefunden hat.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher zunächst eine SPME-GC/MS-Methode entwickelt werden, die zur Bestimmung von VOCs und Fogging-Substanzen aus Fahrzeuginnenraumteilen geeignet ist. Dazu wurden unterschiedliche SPME-Parameter bei geeigneten GC-Bedingungen optimiert. Im Zuge der Validierung der entwickelten Methode sollte festgestellt werden, ob diese die Anforderungen der VDA 278-Empfehlung bezüglich der Empfind-

lichkeit erfüllt. Definierte Probenmaterialien wurden sowohl mit der entwickelten SPME-Methode als auch mittels Thermodesorption nach VDA 278 analysiert. Ein Vergleich der Ergebnisse sollte etwaige Korrelationen aufzeigen, anhand derer die Einführung der SPME in die Automobilindustrie vorangetrieben werden kann. Diese Vergleichswerte sind notwendig, da für die Analytik mit SPME-GC/MS noch keine Datenpools für die zu untersuchenden Materialien vorhanden sind. Die aus den Messungen mittels Thermodesorption-GC/MS gewonnenen Daten werden hingegen seit über zwei Jahrzehnten gesammelt. Dadurch sind Vergleiche zwischen einzelnen Materialien möglich. Zusätzlich kann eine schnelle Klassifizierung in Materialien, die bestimmte Emissionswerte überschreiten und nicht überschreiten, erfolgen. Das Ermitteln von Korrelationen zwischen SPME- und Thermodesorptions-GC/MS-Analysen kann die direkte Vergleichbarkeit der mittels SPME-GC/MS gewonnenen Ergebnisse mit den bestehenden Thermodesorptions-GC/MS-Datenpools ermöglichen.

Aufgrund des komplexen Emissionsprofils der untersuchten Probenmaterialien sollen diese zusätzlich mittels zweidimensionaler GC analysiert werden, um die Potentiale dieser Methode aufzuzeigen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 VOC

Es existieren zahlreiche unterschiedliche Definitionen von VOCs. Die Einteilung ist anhand von Siedepunkten oder Dampfdrücken, der Herkunft der Verbindungen oder deren photochemischer Reaktivität möglich. Tabelle 1 zeigt eine Einteilung anhand unterschiedlicher Siedepunkte. Die Bezeichnung VOC wird oft unspezifisch als Überbegriff für alle Kategorien verwendet.

Tabelle 1: Einteilung von VOCs anhand ihrer Siedepunkte [1]

Verwendete Bezeichnungen		Siedebereich
leichtflüchtig	very volatile organic compound (VVOC)	< 50-100°C
flüchtig	volatile organic compound (VOC)	(50-100)-(240-260)°C
mittelflüchtig	semi-volatile organic compound (SVOC)	(240-260)-(380-400)°C

### 2.2 Lösungsmittelfreie Probenvorbereitungsmethoden

Lösungsmittelfreie Probenvorbereitungsmethoden weisen einige erhebliche Vorteile gegenüber konventionellen Methoden auf. Der Verzicht auf Lösungsmittel, die in hoher Reinheit eingesetzt werden müssen, führt zu einer geringeren Umweltbelastung und Kostenersparnissen. Probenvorbereitungsschritte, die Lösungsmittlextraktionen beinhalten, sind meist zeitaufwendig und schlecht automatisierbar. Außerdem interferieren Lösungsmittel häufig mit leichtflüchtigen Analyten. In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über häufig eingesetzte sowie über relativ neue lösungsmittelfreie Probenvorbereitungsmethoden gegeben werden.

#### 2.2.1 Statische Headspace-Analyse

Bei der statischen Headspace-Analyse (Dampfraumanalyse) wird eine flüssige oder feste Probe in ein Probengefäß eingebracht und dieses verschlossen. Für flüchtige Analyten stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Probe und der Gasphase ein. Ein definiertes Volumen wird aus der Gasphase entnommen und in einen GC überführt. Um Analytverluste zwischen Probennahme und Analyse zu vermeiden, werden die Proben nach Möglichkeit in Gefäßen gelagert, die keinen Luftraum über der Probe aufweisen. In Abbildung 1 ist der Ablauf einer Headspace-Analyse schematisch dargestellt.

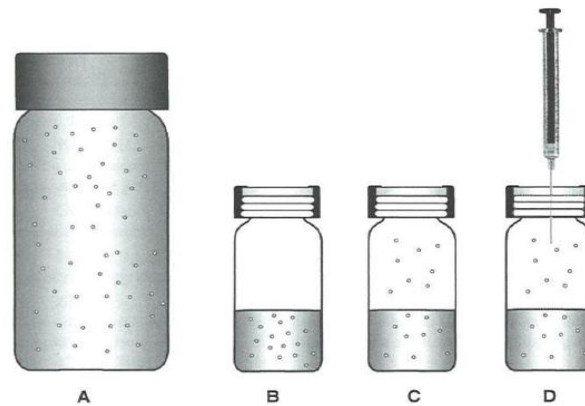


Abbildung 1: Ablauf der Headspace-Analyse [2]

Vorteile liegen in der einfachen Handhabung des Systems, Nachteile in dessen geringer Empfindlichkeit. Da keine Anreicherung der Analyten erfolgt, gelangt nur eine geringe Menge in den GC. Trotzdem gibt es einige weit verbreitete Anwendungsgebiete; die wichtigsten sind die Bestimmung von Alkohol in Blut und von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Trink- und Abwässern. [2]

### 2.2.2 Dynamische Headspace-Analyse und Purge-and-Trap-Analyse (P&T)

Bei der dynamischen Headspace-Analyse wird mittels eines Inertgasstroms, der über die Probe geführt wird, das Gleichgewicht zwischen Probe und Gasphase kontinuierlich gestört. Dadurch wird ein größerer Anteil an flüchtigen Verbindungen zum Übergang in die Gasphase gebracht und die Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu statischen Headspace-Methoden deutlich erhöht. Die Analyten werden an einer Kältefalle oder einem adsorbierenden Material gesammelt und anschließend in den GC überführt.

Eng verwandt dazu sind Purge-and-Trap-Methoden, bei denen die Probe mit einem Inertgas gespült wird (purge) und die flüchtigen Verbindungen an einer Kühlfalle oder einem adsorbierenden Material (trap) gesammelt werden. Auch in diesem Fall stellt sich das Gleichgewicht zwischen Probe und Dampfraum durch das ständige Entfernen der Analyten aus dem Dampfraum immer wieder neu ein und Nachweisempfindlichkeiten sind im Vergleich zu statischen Headspace-Methoden verbessert. Abbildung 2 zeigt den Aufbau einer Purge-and-Trap-Apparatur.

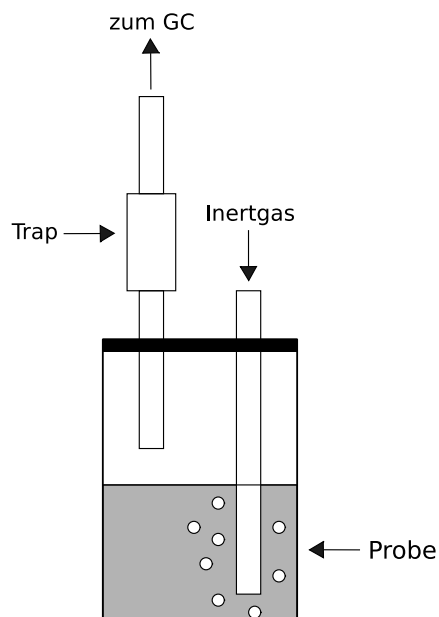


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Purge-and-Trap-Apparatur

Es sind zahlreiche unterschiedliche adsorbierende Materialien erhältlich, auf denen die Analyten gesammelt werden. Tenax<sup>®</sup>-Adsorbentien basieren auf einem 2,6-Diphenylenoxid-Polymer und weisen gute Adsorptionseigenschaften für unpolare flüchtige und mittelflüchtige Verbindungen auf. Am häufigsten wird Tenax<sup>®</sup> TA eingesetzt, das allerdings nur bis zu Desorptionstemperaturen von 230°C geeignet ist. Tenax<sup>®</sup> GR enthält zusätzlich einen Graphitanteil von 30%, wodurch es einerseits unempfindlicher gegenüber Wasser wird und andererseits bis zu etwa 350°C temperaturstabil ist. Carboxypack<sup>™</sup>, ein auf Ruß basierendes Material, weist ähnliche Adsorptionseigenschaften wie Tenax<sup>®</sup> auf, ist aber thermisch stabiler (bis etwa 400°C). Silicagel<sup>1</sup> wird verwendet, um leichtflüchtige und polare Verbindungen zu adsorbieren, ist aber stark hydrophil und kann daher große Mengen Wasser aufnehmen. Für die Adsorption von leichtflüchtigen Verbindungen stehen außerdem unterschiedliche Kohlenstoff-Molekularsiebe wie Carboxisieve<sup>™</sup>

<sup>1</sup> Silicagel wird auch als Kieselgel bezeichnet und besteht aus Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>). Das amorphe Material weist eine gummiartige oder feste Konsistenz auf. Aufgrund seiner großen Oberfläche eignet es sich als Adsorbens.

SIII und Carboxen<sup>TM2</sup> zur Verfügung. Carboxen<sup>TM</sup> wird häufig in Kombination mit anderen Materialien eingesetzt.

Die Adsorptionskapazität eines Adsorbens wird durch dessen Durchbruchskurve beschrieben. Die Konzentration des Analyten fällt innerhalb der sogenannten Adsorptionszone von der Eintrittskonzentration auf eine geringe Austrittskonzentration ab. Je langsamer dabei die Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbens und Analytstrom erfolgt, desto länger ist die Adsorptionszone. Diese bewegt sich mit dem andauernden Analytstrom in Richtung Ende des Adsorbens. Hat sie dieses erreicht, steigt die Analytkonzentration ab der Durchbruchzeit  $t_D$  auf der Austrittsseite stark an und erreicht schlussendlich den Wert der Eintrittskonzentration. Die Zeit bis zur vollständigen Sättigung des Adsorbens wird als Sättigungszeit  $t_S$  bezeichnet. In Abbildung 3 ist der theoretische Verlauf einer Durchbruchskurve dargestellt. [2,3,4,5]

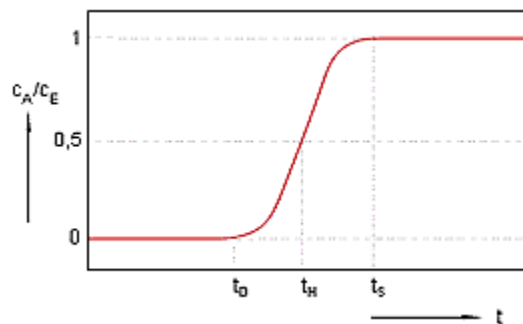


Abbildung 3: Durchbruchskurve. Das Verhältnis der Austritts- zur Eintrittskonzentration eines Analyten in Abhängigkeit der Zeit. Ab  $t_D$  steigt die Analytkonzentration am Ausgang an, bei  $t_S$  ist die Sättigung des Adsorbens erreicht. [4]

### 2.2.3 Thermodesorption

Die Thermodesorption ist eine Probenaufgabetechnik für die GC zur Bestimmung von organischen Verbindungen in geringen Konzentrationen aus gasförmigen und festen Proben.

<sup>2</sup> Carboxen<sup>TM</sup> ist ein Kohlenstoff-Molekularsieb, das durchgängige Poren aufweist und gute Adsorptions- und Desorptionseigenschaften, besonders für leichtflüchtige Verbindungen, hat.



### 2.2.3.1 Funktionsweise der Thermodesorption

Für die Analyse von gasförmigen Proben werden die zu messenden Verbindungen zunächst auf einem Adsorbens gesammelt. Dazu wird über Adsorptionsröhrchen, die z.B. mit Tenax® oder einem anderen geeigneten Adsorbens gefüllt sind, ein vorgegebenes Probevolumen gesaugt. Bei der Anwendung von Prüfkammervorgängen wird unter festgelegten Bedingungen ein Teil des Kammervolumens entnommen und ebenfalls über Adsorptionsröhrchen gesaugt. Feststoffe können direkt untersucht werden und werden einfach in ein leeres Proberöhrchen gefüllt. Die Röhrchen werden mit Septen gasdicht verschlossen und sind ohne weitere Probenvorbereitung zur Durchführung der GC-Analyse geeignet. Bei der Analyse wird die Probe im Thermodesorber definiert aufgeheizt. Dabei werden flüchtige Verbindungen emittiert und anschließend in einer Kühlfalle kryofokussiert. Die Kryofokussierung ist notwendig, da nur auf diese Weise eine Verbreiterung der Peaks aufgrund der langen Aufheizzeit und des ständigen Inertgasflusses verhindert werden kann. Anschließend wird die Kühlfalle rapide aufgeheizt und die Analyten auf die GC-Säule desorbiert. In Abbildung 4 ist der Aufbau einer Thermodesorptionseinheit schematisch dargestellt.

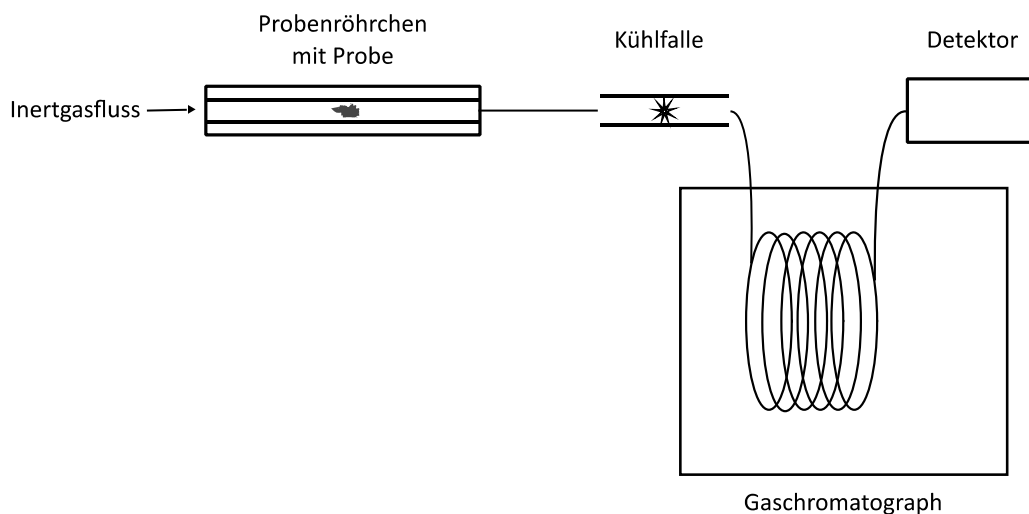


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Thermodesorptionsanalyse

Im Gegensatz zu Methoden, die einen Lösungsmittlextraktionsschritt beinhalten, ergeben sich Vorteile durch einfache Handhabung und geringen Aufwand für die Probenvorbereitung. Damit gehen Zeit- und Kostenersparnisse einher. Durch den Verzicht auf Lösungsmittel ist das Risiko für Kontaminationen geringer und die Umweltverträglichkeit der Methode größer. Auch das im Idealfall geschlossene System, in dem sich die Probe nach dem Einbrin-

gen in das Proberöhrchen befindet, verringert das Risiko von Substanzverlusten oder Verunreinigungen.

Charakteristisch für die Methode ist, dass sämtliche Verbindungen, die bei den gewählten Bedingungen in die Gasphase übergehen, auch in das System gelangen. Dies ist hinsichtlich der Nachweisstärke der Methode ein Vorteil, führt aber besonders bei stark belasteten Proben zu Carry-over Effekten, einer Verschmutzung des Systems und erhöhtem Wartungsbedarf. Probenmaterialien, die einen hohen Wassergehalt aufweisen, wie zum Beispiel Leder oder Naturfasern, können ohne vorhergehende Trocknung zu einem Zufrieren der Kühlfalle führen. [6,7,8,9]

### **2.2.3.2 Thermodesorption in der Automobilindustrie**

Der Verband der Automobilindustrie (VDA) gibt mit der VDA 278-Empfehlung eine Vorschrift für die „Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkzeugen“. Dabei werden Emissionen aus nichtmetallischen Materialien, die in Kraftfahrzeuginnenräumen zum Einsatz kommen mittels Thermodesorption-GC/MS analysiert. Bei diesen Materialien handelt es sich unter anderem um Textilien, Teppichböden, Klebstoffe, Dichtmassen, Schaumstoffe, Leder, Kunststoffe, Folien, Lacke oder Verbundmaterialien.

Die emittierten Substanzen werden in zwei semiquantitativen Summenwerten zusammengefasst. Der VOC-Wert nach VDA 278 gibt die Summe von Substanzen bis zum Siedebereich von n-Eicosan (C20) als Toluoläquivalent an, der Fog-Wert die Summe von Substanzen im Siedebereich von n-Hexadecan (C16) bis n-Dotriacontan (C32) als Hexadecanäquivalent. Letztere Komponenten können bei Raumtemperatur kondensieren und sind für den unerwünschten Foggingbeschlag an der Innenseite von Fahrzeugscheiben verantwortlich.

Die Kalibrierung erfolgt durch Vermessung von definierten Konzentrationen der Kalibrationssubstanzen Toluol und n-Hexadecan. Die erhaltenen Peakflächen dienen als Bezugswert für die Quantifizierung der Analyten. Dazu wird jeweils die Gesamtfläche aller Substanzpeaks ermittelt, wobei Peaks mit einem Signal-Rausch-Verhältnis<sup>3</sup>, das kleiner als fünf ist, vernachlässigt werden. Die Angabe der Konzentration erfolgt in µg Toluol- bzw. n-Hexadecanäquivalenten pro g Probeneinwaage.

---

<sup>3</sup> Das Detektorsignal ist durch ein Rauschen verfälscht, das in der Regel unabhängig von der Signalgröße ist. Bei kleinen Signalen nimmt der relative Fehler der Messungen daher zu.

Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgt über den Abgleich der erhaltenen Massenspektren mit den Spektren einer Datenbank. Wenn damit keine Identifikation möglich ist, wird diese über die Retentionsindices der Substanzen durchgeführt. Es werden nur Peaks identifiziert, deren Äquivalentkonzentration größer als  $1 \mu\text{g/g}$  ist. [9,10]

## 2.2.4 Solid Phase Microextraction (SPME)

### 2.2.4.1 Grundlagen der SPME

Die SPME ist eine Methode zur Probenahme und Analytanreicherung, die zu Beginn der 1990er Jahre von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janusz Pawliszyn entwickelt wurde. Dabei werden Analyten entweder direkt aus einer Probe oder aus der Gasphase darüber (Headspace) auf einer mit einem dünnen Polymerfilm beschichteten Faser angereichert. Anschließend werden die angereicherten Moleküle durch Thermodesorption im GC-Injektor von der Faser desorbiert.

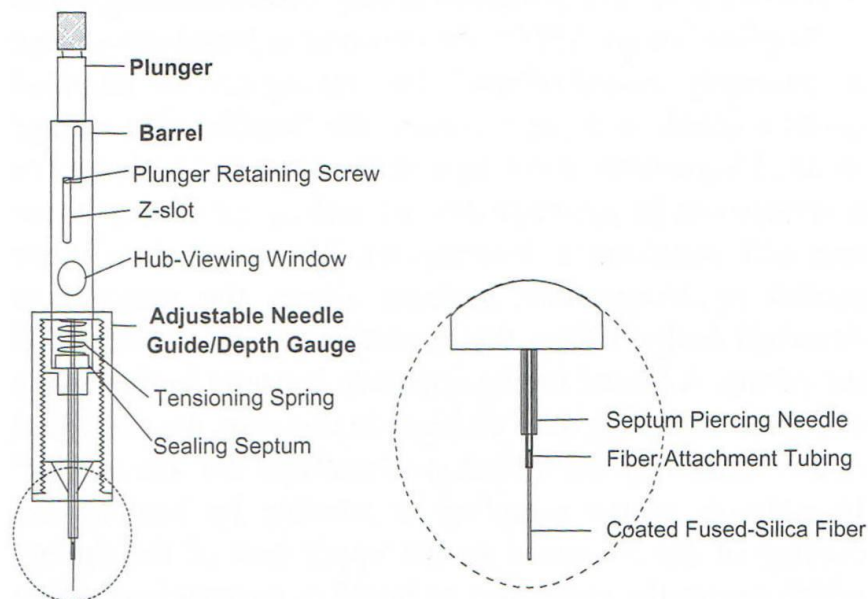


Abbildung 5: Skizze der ersten kommerziell erhältlichen SPME-Vorrichtung [2]

Die SPME-Vorrichtung ist ähnlich einer gewöhnlichen Spritze konstruiert. In der Kanüle befindet sich die beschichtete Faser, die durch Betätigung des Kolbens aus der Kanüle geschoben und wieder eingezogen werden kann. Die Probennahme erfolgt bei ausgefahrener Faser. Die Lagerung in der Kanüle bietet bei Nichtgebrauch der Faser einerseits Schutz vor mechanischen Beschädigungen und ermöglicht andererseits längere Zeiträume zwi-

schen Anreicherung und Desorption ohne Analytverlust. Dies ist vor allem bei sogenannten Portable Field Samplern bei der Probennahme in laborfernen Orten von Bedeutung.

Zur Probennahme wird das Septum des Probengefäßes mit der Nadel durchstoßen. Die beschichtete Faser wird entweder direkt in die flüssige Phase eingetaucht (Immersion-Sampling) oder in der Gasphase über der Probe positioniert (Headspace-Sampling). Die Analyten verteilen sich zwischen der flüssigen Phase und der Faser. Wird in der Gasphase sorbiert, stellt sich das Gleichgewicht zwischen Probe, Gasphase und Faser ein. Im Gegensatz zu anderen Probenvorbereitungsmethoden wie z.B. Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction, SPE) und Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) bietet die SPME keine quantitative Wiederfindung der Analyten, da sich nur ein Teil der Komponenten an der Faserbeschichtung anreichert. Ist das Gleichgewicht erreicht, steht die sorbierte Analytmenge in direktem Zusammenhang mit der Konzentration in der Probe. Dies wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$C_0 V_S = C_C^\infty V_C + C_S^\infty V_S \quad (1)$$

$C_0$  ist die Anfangskonzentration des Analyten in der Probe,  $V_C$  und  $V_S$  entsprechen den Volumina der Beschichtung (coating) und der Probe (sample),  $C_C^\infty$  und  $C_S^\infty$  der Gleichgewichtskonzentration in Beschichtung und Probe.

Der Verteilungskoeffizient zwischen Beschichtung und Probe  $K_{CS}$  wird durch die folgende Gleichung beschrieben.

$$K_{CS} = \frac{C_C^\infty V_C}{C_S^\infty V_S} \quad (2)$$

Die Masse bzw. die Stoffmenge an sorbiertem Analyt  $n$  kann durch Kombinieren der beiden Gleichungen ermittelt werden:

$$n = C_C^\infty V_C = \frac{K_{CS} V_C V_S C_0}{K_{CS} V_C + V_S} \quad (3)$$

Das Volumen  $V_C$  kommerziell erhältlicher Fasern beträgt nur rund 0.5  $\mu\text{L}$  und ist damit in den meisten Fällen erheblich kleiner als das Probenvolumen  $V_S$ . Die obenstehende Gleichung kann daher vereinfacht werden:

$$n = K_{CS}V_C C_0 \quad (4)$$

Diese Gleichung zeigt, dass eine direkte Proportionalität zwischen der sorbierten Analytmenge und den Parametern  $K_{CS}$ ,  $V_C$  und  $C_0$  besteht. Da bei der Analyse im Normalfall nicht bis zur Einstellung des Gleichgewichts gewartet wird, müssen experimentelle Bedingungen wie Temperatur und Expositionszeit unbedingt konstant gehalten werden um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Gleichung (3) kann für Dreiphasensysteme um den Verteilungskoeffizient  $K_{HC}$  zwischen Beschichtung und Dampfraum (Headspace) erweitert werden. Dieser Gleichung zufolge ist die Menge an sorbiertem Analyt im Gleichgewichtszustand unabhängig davon, ob die Faser in die flüssige Probe taucht oder sich im Gasraum befindet, sobald Gleichgewichtsbedingungen herrschen und die Volumina konstant sind.

$$n = C_C^\infty V_C = \frac{K_{CS}V_C V_S C_0}{K_{CS}V_C + K_{HC}V_H + V_S} \quad (5)$$

Infolge der Sorption werden die Analyten durch Gleichgewichtsverschiebung stetig dazu getrieben, aus der Probe in die Gasphase und anschließend in die Faser überzugehen. Auf diese Weise findet eine Anreicherung statt.

#### 2.2.4.2 Faserbeschichtungen

Die Wahl der Faserbeschichtung hat einen großen Einfluss auf die Sorption der Analyten. Verwendet werden verschiedene Polymere, in abnehmender Polarität: Polyacrylat (PA), Polyethylenglycol (PEG) (Handelsname Carbowax [CW]), Polydivinylbenzol (DVB), Carboxen™ (CAR) und Polydimethylsiloxan (PDMS). Kommerzielle Fasern werden mit unterschiedlichen Beschichtungen, Kombinationen dieser Beschichtungen, unterschiedlichen Schichtdicken und Faserlängen angeboten. Grundsätzlich werden polare Analyten besser auf polaren Beschichtungen und unpolare Analyten besser auf unpolaren Beschichtungen sorbiert.

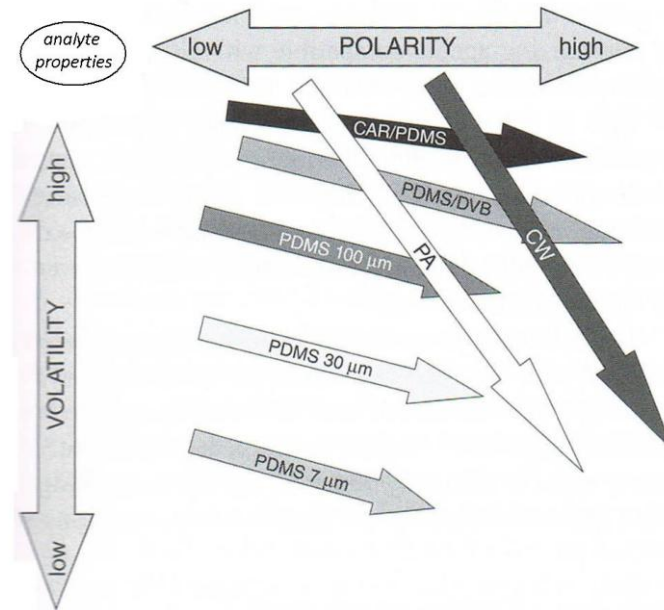


Abbildung 6: Anwendungsbereiche unterschiedlicher Faserbeschichtungen [2]

Physikalisch wird eine Beschichtung mit nur einem Polymer als Flüssigkeit betrachtet, während eine Kombination mehrerer Materialien einen Festkörper darstellt. Im ersten Fall sind die Diffusionskoeffizienten der Analyten groß genug, um in die Beschichtung einzudringen. Das vollständige Volumen des Polymers wird genutzt und die Analyten werden absorbiert. Im Gegensatz dazu sind die Diffusionskoeffizienten bei Polymerkombinationen erheblich niedriger. Die Extraktion erfolgt hier durch Adsorption an der Oberfläche. Mit diesen festen Beschichtungen können kürzere Extraktionszeiten erreicht werden. Bei längeren Expositionszeiten kann es allerdings zu einer Verdrängung von Analyten mit kleineren Verteilungskoeffizienten durch solche mit größeren  $K_{CS}$  kommen und Sättigungseffekte können sich negativ auf die Linearität auswirken. Da die Wahl der Faserbeschichtung die Analytsorption wesentlich beeinflusst, ist sie eine zusätzliche Möglichkeit um spezifische Analyten von besonderem Interesse selektiv zu erfassen.

#### 2.2.4.3 Extraktionstemperatur

Die Temperatur, bei der die Faser der Probe ausgesetzt wird, übt besonders bei Headspace-Sampling einen erheblichen Einfluss auf die Sorption der Analyten aus. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem verstärkten Übergang von Analyten aus der Probe in den Dampfraum und zu einem Anstieg der Diffusionskoeffizienten. Beide Faktoren führen zu einer schnelleren Überführung der Analyten von der Probe zur Faser und somit zu einer

Beschleunigung der Extraktion. Andererseits sinkt der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur, wodurch die Empfindlichkeit der Methode abnimmt.

#### **2.2.2.4 Vor- und Nachteile der SPME**

Durch den Verzicht auf Lösungsmittel (und auf zeitaufwendige Lösungsmittlextraktion) handelt es sich um eine umweltverträgliche, kosten- und zeitsparende Technik. Zur Anreicherung sind gasförmige, flüssige und feste Probenmatrizes geeignet. Es ist außerdem möglich, die Faser direkt vor Ort der Probe auszusetzen, wodurch die SPME Probenahme, Extraktion, Anreicherung und Probenaufgabetechnik kombiniert.

Große Vorteile der Methode liegen in ihrer Einfachheit. Nach erfolgter Optimierung aller Parameter können Analysen mit wenig oder keiner Probenvorbereitung und automatisiert durchgeführt werden. Da die Desorption der Analyten direkt im Injektor des GC erfolgt, sind keine zusätzlichen Gerätschaften notwendig. Durch die geringe Analytmenge, die an der Faser sorbiert wird und anschließend in den GC eingebracht wird, ist die Gefahr einer Überladung der Säule oder Verschmutzung des Systems stark reduziert.

Nachteile liegen in der geringen Kapazität, die auf die geringe Faseroberfläche bzw. das geringe Faservolumen zurückzuführen ist. Weiters kann es bei Fasertypen, die einen adsorptiven Mechanismus aufweisen, zu Sättigungs- und Verdrängungseffekten kommen. Besonders bei Anreicherungen durch Eintauchen der Faser in eine flüssige Probe (direct immersion) ist die Lebensdauer der Faser durch die mechanische Belastung stark verkürzt. Bei der Probennahme im Headspace sind dagegen im Normalfall einige hundert Analysen möglich, bevor die Faser gewechselt werden muss. [2,8,11,12,13,14]

#### **2.2.5 Solid Phase Dynamic Extraction (SPDE)**

Die SPDE basiert auf dem gleichen Grundprinzip wie die SPME, der Anreicherung von Analyten an einer dünnen ad- oder absorbierenden Schicht. Im Unterschied zur SPME ist die Beschichtung hier allerdings an der Innenwand einer Spritzennadel aufgebracht. Durch wiederholtes Pumpen findet eine Anreicherung der Analyten aus einer flüssigen Probe oder aus dem Headspace statt. Anschließend wird ein definiertes Stickstoffvolumen aufgezogen. Die Desorption erfolgt durch Drücken des Kolbens und den dadurch entstehenden Stickstoffstrom im heißen GC-Injektor. Der Ablauf eines solchen Extraktionszyklus ist in Abbildung 7 dargestellt.

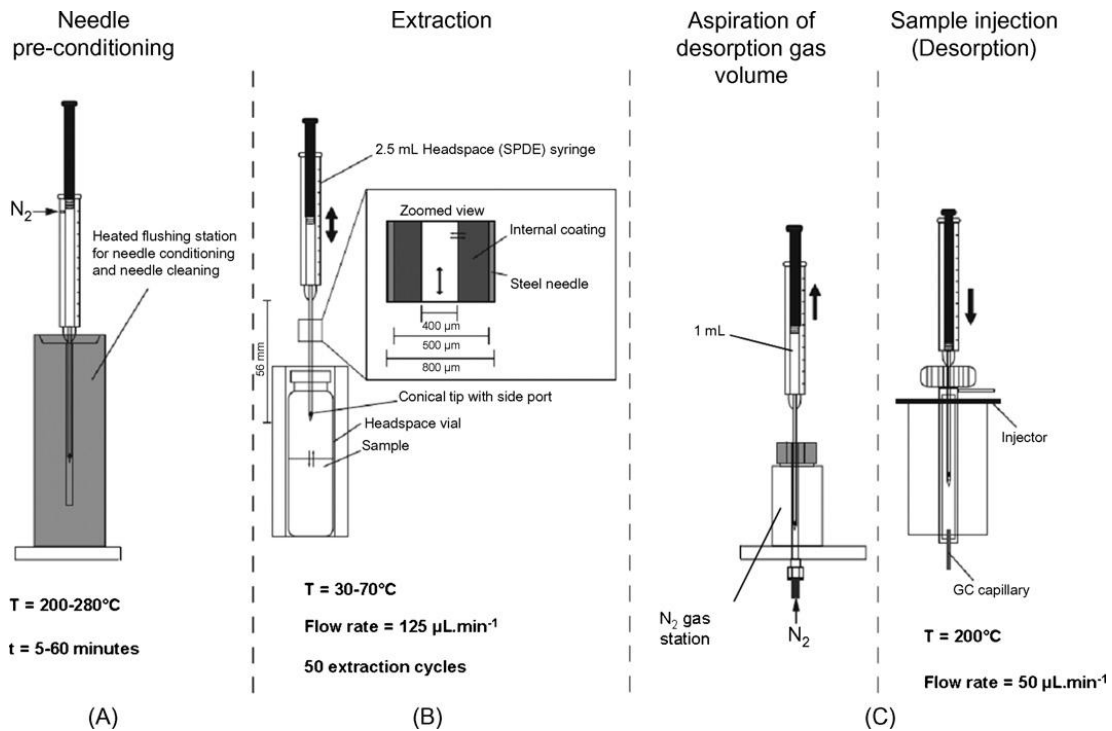


Abbildung 7: Schematische Darstellung der SPDE. A: Konditionierung der Nadel B: Extraktion C: Desorption [15]

Die Dicke der Beschichtung beträgt bei einer Länge von 5.6 bis 8 cm etwa  $7-50\ \mu\text{m}$ . Im Vergleich zu einer  $100\ \mu\text{m}$  PDMS SPME-Faser liegt so ein bis zu sechs Mal größeres Extraktionsvolumen vor. Es sind Nadeln mit unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien wie z.B. PDMS, Carbowax, CT 5 (5% Polydiphenyl, 95% PDMS) oder 1701 (14% Cyanopropyl, 86% PDMS) erhältlich. Variable Parameter sind zusätzlich zur Temperatur das Probenvolumen und der Volumenstrom, mit dem dieses Volumen durch die Nadel gepumpt wird, sowie die Anzahl der Kolbenhübe. Im Vergleich zur SPME liegen die Vorteile dieser Methode im größeren Beschichtungsvolumen und in der erhöhten mechanischen Stabilität. [15]

### 2.2.6 Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

Die SBSE basiert auf einem Magnetrührstab, der mit einem absorbierenden Polymer ummantelt ist. Das einzige im Moment kommerziell erhältliche Beschichtungsmaterial ist PDMS (Handelsname Twister®). Dieser Magnetrührstab wird in eine wässrige Probe eingebracht und die Analyten werden von der Beschichtung absorbiert. Anschließend wird der Magnetrührstab getrocknet und die Analyten werden durch Thermodesorption direkt in einen GC überführt oder mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels rückextrahiert.



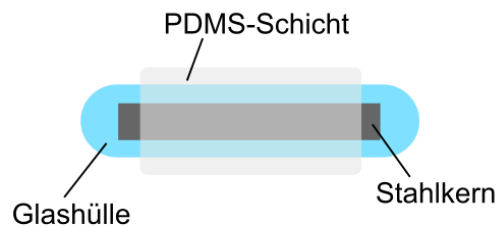
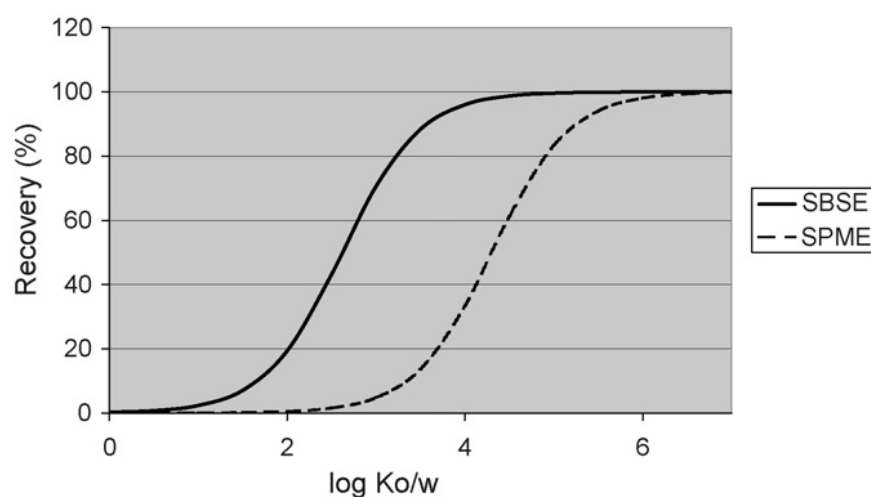


Abbildung 8: Beschichteter Magnetrührstab [16]

Das Grundprinzip ist also dasselbe wie bei der SPME; durch die Größe des Rührstabes ist allerdings wesentlich mehr absorbierendes Material vorhanden. Das Volumen der Beschichtung einer 100  $\mu\text{m}$  PDMS SPME-Faser beträgt etwa 0.5  $\mu\text{L}$ , das eines SBSE-Magnetrührstabes ist 50-250 Mal größer. Dadurch können größere Analytmengen extrahiert werden, was zu einer Steigerung der Empfindlichkeit führt. Wie in Abschnitt 2.2.4.1 beschrieben, hängt die absorbierte Analytmenge vom Verhältnis von Proben- zu PDMS-Volumen sowie vom Verteilungskoeffizienten zwischen Beschichtung und Probe ab. Für PDMS als Beschichtungsmaterial ähnelt dieser Verteilungskoeffizient dem zwischen Octanol und Wasser ( $K_{O/W}$ ), er ist also abhängig von der Polarität der Analyten. In Abbildung 9 ist die theoretische Wiederfindung von Analyten in Abhängigkeit ihres  $K_{O/W}$  für SBSE und SPME dargestellt. Durch das größere Volumen der Beschichtung ist die Kurve für SBSE hin zu niedrigeren  $K_{O/W}$ -Werten verschoben. Quantitative Extraktion kann also für polarere Verbindungen mit SBSE besser als mit SPME erreicht werden.

Abbildung 9: Abhängigkeit der theoretischen Wiederfindung von Analyten von deren  $K_{O/W}$  [17]

Um nicht nur auf flüssige Proben beschränkt zu sein und um flüchtige Analyten im Dampf-  
raum über der Probe besser zu erfassen, kann der beschichtete Magnetrührstab auch im  
Headspace eingesetzt werden (Headspace Stir Bar Sorptive Extraction, HSSE). Dafür sind  
spezielle Halterungen erhältlich. [2,17]

### **2.2.7 In-tube Extraction (ITEX)**

ITEX ist eine Extraktionsmethode, bei der die Analyten an einem Sorbens, das sich im  
Inneren einer spritzenähnlichen Vorrichtung befindet, angereichert werden. Der untere Teil  
der Vorrichtung besteht aus einer herkömmlichen Kanüle; im oberen, breiteren Teil befin-  
det sich das sorbierende Material. Durch mehrmaliges Pumpen mit dem Kolben der Spritze  
wird der Dampfraum über der zu analysierenden Probe über das Sorbens geleitet und die  
Anreicherung findet statt. Durch eine erhöhte Anzahl von Hüben kann eine Steigerung der  
Empfindlichkeit erreicht werden. Die Desorption der Analyten in den GC erfolgt durch ein  
Heizelement, das außen am oberen Teil der ITEX-Vorrichtung angebracht ist. Nach der  
Desorption wird das Sorbens im erhitzten Zustand mit Stickstoff gespült. Der Ablauf eines  
solchen Zyklus ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

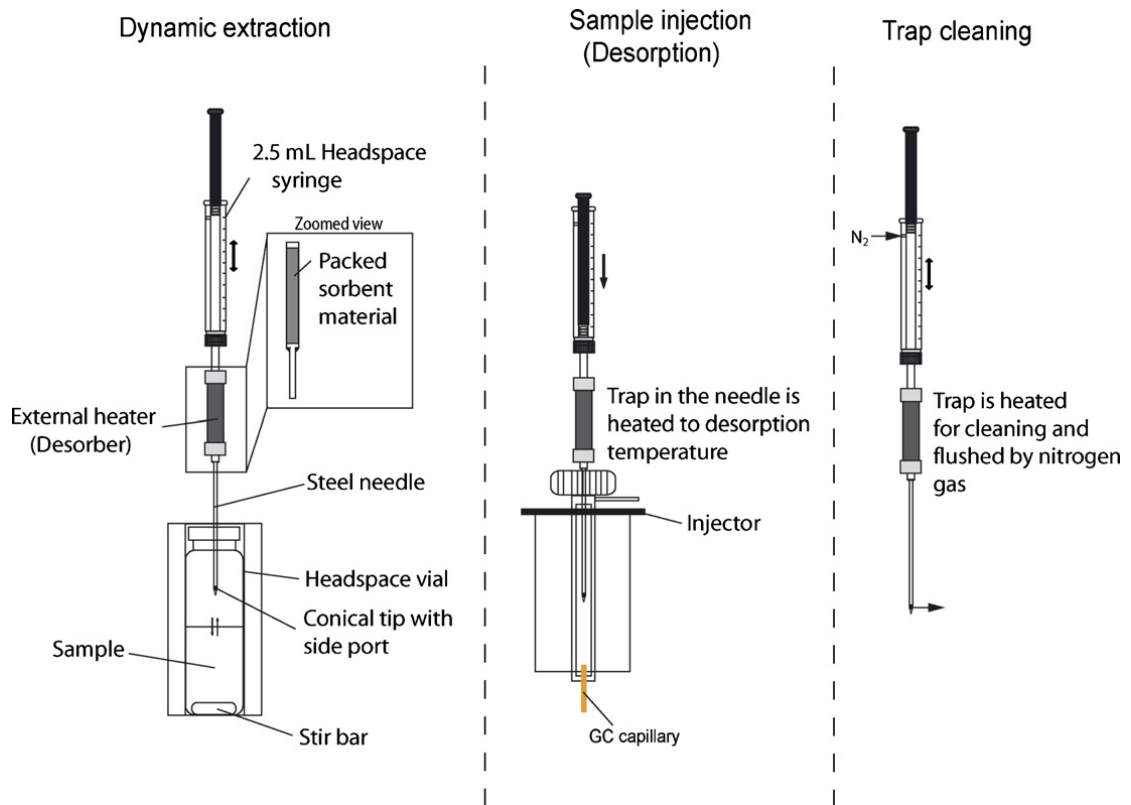


Abbildung 10: Schematische Darstellung der ITEX [18]

Das in den meisten Anwendungen eingesetzte Sorbensmaterial ist das für flüchtige und mittelflüchtige Analyten geeignete Tenax® TA. Für leichtflüchtige Verbindungen kann Carboxen™ verwendet werden. Besteht die Gefahr, dass Analyten durch Wasser gestört werden, eignet sich das hydrophobe Carbopack™. [18,19,20]

### 2.2.8 Vergleich der lösungsmittelfreien Probenvorbereitungsmethoden

Da für die in dieser Arbeit untersuchten Probenmatrizes keine entsprechende Literatur vorhanden ist, wurde für einen Vergleich der Probenvorbereitungsmethoden die Bestimmung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) in Wasser herangezogen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über gefundene Nachweisgrenzen und Möglichkeiten zur Automatisierung der Methode, sowie den Zeitbedarf für die Anreicherung.

Tabelle 2: Nachweisgrenzen für BTEX in Wasser in ng/L, Automatisierbarkeit und Zeitbedarf für die Anreicherung für unterschiedliche Probenvorbereitungsmethoden.

Methode	Static HS [21]	P&T [22]	SPME [23]	SPDE [24]	ITEX [18]	SBSE [25]
Extraktionsphase	-	Tenax®/Siligel/CMS <sup>4</sup>	PDMS/DVB	PDMS/AC <sup>5</sup>	Tenax® TA	PDMS
Detektion	PID-FID	MS (SIM)	FID	MS	MS	MS (SIM)
Automatisierbar	ja	ja	ja	ja	ja	nein
t <sub>Anreicherung</sub> / min	10	30	10	20	15	30-60
Benzol	220	6	70	19	36	
Toluol	7480	13	20	24	35	0.01-0.1
Ethylbenzol	330	23	20	18	28	
m/p-Xylol	310	6	20	30	29	

Ein direkter Vergleich der angegebenen Nachweisgrenzen ist nur bedingt möglich, da auch unterschiedliche Methoden der Detektion, unterschiedliche Phasen zur Anreicherung und unterschiedliche Methoden zur Ermittlung der Nachweisgrenzen verwendet wurden.

Die statische Headspace-Analyse ist eine sehr einfache Probenvorbereitungsmethode, die aber aufgrund der fehlenden Anreicherung deutlich höhere Nachweisgrenzen als die anderen hier angeführten Methoden aufweist. Die für P&T, SPME, SPDE und ITEX gefundenen Nachweisgrenzen bewegen sich in der selben Größenordnung, wobei die Detektion für die P&T-Messung mit einer SIM-Methode erfolgt, was die Nachweisgrenze im Vergleich zu einer Scan-Methode erheblich verbessert. Das größere Extraktionsvolumen der SPDE im Vergleich zur SPME führte in diesem Fall nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Nachweisgrenzen. Für die SBSE-Methode werden deutlich niedrigere Nachweisgrenzen angeführt, allerdings ist hier auch die Detektion mit einer SIM-Methode zu berücksichtigen.

Die eingesetzte Extraktionsphase beeinflusst das Ergebnis bei SPME, SPDE, ITEX und P&T sehr stark und muss auf die jeweilige analytische Fragestellung abgestimmt werden. Zusätzlich müssen, je nach Methode, Parameter wie die Temperatur, die Anzahl der Hübe, die Anreicherungszeit oder der Inertgasfluss optimiert werden. Nach der Optimierung zeigen sich alle Methoden für die Aufgabenstellung geeignet und weisen beachtliche Vorteile gegenüber klassischen Probenvorbereitungsmethoden auf.

<sup>4</sup> Tenax®/Silicagel/Kohlenstoff-Molekularsieb

<sup>5</sup> PDMS/Aktivkohle

Mittels geeigneter Autosampler ist die Automatisierbarkeit für einen Großteil der Methoden einfach zu erreichen. Einzig für SBSE-Anwendungen ist dies nicht möglich, die beschichteten Röhrknochen müssen nach der Anreicherung manuell in einen Thermodesorber überführt werden.

## **2.3 Gaschromatographie (GC)**

### **2.3.1 Grundlagen der GC**

Die Gaschromatographie ist eine der wichtigsten Trennmethode in der analytischen Chemie. Die zu analysierenden Verbindungen werden verdampft und mit Hilfe eines Trägergases, das als mobile Phase fungiert, durch eine Säule transportiert. In der Säule befindet sich eine stationäre Phase, die fest oder flüssig sein kann. Wird ein Feststoff verwendet, spricht man von Gas-Solid-Chromatography (GSC). Für die Analyse organischer Verbindungen überwiegt allerdings die Verwendung von flüssigen stationären Phasen. Da diese Gas-Liquid-Chromatography (GLC) weite Anwendungsbereiche dominiert, wird sie vereinfachend oft auch nur als Gaschromatographie bezeichnet. Die Trennung erfolgt durch die Verteilung der Analyten zwischen der gasförmigen mobilen und der flüssigen stationären Phase.

### **2.3.2 Aufbau eines GC**

Ein Gaschromatograph besteht grundsätzlich aus einer Trägergasversorgung, einem Injektor zur Probenaufgabe, einer in einem Säulenofen beheizten Trennsäule und einem Detektor mit einer Auswerteeinheit. Ein Großteil der modernen Geräte ist zusätzlich mit einem Autosampler ausgestattet, der nach erfolgter Programmierung Probenserien ohne weiteres Zutun bearbeitet. Neben der dadurch erreichten Zeitersparnis ist die hohe Reproduzierbarkeit der einzelnen Probengabeschritte ein großer Vorteil.

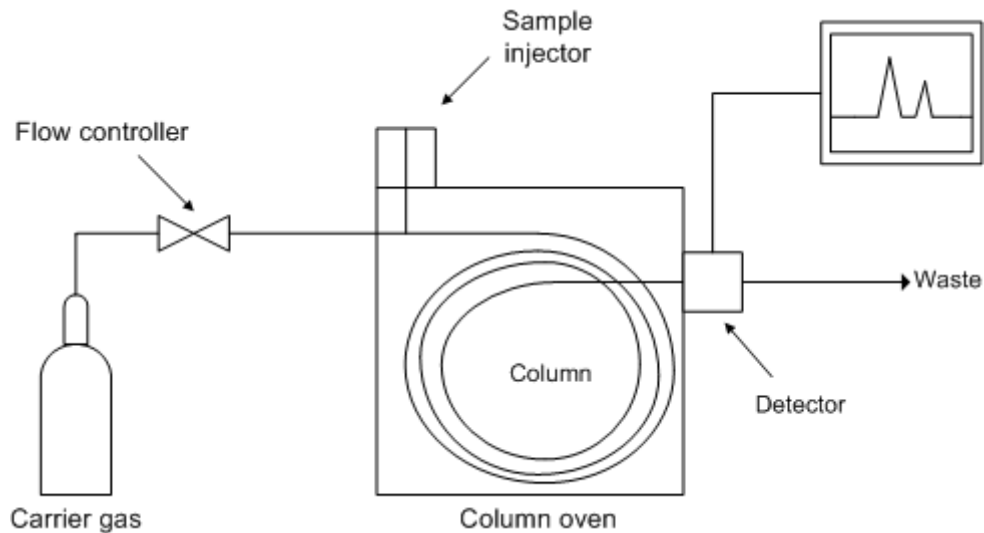


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen [26]

### 2.3.2.1 Trägergas

Das Trägergas transportiert die Analyten als mobile Phase durch das System. Meist werden die Inertgase Helium und Stickstoff eingesetzt; seltener wird Wasserstoff verwendet. Neben hoher Reinheit und Wasserfreiheit des verwendeten Gases ist die Abstimmung auf den gewählten Detektortyp notwendig.

### 2.3.2.2 Injektor

Es gibt verschiedene Möglichkeiten um die Probe auf die Säule aufzubringen. Bei der On-Column Injektion wird die Probe direkt auf die Säule injiziert. In Verdampfungsinjektoren werden Proben, die noch nicht im gasförmigen Zustand vorliegen, verdampft und anschließend auf die Säule aufgebracht. Der Split/Splitlessinjektor ist der am häufigsten verwendete Bautyp. Er besteht aus einem Metallblock, in dem sich ein Verdampfungsröhrchen (Liner) befindet. Trifft die Probe auf den heißen Liner, verdampft sie und wird durch das Trägergas auf die Säule transportiert. Wird der Injektor im Splitless-Modus betrieben, gelangt die gesamte verdampfte Probenmenge auf die Säule. Diese Methode wird besonders in der Spurenanalytik eingesetzt. Bei Split-Betrieb wird hingegen ein Großteil der Probe über ein Ventil nach außen geleitet und nur ein kleiner Anteil gelangt diskriminationsfrei auf die Säule. Somit kann verhindert werden, dass die Säule oder der Detektor überlastet werden.

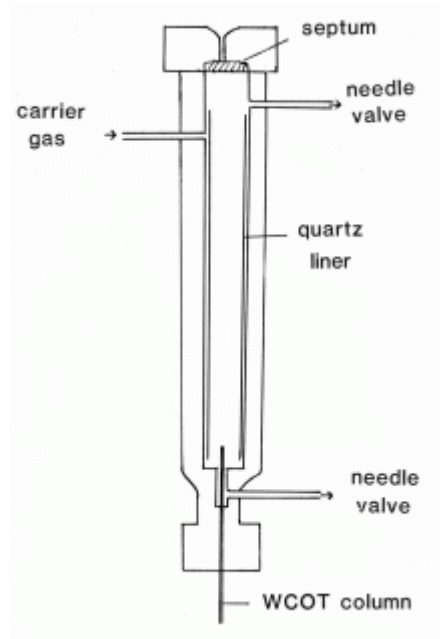


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Split/Splitless-Injektors [27]

### 2.3.2.3 Trennsäule

Trennsäulen werden aus Edelstahl, Glas oder Quarz (fused silica) hergestellt, wobei sich letzteres Material durchgesetzt hat und heute überwiegend verwendet wird. Zur Erhöhung der Bruchsicherheit sind Quarzsäulen außen mit Polyimid beschichtet. Grundsätzlich wird zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen unterschieden. Gepackte Säulen sind mit einem körnigen Trägermaterial gefüllt, auf dem die stationäre Phase aufgebracht ist. Sie werden heute nur noch relativ selten verwendet, meist in der präparativen GC. Der Großteil aller Analysen wird mit Kapillarsäulen durchgeführt. Bei diesen ist die stationäre Phase direkt auf der Säulenwand aufgebracht. Typische Säulenlängen bewegen sich in einem Bereich von 10 bis 50 m, es sind aber auch Kapillaren mit bis zu 100 m Länge erhältlich. Lange Säulen weisen sehr gute Auflösungen auf, allerdings verlängert sich auch die Zeitdauer der Analysen mit zunehmender Säulenlänge. Die Innendurchmesser variieren etwa zwischen 0.1 und 0.5 mm, die Dicke der Beschichtung zwischen 0.1 und 5  $\mu\text{m}$ . Je dünner die Kapillaren und die Beschichtung, desto kürzere Analysenzeiten bei besserer Auflösung sind erreichbar. Die Kapazität der Säule nimmt bei kleinen Innendurchmessern und dünnen Beschichtungen allerdings stark ab; es muss also ein Kompromiss zwischen den Vor- und Nachteilen der jeweiligen Säulendimensionen gefunden werden.

Als stationäre Phasen werden überwiegend substituierte Polysiloxane und Polyethylenglycol verwendet. Als Substituenten für Polysiloxane kommen hauptsächlich Methyl-, Phenyl- und Cyanopropylgruppen zum Einsatz. Durch Kombination dieser (und weiterer) Substituenten können Säulen mit unterschiedlichen Polaritätseigenschaften erhalten werden. Meist ist ein erheblicher Anteil an unpolarem Methylsiloxan Bestandteil der Zusammensetzung. Bei Säulen, deren Beschichtung nur aus Polydimethylsiloxan besteht, spricht man von unpolaren Säulen. Ist eine sehr hohe Polarität gewünscht, werden Säulen aus Polyethylenglycol (Carbowax) eingesetzt. Die Temperaturstabilität und Lebensdauer von Kapillarsäulen kann durch Kreuzvernetzen (cross-linking) erhöht werden. Dabei sind die einzelnen Polymerketten durch kovalente Bindungen verbunden. Zusätzliche Stabilität geben Bindungen zwischen der stationären Phase und dem Säulenmaterial.

#### **2.3.2.4 Säulenofen**

Die Trennsäule befindet sich im Säulenofen, einem temperierbaren Raum, der exakte Heizraten und Haltezeiten aufweisen muss, um reproduzierbare Analysen zu gewährleisten. Über eine Versorgung mit Flüssigstickstoff kann der Ofenraum gekühlt werden. [10,12,28]

### **2.4 Detektoren für die GC**

Es ist eine Vielzahl von Detektoren verfügbar, die mit einem Gaschromatographen kombiniert werden können. Die folgenden Detektoren sind die am häufigsten verwendeten.

- Massenspektrometer (MS)
- Flammenionisationsdetektor (FID)
- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)
- Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD)
- Flammenphotometrischer Detektor (FPD)
- Elektroneneinfangdetektor (ECD)
- Atomemissionsdetektor (AED)
- Photoionisationsdetektor (PID)

Die im Laufe dieser Arbeit verwendeten Detektoren Massenspektrometer und Flammenionisationsdetektor werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben.



### **2.4.1 Massenspektrometer (MS)**

Die Massenspektrometrie ist eine Methode zur Bestimmung von geladenen Molekülen und Molekülfragmenten. Die Analyten werden in ionisierte Teilchen überführt und anhand des Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) getrennt. Es gibt unterschiedliche Bauarten von Massenspektrometern, an dieser Stelle soll nur das für die Arbeit verwendete Quadrupol-MS mit Elektronenstoßionisation beschrieben werden.

#### **2.4.1.1 Elektronenstoßionisation (Electron Impact, EI)**

Als Elektronenquelle dient hier ein erhitzter Wolfram- oder Rhenium-Draht. Die Elektronen werden auf eine kinetische Energie von 70 eV beschleunigt, stoßen mit den Analytmolekülen zusammen und ionisieren diese. Durch den geringen Wirkungsgrad wird nur etwa jedes Millionste Molekül ionisiert. Die hohe kinetische Energie der Elektronen führt zu Rotations- und Schwingungsanregungen, durch die die Ionen zu charakteristischen Tochterionen zerfallen. Diese werden in einem Trennsystem aufgetrennt.

#### **2.4.1.2 Quadrupol-MS**

Quadrupolmassenfilter bestehen aus vier metallischen Stabelektroden, die, wie in der unten stehenden Abbildung zu sehen ist, diagonal zueinander angeordnet sind. Am einen Paar ist eine positive und am anderen Paar eine negative Gleichspannung angelegt. Dieser Gleichspannung ist eine hochfrequente Wechsellspannung überlagert, die zwischen den beiden Paaren um  $180^\circ$  phasenverschoben ist. Dadurch entsteht ein elektromagnetisches Quadrupolfeld, das die durch Elektronenstoßionisation entstandenen Ionen durchlaufen. Diese beginnen im Feld zu schwingen. Nur Fragmente mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis erreichen den Empfänger. Durch Änderung der Spannung und der Frequenz passieren unterschiedlich schwere Ionen den Massenfilter und können mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert werden.

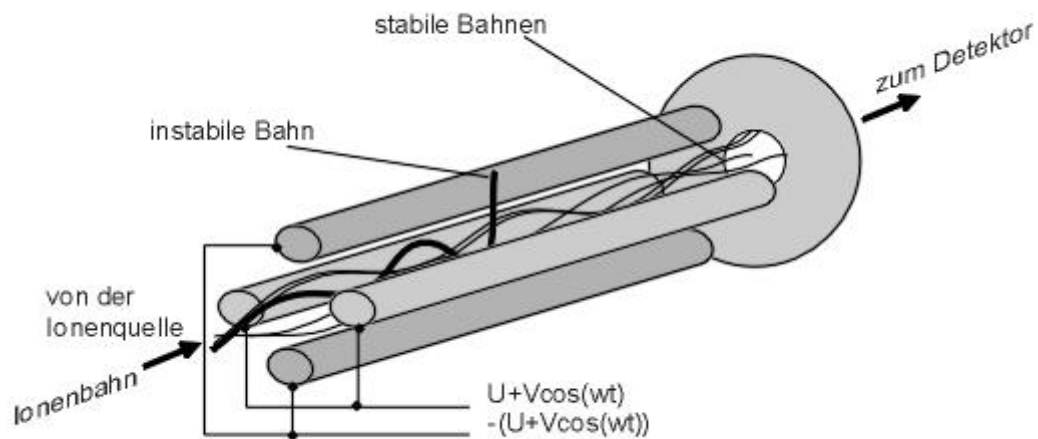


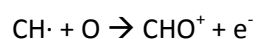
Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Quadrupol-MS [29]

Für die Analyse von Substanzen können zwei unterschiedliche Messmodi zum Einsatz kommen. Im Scan-Modus wird mehrmals pro Sekunde ein gewünschter  $m/z$ -Bereich vermessen. Durch Auftragen der summierten Intensität der einzelnen Ionen gegen die Zeit wird ein Chromatogramm (Total Ion Current, TIC) erhalten. Durch Auswahl eines Zeitbereiches dieses TIC können die einzelnen  $m/z$ -Verhältnisse der innerhalb dieses Bereiches auftretenden Ionen dargestellt werden. Die Identifizierung von Verbindungen erfolgt anhand dieser charakteristischen Fragmente, die mit in Datenbanken gespeicherten Mustern verglichen werden können.

Im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) werden hingegen nur Ionen mit einem gewünschten  $m/z$ -Verhältnis detektiert. Dadurch kann die Empfindlichkeit wesentlich erhöht werden und es besteht die Möglichkeit, nur Substanzpeaks von spezifischen Analyten anzuzeigen. [10,12]

#### 2.4.2 Flammenionisationsdetektor (FID)

Der FID ist ein Detektor, der für alle Verbindungen empfindlich ist, die C-C- oder C-H-Bindungen enthalten. Die Analyten werden in einer Wasserstoffdiffusionsflamme, die sich in einem elektrischen Feld befindet, pyrolysiert und anschließend durch Sauerstoff oxidiert. Dabei kommt es zur Bildung von Ionen, beispielsweise nach folgendem Muster:



Dies führt zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Flamme und zu einem Spannungsabfall an einer Sammelelektrode, der aufgezeichnet und ausgewertet wird.

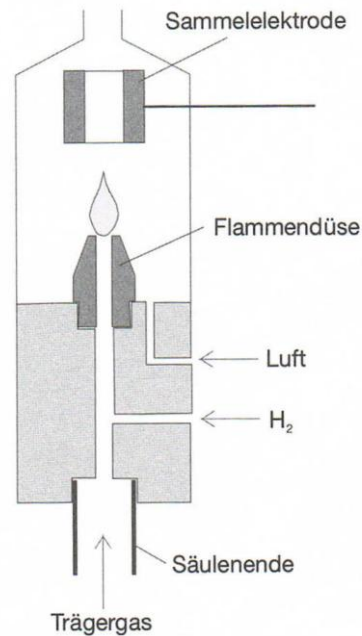


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Flammenionisationsdetektors [10]

Der FID ist für organische Verbindungen universell einsetzbar, weist aber eine deutlich erniedrigte Empfindlichkeit für funktionelle Gruppen wie Carbonyl-, Alkohol-, Halogen- oder Aminofunktionen auf und ist unempfindlich gegenüber unbrennbaren Gasen wie  $CO_2$ ,  $H_2O$  oder  $NO_x$ . [10,12]

## 2.5 Mehrdimensionale Chromatographie

Die konventionelle, eindimensionale Chromatographie ermöglicht die Auftrennung einer großen Anzahl von Verbindungen. Bei komplexen Problemstellungen, wie z.B. Aromastoffanalytik, der Analyse von petrochemischen Produkten oder kontaminierten Lebensmitteln reicht diese Trennleistung allerdings nicht aus. In zweidimensionalen Systemen werden daher zwei Trennsäulen mit unterschiedlichen Eigenschaften gekoppelt. Verbindungen, die auf der ersten Säule coeluieren, werden auf der zweiten Säule getrennt. Die Trennleistung wird dadurch erheblich verbessert.

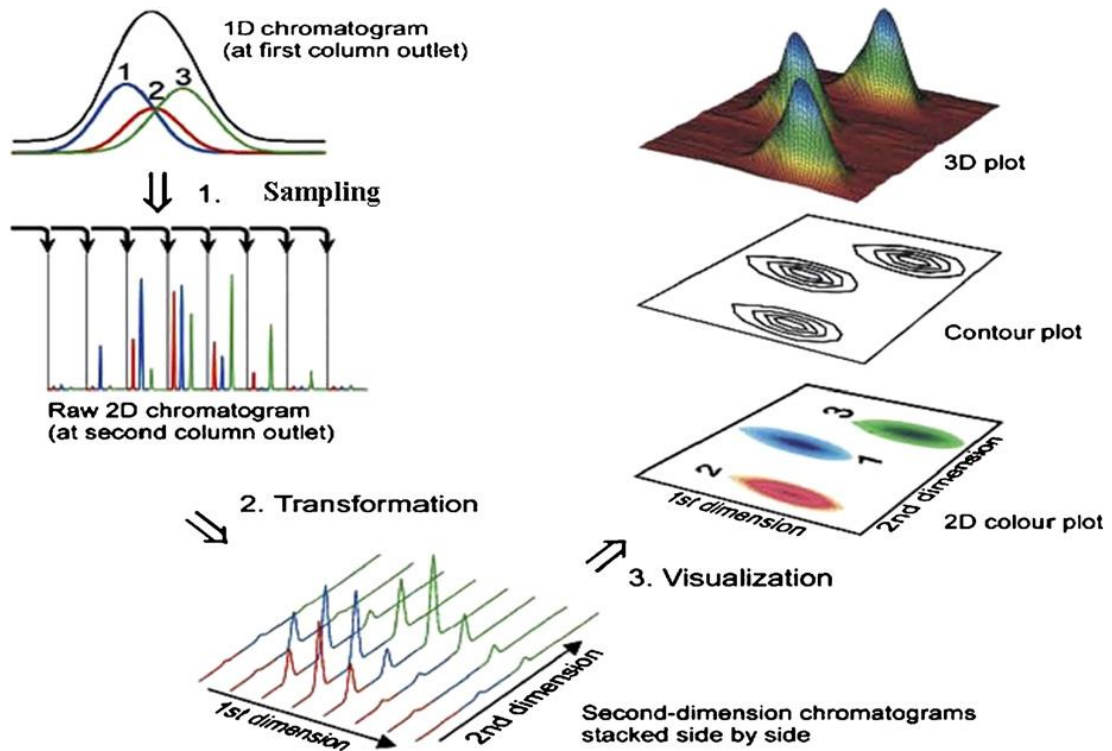


Abbildung 15: Datenverarbeitungsprozess in der mehrdimensionalen Chromatographie [30]

Es werden zwei Anwendungsformen unterschieden: In der „Heart-cut“ 2D-Chromatographie wird nur eine (oder einige wenige) schmale Fraktion der von der ersten Säule eluierten Verbindungen dem zweiten Trennschritt unterzogen. Dieser Technik wird angewandt, wenn nur einige spezifische Zielanalyten von Interesse sind. Soll allerdings ein Überblick über alle vorkommenden Verbindungen gewonnen werden, wird der zweite Trennschritt für die gesamte Probe durchgeführt. Diese Technik wird als „comprehensive“ (umfassend) bezeichnet. [30,31]

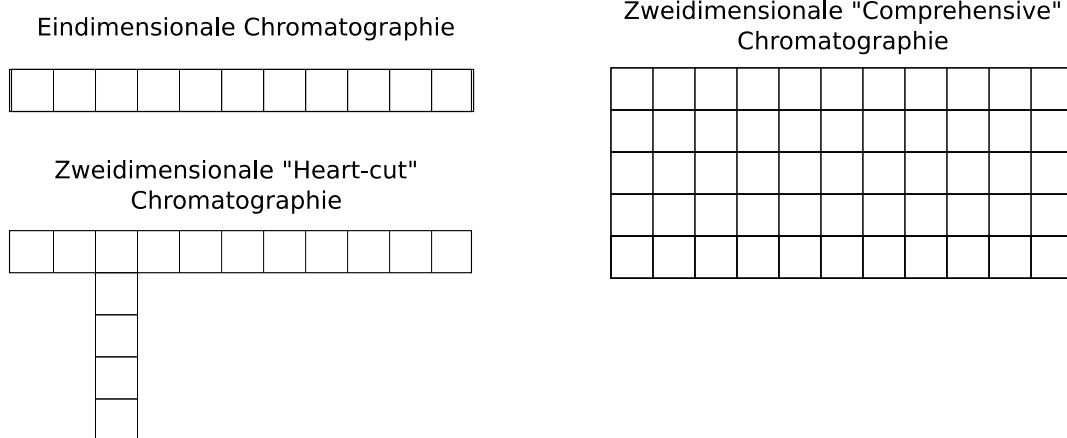


Abbildung 16: Schematische Darstellung ein- und zweidimensionaler Chromatographie-Methoden

### 2.5.1 Eingesetzte Comprehensive-Methoden

Das Multiplikatorzeichen „x“ wird als Symbol für Comprehensive-Methoden verwendet. LC x GC steht also für Comprehensive-Flüssigchromatographie-Gaschromatographie, wobei die erstgenannte Trennmethode der ersten Dimension der Trennung entspricht.

GC x GC mit unterschiedlichen Detektoren ist die am häufigsten eingesetzte Comprehensive-Methode und ist in ihrer Entwicklung am weitesten fortgeschritten; es werden aber auch andere chromatographische Techniken verwendet. LC x LC kombiniert zwei unterschiedliche flüssigchromatographische Trennmechanismen, die durch einen Modulator verknüpft sind. Der Modulator dient der Sammlung einer Fraktion des Eluats aus der ersten Dimension und deren anschließende Überführung in die zweite Dimension. Dies erfolgt meist durch ein Umschaltventil. Die in der eindimensionalen LC verwendeten Säulen können verschiedene Trennmechanismen aufweisen. Diese umfassen unter anderem Normalphasen- (normal phase, NP), Umkehrphasen (reversed phase, RP), Ionenaustausch- (ion exchange, IEC) und Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC). Säulen mit diesen Trennmechanismen werden in der LC x LC kombiniert. Schwierigkeiten können beim Einsatz unterschiedlicher mobiler Phasen in den zwei Dimensionen, sowie durch die Zeitdauer der Trennung in der zweiten Dimension, die beendet sein muss, bevor die nächste Fraktion auf die Säule aufgebracht wird, auftreten. Das Anwendungsgebiet von LC x LC-Methoden umfasst unter anderem Lebensmittel- und Aromastoffanalytik (z.B. Wein, Bier, ätherische Öle), Charakterisierung von Kunststoffen und die Untersuchung von biologischen Proben.

Bei LC x GC-Methoden liegt die Hauptschwierigkeit im Übergang des Eluats von der Flüssig- in die Gasphase. Ist die mobile Phase in der ersten Dimension ein organisches Lösungsmittel, gelingt das Verdampfen noch relativ einfach. Bei wässrigen mobilen Phasen kann ein Wechsel der Phase durch eine Art on-line Flüssig-Flüssigextraktion (liquid-liquid extraction, LLE) erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit ist das Verdampfen in einem heißen Injektor. Auch die unterschiedlichen Probenvolumina, die in LC und GC eingesetzt werden, müssen berücksichtigt werden. Meist erfolgt der Verdampfungsvorgang in Kapillarsäulen. Auch programmed-temperature vaporizer (PTV) werden eingesetzt. Anwendungen reichen von der Untersuchung von Erdölprodukten über Lebensmittelanalytik bis zur Bestimmung von Aromastoffen in ätherischen Ölen.

Auch die superkritische Flüssigkeitschromatographie (supercritical fluid chromatography, SFC) wird als SFC x SFC, SFC x LC oder SFC x GC eingesetzt. CO<sub>2</sub>, das als mobile Phase eingesetzt wird, kann nach der ersten Dimension rückstandslos entfernt werden. Kombinationen mit SFC wurden unter anderem zur Bestimmung von Triacylglyceriden in Speiseölen oder zur Untersuchung von Erdölprodukten eingesetzt.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der GC x GC wird in den folgenden Abschnitten detaillierter behandelt. [30,32,33,36]

### **2.5.2 Instrumenteller Aufbau von GC x GC**

Ziel ist es, den zweiten Trennschritt für das gesamte Eluat durchzuführen, ohne den Arbeitsaufwand oder die Analysenzeit im Vergleich zu einer 1D-GC-Analyse wesentlich zu erhöhen. Die erste Trennung erfolgt meist an einer Säule mit einer Länge zwischen 15 und 50 m, einem Innendurchmesser zwischen 0.25 und 0.32 mm und einer Schichtdicke zwischen 0.1 und 1 µm. Im Anschluss an diese Säule befindet sich ein Modulator, an dem schmale Fraktionen des Eluats zunächst fokussiert und anschließend schnell in die zweite Trennsäule desorbiert werden. Zeitgleich wird die Trennung auf der ersten Säule fortgesetzt. Das Prinzip der Fokussierung ist in Abbildung 18 dargestellt. Die zweite Trennsäule ist deutlich kürzer (0.5 bis 3 m) und dünner (etwa 0.1 mm Innendurchmesser) mit Schichtdicken von 0.1 µm. Die Trennung auf der zweiten Säule läuft so schnell ab, dass sie beendet ist, bevor die nächste Fraktion auf die Säule gelangt.

### 2.5.2.1 Modulation

Es werden unterschiedliche Bautypen von Modulatoren eingesetzt, die nach ihrem Grundprinzip in zwei Gruppen eingeteilt werden können: thermische Modulatoren und auf Ventilen basierende Modulatoren. In thermischen Modulatoren der ersten Generation wurden die Analyten aus der ersten Säule kommend auf einer Dickfilm-Kapillare gefangen und anschließend durch Erhitzen wieder desorbiert und in die zweite Säule überführt. Dieser Bautyp wird nicht mehr eingesetzt. Moderne thermische Modulatoren nützen Kühlmittel (CO<sub>2</sub> oder Flüssigstickstoff) zur Fokussierung der Analyten. Dieses Prinzip wird als Kryomodulation bezeichnet und ist das heute am häufigsten angewendete. Modulatoren, die auf Ventilen basieren, verzichten auf Kältemittel. Frühere Bautypen verwendeten Membranventile, die allerdings nicht 100% der Analyten in die zweite Trennsäule überführen und somit für Spurenanalytik oder Quantifizierungen ungeeignet sind. Ein weiterer Nachteil ist der mit etwa 200°C limitierte Arbeitsbereich. Eine relativ neue Entwicklung ist ein Differentialflussmodulator, der diese Probleme nicht aufweist. Dabei werden von der ersten Säule kommende Analyten in einem Kanal gesammelt. Durch ein Drei-Wege-Ventil strömt ein kontinuierlicher Wasserstofffluss abwechselnd direkt zur zweiten Säule oder durch den Kanal zur zweiten Säule. Im letzteren Fall werden die Analyten in die zweite Säule überführt. Ein Nachteil dieser Bauart ist der Einsatz von Wasserstoff als Trägergas, der aufgrund der geringeren Viskosität des Wasserstoffs im Vergleich zu Helium und Stickstoff empfohlen wird. Auch die vergleichsweise geringe Auflösung in der zweiten Dimension, die eine längere zweite Trennsäule als üblich verlangt, ist ein Nachteil.

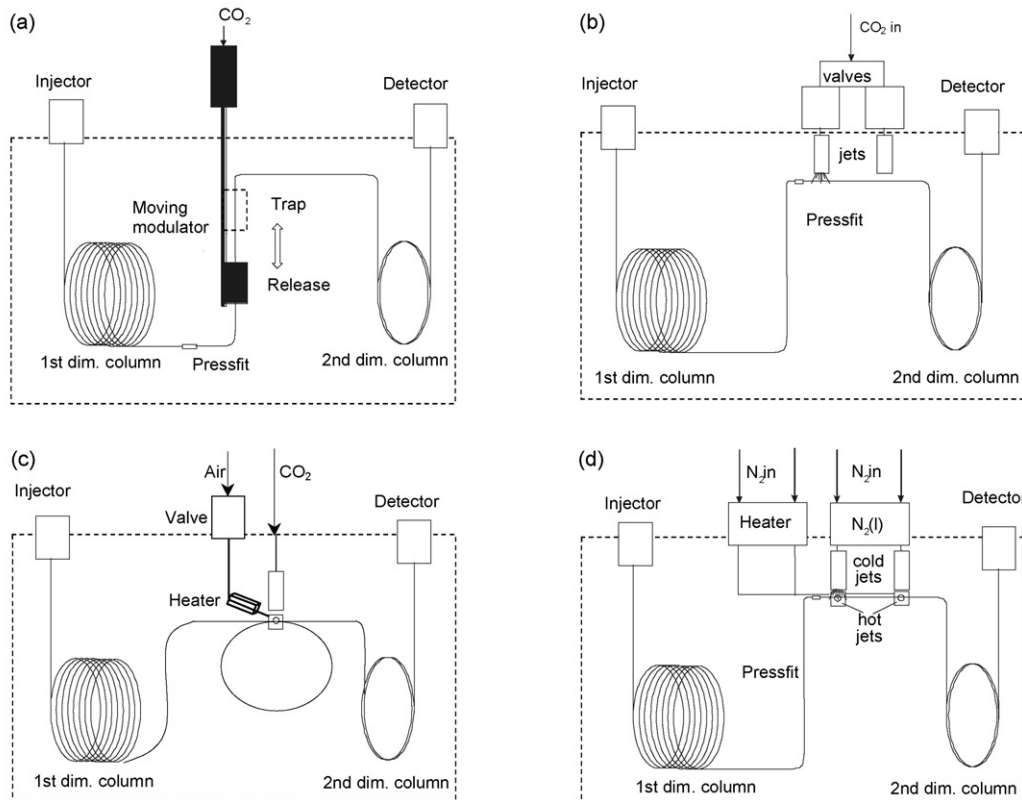


Abbildung 17: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Kryomodulatoren. (a) LMCS (b) Dual-Jet CO<sub>2</sub> (c) KT2003, Dual-Jet N<sub>2</sub> (d) KT2001, Vier-Jet N<sub>2</sub> [34]

Eines der ältesten auf Kryomodulation basierenden Konzepte ist das longitudinal modulating cryogenic system (LMCS). Dabei wird expandierendes flüssiges CO<sub>2</sub> eingesetzt, um die Analyten zu fokussieren. Die Kühlfalle ist über einen motorisierten Kolben beweglich und wird nach der Fokussierung so positioniert, dass sie der GC-Ofentemperatur ausgesetzt ist, was zur Verflüchtigung der fokussierten Analyten führt. Moderne Modulatoren nutzen meist zwei oder vier Düsen (Jets) mit CO<sub>2</sub> oder Flüssigstickstoff als Kühlmittel. Wie in Abbildung 18 dargestellt, wird dabei zur Fokussierung eine Stelle am Anfang der zweiten Trennsäule gekühlt. Wird der Kühlmittelstrom abgestellt, erwärmt sich diese Stelle rapide und die Analyten werden in die zweite Trennsäule überführt. Währenddessen werden nachfolgende Analyten aus der ersten Trennsäule mittels einer zweiten Düse fokussiert. Der große Vorteil dieser Bauart ist das Fehlen von beweglichen Teilen. CO<sub>2</sub> als Kühlmittel ist für Analyten im Siedebereich von 100-500°C geeignet. Für leichtflüchtige Analyten ist eine Kühlung mit Flüssigstickstoff nötig; damit kann ein Arbeitsbereich von -160-500°C erreicht werden. Abbildung 17 zeigt Schemen von vier unterschiedlichen Kryomodulatoren.



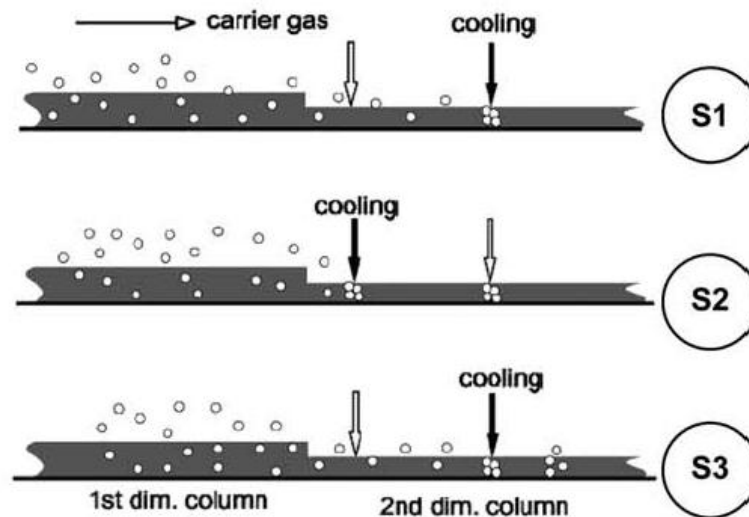


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Modulation nach dem Dual-Jet Prinzip. S1: Kühlung auf der rechten Seite fokussiert Analyten. S2: Kühlung auf der linken Seite sammelt nachfolgende Analyten von der ersten Trennsäule während die zuvor fokussierten Analyten durch schnelles Erhitzen in die zweite Trennsäule überführt werden. S3: Nächster Modulationszyklus beginnt. [30]

Jeder Peak soll etwa drei bis vier Modulationen unterzogen werden. Um dies zu erreichen, wird das Ofentemperaturprogramm im Vergleich zur 1D-GC verlangsamt und etwas breitere Peaks werden erhalten. Typische Aufheizraten sind 2-3°K/min. In der Modulation werden möglichst schmale Fraktionen von etwa 5 s zusammengefasst. Die Trennung auf der zweiten Säule soll nun diese Zeitspanne nicht überschreiten, da Peaks sonst erst mit denen einer späteren Modulationsperiode den Detektor erreichen. Dieses Phänomen wird als wrap-around bezeichnet. Aufgrund der schnellen Trennung auf der zweiten Säule werden extrem schmale Peaks mit Peakbreiten von etwa 0.5 s erhalten. Der eingesetzte Detektor muss daher eine ausreichend schnelle Datenaufnahme ermöglichen.

### 2.5.2.2 Eingesetzte Trennsäulen

Um die gewonnene Information im Vergleich zu einem eindimensionalen Chromatogramm zu erhöhen, müssen die Trennsäulen in ihren Trennmechanismen möglichst orthogonal<sup>6</sup> zueinander sein. Substanzen, die auf einer Säule coeluierten, coeluierten mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von null auf einer dieser orthogonalen Säule.

<sup>6</sup> Die zwei Dimensionen der Trennung werden dann als orthogonal bezeichnet, wenn die beiden Trennmechanismen statistisch unabhängig sind.

In den meisten Anwendungen werden eine unpolare erste und eine polarere zweite Trennsäule eingesetzt. Die unpolare Säule führt in erster Linie zu einer Trennung aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte. Die polare Säule trennt die Substanzen anschließend hauptsächlich aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen der Analyten mit der Säule. Siedepunktunterschiede beeinflussen die Trennung hier kaum (aufgrund der kurzen Zeit der Trennung, etwa fünf Sekunden, erfolgt diese de facto isotherm) und das Prinzip der Orthogonalität ist erfüllt. Zur Trennung von Enantiomeren können auch chirale Cyclodextrinsäulen eingesetzt werden. Abhängig von der analytischen Fragestellung kann auch der umgekehrte Ansatz verfolgt werden und eine polare oder enantioselektive erste Trennsäule mit einer unpolaren zweiten Säule kombiniert werden.

### **2.5.2.3 Detektion**

Aufgrund der geringen Peakbreiten von etwa 0.5 s können nur Detektoren eingesetzt werden, die eine ausreichend schnelle Datenaufnahme ermöglichen. Aufnahmezeiten von 100 Hz gelten als geeignet. FIDs, die ein sehr geringes internes Volumen aufweisen und Aufnahmezeiten von bis zu 300 Hz ermöglichen, waren die ersten Detektoren, die erfolgreich eingesetzt wurden. Sie werden auch heute noch für viele Analysen (z.B. im petrochemischen Bereich) verwendet. Für die Detektion von halogenierten Verbindungen werden miniaturisierte ECDs eingesetzt, die ebenfalls ein geringes internes Volumen (150 µL) aufweisen. Schwefelselektive Detektion wird durch den Einsatz von Schwefel-Chemolumineszenz-Detektoren (SCD), stickstoffselektive Detektion durch Stickstoff-Chemolumineszenz-Detektoren (NCD) ermöglicht. Das Prinzip dieser beiden Detektoren basiert auf dem Erfassen von Licht, das beim Erhitzen der Analyten auf etwa 800°C in spezifischen Wellenlängenbereichen emittiert wird. Auch herkömmliche NPDs können zur Detektion von stickstoff- und phosphorhaltigen Verbindungen eingesetzt werden.

Die Detektion mittels MS war lange Zeit nur mit Time-of-Flight (TOF) Geräten möglich. Diese wiesen als einziger Bautyp eine ausreichend schnelle Datenaufnahme auf. Seit einigen Jahren stehen auch Quadrupol-Geräte mit einer ausreichenden Aufnahmegeschwindigkeit zur Verfügung. Der Massenbereich ist hier auf etwa 300 amu limitiert; für die Anwendungen, die einen größeren untersuchten Massenbereich erfordern, muss weiterhin auf TOF-MS zurückgegriffen werden. [30,31,34,35,36]

## 2.6 Untersuchte Probenmaterialien

Um Vergleichsdaten zwischen den beiden in dieser Arbeit untersuchten Methoden zu erhalten, wurden drei unterschiedliche Polymergranulate als Probenmaterialien herangezogen. Die Proben S und BA sind Polypropylene (PP) zweier unterschiedlicher Hersteller; die Probe BB ist ein Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (PC/ABS). Abbildung 19 zeigt die Monomere und den grundsätzlichen Aufbau dieser Polymere.

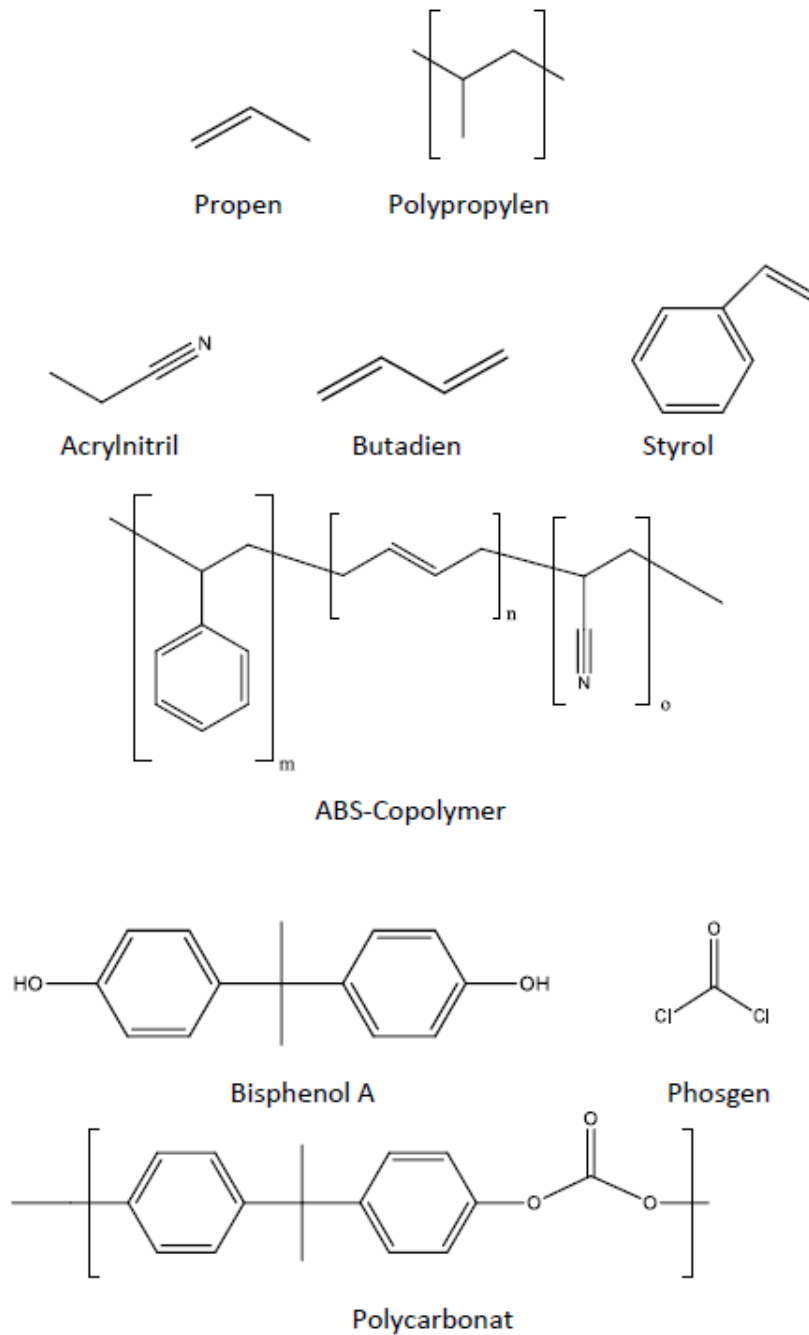


Abbildung 19: Strukturformeln der Monomere und Aufbau der untersuchten Polymere

### 3. Experimentelle Durchführung

#### 3.1 Material

In den nachfolgenden Tabellen ist das für die Versuche verwendete Material aufgelistet.

Tabelle 3: Für die Methodenentwicklung verwendetes Material, TU Graz

GC	6890A, Agilent Technologies
Detektor	FID
Trennsäule	HP5 MS (30m x 0.25mm x 1µm)
Trägergas	Helium 5.0
Autosampler	CombiPAL, CTC Analytics

Tabelle 4: Für die Methodvalidierung und die Vermessung der Proben verwendetes Material, TU Graz

GC	7890A, Agilent Technologies
Detektor	MS, 5975C, Agilent Technologies
Trennsäule	HP5 MS (30m x 0.25mm x 1µm)
Trägergas	Helium 5.0
Autosampler	CombiPAL, CTC Analytics

Tabelle 5: Für die Thermodesorptionsmessungen verwendetes Material, MSF

GC	HP 6890N
Detektor	MS, HP 5973N
Trennsäule	HP5 MS (30m x 0.25mm x 1µm)
Trägergas	Helium 5.6
Thermodesorptionseinheit	UNITY, Markes International Limited
Autosampler	Ultra, Markes International Limited

Tabelle 6: Für die Comprehensive GC-Messungen verwendetes Material, TU Graz

GC/MS	GCMS-QP2010, Shimadzu
Erste Trennsäule	VF-5MS (30m x 0.25mm x 0.25µm)
Zweite Trennsäule	BPX50 (2.6m x 0.15mm x 0.15µm)
Trägergas	Helium 5.0
Autosampler	HTX PAL, CTC Analytics

Tabelle 7: Verwendete SPME-Fasern und Anwendungsempfehlungen des Herstellers Supelco [37]

Faser	Anwendungsempfehlung
DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2 cm StableFlex	Flüchtige und mittelflüchtige Verbindungen (MW 40-275), Spurenanalytik
PDMS/DVB 65 $\mu\text{m}$ 1 cm	Flüchtige Verbindungen, Amine (MW 50-300)
PA 85 $\mu\text{m}$ 1 cm	Polare mittelflüchtige Verbindungen (MW 80-300)
CAR/PDMS 75 $\mu\text{m}$ 1 cm	Gase und leichtflüchtige Verbindungen (MW 30-225)
PEG 60 $\mu\text{m}$	Alkohole und polare Verbindungen (MW 40-275)
PDMS 30 $\mu\text{m}$ 1 cm	Unpolare mittelflüchtige Verbindungen (MW 80-500)
PDMS 100 $\mu\text{m}$ 1 cm	Flüchtige Verbindungen (MW 60-275)

Zur Optimierung der SPME-Parameter wurden zwei Testgemische verwendet. Der in der VDA 278-Empfehlung vorgeschriebene Systemkontrollmix wurde wie folgt hergestellt: von jeder Substanz wurden  $220 \pm 20$  mg in ein Becherglas eingewogen. Etwa 100 mg des Gemisches wurden in einen 50 mL Messkolben überführt und gewogen. Der Messkolben wurde bis kurz unterhalb der Eichmarke mit Methanol befüllt, bis zur vollständigen Lösung aller Substanzen geschüttelt, bis zur Eichmarke aufgefüllt und erneut geschüttelt. Verdünnungen dieses VDA-Mix wurde zur Entwicklung der VOC-Methode herangezogen. Für Flüssiginjektionen wurde der Mix mit Aceton als Lösungsmittel hergestellt.

Zur Entwicklung der Fog-Methode wurde eine Lösung von Alkanen im definierten Siedebereich hergestellt. In einen 10 mL Maßkolben wurde Ethylacetat vorgelegt und 10 mg von jeder Substanz eingewogen. Da sich einige Verbindungen nur schlecht lösten wurde der Maßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt und in einen 25 mL Maßkolben überführt, wo durch Zugabe von n-Hexan eine Lösung der Substanzen erhalten wurde. Für SPME-Messungen wurde der Mix mit Methanol verdünnt, für Flüssiginjektionen mit Aceton. Die Waagengenauigkeit für alle Einwaagen betrug 0.1 mg. Die einzelnen Komponenten sind in ihrer Elutionsreihenfolge unter den verwendeten Bedingungen in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8: Einzelsubstanzen in VDA 278-Kontrollmix und Fog-Mix

VDA 278-Kontrollmix		Fog-Mix	
Benzol	n-Undecan (C11)	n-Hexadecan (C16)	n-Hexacosan (C26)
n-Heptan (C7)	2,6-Dimethylphenol	n-Heptadecan (C17)	n-Octacosan (C28)
Toluol	n-Dodecan (C12)	n-Octadecan (C18)	n-Dotriacontan (C32)
n-Octan (C8)	n-Tridecan (C13)	n-Nonadecan (C19)	
p-Xylol	n-Tetradecan (C14)	n-Eicosan (C20)	
o-Xylol	Dicyclohexylamin (DCHA)	n-Docosan (C22)	
n-Nonan (C9)	n-Pentadecan (C15)	n-Tricosan (C23)	
n-Decan (C10)	n-Hexadecan (C16)	n-Tetracosan (C24)	
2-Ethylhexanol	Di-(2-ethylhexyl)-adipat (DEHA)	n-Pentacosan (C25)	

Es galt, für alle enthaltenen Verbindungen möglichst empfindlich zu sein, also möglichst große Signale zu erhalten, ohne einzelne Verbindungen stark zu diskriminieren. Dazu wurden die Parameter Expositionszeit, Expositionstemperatur, Thermostatisierzeit und Faserbeschichtung untersucht. Andere Parameter, wie zum Beispiel die Rührfrequenz, haben sich in der gewählten Form für viele Einsatzgebiete als geeignet gezeigt und wurden nicht verändert.

Eine Ausnahme wurde für DEHA gemacht, da diese Verbindung, obwohl sie im VDA 278-Kontrollmix aufscheint, kurz nach C24 eluiert und mit der Fog-Methode bestimmt werden kann. DEHA wurde daher bei der VOC-Methodenentwicklung nicht berücksichtigt.

Die Versuche zur Methodenoptimierung, die Validierung der Fog-Methode und die Fog-Analyse der Probenmaterialien wurden mittels GC/FID durchgeführt, die Validierung der VOC-Methode und die VOC-Analyse der Probenmaterialien mittels GC/MS.

### 3.2 Optimierung der gaschromatographischen Trennung

Zur Entwicklung geeigneter GC-Temperaturprogramme für die Trennung der im VDA 278-Kontrollmix bzw. im Fog-Mix enthaltenen Verbindungen wurden jeweils 1 µL der Testgemische flüssig injiziert. Priorität hatte die möglichst gute Trennung aller Verbindungen, weiters sollte eine kurze Analysendauer ermöglicht werden. Die in Tabelle 9 gelisteten Parameter erwiesen sich als geeignet und wurden für alle weiteren Messungen verwendet.

Tabelle 9: GC-Parameter der SPME-Messungen

	VOC-Methode	Fog-Methode
Starttemperatur	30°C, 1 min	50°C, 1 min
Rampe 1	10 K/min bis 300°C	25 K/min bis 190°C
Rampe 2	-	10 K/min bis 320°C
Haltezeit	5 min	15 min
Constant Pressure	145 kPa	145 kPa
Beginn der Datenaufnahme	4 min	4 min

### 3.3 Entwicklung einer SPME-Methode (VOC)

Für alle Messungen wurden, sofern nicht anders angeführt, 10 µL VDA 278-Kontrollmix (entspricht einer Absolutmenge von 110 ng für jede Einzelsubstanz) in ein Headspace-Vial mit Rührkern eingebracht und sofort mit einem Crimp-Deckel verschlossen. Die Rührerfrequenz betrug 250 rpm und die Desorption erfolgte für 10 min bei 270°C Injektortemperatur. Für die Faser PEG 60 µm erfolgte die Desorption aufgrund ihrer geringeren Stabilität bei 250°C.

#### 3.3.1 Thermostatisierzeit

Generell wird eine Thermostatisierzeit von 5 min aufgrund der geringen Probenmengen als ausreichend angesehen. Um zu überprüfen, ob eine längere Thermostatisierzeit einen positiven Einfluss auf das Ergebnis hat, wurde die Probelösung mit einer DVB/CAR/PDMS 50/30 µm StableFlex Faser bei einer Expositionszeit von 20 min, einer Expositionstemperatur von 60°C und Thermostatisierzeiten von 5 und 30 min vermessen. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Alle weiteren Versuche wurden mit einer Thermostatisierzeit von 5 min durchgeführt.

#### 3.3.2 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Fasern, Expositionszeiten und -temperaturen

Die Extraktionseigenschaften der sieben unterschiedlichen Fasern, die in Tabelle 7 angeführt sind, wurden untersucht. Dazu wurde die jeweilige Faser bei Expositionszeiten von 10 und 20 min und bei Expositionstemperaturen von 40, 60 und 80°C getestet. Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

#### 3.3.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur

Die Faser DVB/CAR/PDMS 50/30 µm 2 cm StableFlex wurde bei Expositionszeiten von 10, 20 und 30 min und bei Expositionstemperaturen von 40, 50 und 60°C getestet. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt.

### **3.4 Entwicklung einer SPME-Methode (Fog)**

Die Optimierung der SPME-Methode zur Untersuchung der für Fogging verantwortlichen Substanzen erfolgte als die Entwicklung der VOC-Methode schon weit fortgeschritten war. Die dort gewonnenen Erkenntnisse konnten so in die Methodenentwicklung einfließen. Für alle Messungen wurden, sofern nicht anders angeführt, 10 µL Fog-Mix (entspricht einer Absolutmenge von 100 ng für jede Einzelsubstanz) in ein Headspace-Vial mit Rührkern eingebracht und sofort mit einem Crimp-Deckel verschlossen. Die Rührerfrequenz betrug 250 rpm und die Desorption erfolgte für 10 min bei 270°C Injektortemperatur. Die höchste untersuchte Expositionstemperatur von 150°C ist die Temperatur, die in der Thermostatisierungskammer des Autosamplers maximal erreicht werden kann.

#### **3.4.1 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Expositionszeiten und -temperaturen**

Da die für die VOC-Methode verwendete Faser DVB/CAR/PDMS 50/30 µm 2 cm StableFlex laut Herstellerangaben bis zu einer molaren Masse von 275 g/mol geeignet ist und die Verbindungen im Fog-Mix diesen Wert teilweise beträchtlich überschreiten, wurde zunächst eine PDMS 30 µm Faser verwendet. Diese Faser ist für molare Massen bis zu 500 g/mol geeignet und stellt somit das Erfassen aller Verbindungen im Fog-Mix sicher.

Die Proben wurden nach einer Thermostatisierungszeit von 5 min bei Expositionstemperaturen von 60, 80, 100, 120 und 150°C und bei Expositionszeiten von 10, 20 und 40 min vermessen. Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

#### **3.4.2 Einfluss der Thermostatisierungszeit**

Um zu untersuchen, ob die Thermostatisierungszeit bei den im Vergleich zur VOC-Methode wesentlich höheren Expositionstemperaturen das Ergebnis maßgeblich beeinflusst, wurde die Probelösung mit einer DVB/CAR/PDMS 50/30 µm StableFlex Faser bei einer Expositionszeit von 30 min, einer Expositionstemperatur von 130°C und Thermostatisierungszeiten von 5 und 30 min vermessen. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Alle weiteren Versuche wurden mit einer Thermostatisierungszeit von 5 min durchgeführt.

#### **3.4.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur**

Die Probelösung wurde bei Expositionstemperaturen von 130°C und 150 °C bei Expositionszeiten von 20 und 30 min vermessen. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt.



## 3.5 Methodvalidierung

### 3.5.1 Validierung der VOC-Methode

Zur Validierung der VOC-Methode wurden jeweils 10, 25, 50 und 100 ng der im VDA 278-Kontrollmix enthaltenen Verbindungen in 10 µL Methanol gelöst und unter den optimierten VOC-Bedingungen vermessen.

Zusätzlich wurde die Methode an den drei Realproben validiert. Dazu wurden jeweils 10, 25, 50 und 100 ng der im VDA 278-Kontrollmix enthaltenen Verbindungen und jeweils 50 ng Benzol-d6, Toluol-d8, o-Xylol-d10, p-Xylol-d10 und Dodecan-d26 als interne Standards gelöst in 10 µL Methanol zu den jeweiligen Proben zugegeben und unter den optimierten VOC-Bedingungen vermessen. Die gewählten Probenmengen sollten einerseits so groß sein, dass eine ausreichende Empfindlichkeit und eine möglichst einfache Handhabbarkeit gegeben sind. Andererseits ist darauf zu achten, dass es zu keiner Fasersättigung kommt; die Ergebnisse der Messungen müssen also linear sein. Als geeignet erwiesen sich die in Tabelle 10 gelisteten Probenmengen, die sowohl für die Validierung als auch für die Analyse der Probenmaterialien verwendet wurden.

Tabelle 10: Für die Validierung und die Analyse der Proben eingesetzte Probenmengen

Probe	Einwaage / mg
S	13
BA	200
BB	1000

Es wurden Fünffachbestimmungen durchgeführt. Die Validierung erfolgte mittels des Excel-Makros ValiData.

Weiters wurde eine SIM-Methode erstellt, um die damit erreichbaren Nachweisgrenzen zu ermitteln. Die Nachweisgrenze wurde als dreifachen Wert des Detektorrauschens abgeschätzt. In Tabelle 11 sind die Target- und Qualifier-Ionen für die im VDA 278-Kontrollmix enthaltenen Verbindungen angeführt.

Tabelle 11: Target- und Qualifier-Ionen der eingesetzten SIM-Methode

Verbindung	Target-Ion	Qualifier-Ion
Benzol	78	-
C7	57	71
Toluol	91	92
C8	57	71
p-Xylol	91	106
C9	57	71
o-Xylol	91	106
C10	57	71
2-Ethylhexanol	83	70
C11	57	71
2,6-Dimethylphenol	122	107
C12	57	71
C13	57	71
C14	57	71
DCHA	138	181
C15	57	71
C16	57	71

### 3.5.2 Validierung der Fog-Methode

Zur Validierung der Fog-Methode wurden 10, 25 und 50 ng der im Fog-Mix enthaltenen Verbindungen in 10 µL Methanol gelöst zunächst der VOC-Analyse unterzogen und anschließend unter den Fog-Bedingungen vermessen. Es wurden Fünffachbestimmungen durchgeführt. Die Messung wurde am GC/FID durchgeführt, da nur der darauf angebrachte Autosampler eine Expositionstemperatur von 150°C ermöglicht. Die Validierung erfolgte mittels des Excel-Makros ValiData.

### 3.6 Quantifizierung ausgewählter Verbindungen mittels Standardaddition

Die im VDA 278-Kontrollmix enthaltenen Verbindungen wurden in den Probenmaterialien mittels Standardaddition quantifiziert. Dazu wurden die Proben mit 10, 25, 50, 100 und 250 ng der jeweiligen Verbindungen, gelöst in 10 µL Methanol, versetzt und mit den optimierten VOC-Parametern vermessen.

### 3.7 Analyse der Probenmaterialien mit der entwickelten SPME-Methode

Die Kalibration erfolgte analog zur VDA 278-Empfehlung. Dazu wurden 5, 10, 20, 50 und 100 ng Toluol und n-Hexadecan in jeweils 10 µL Methanol zunächst mit den optimierten VOC-Parametern vermessen. Die daraus resultierenden Peakflächen für Toluol wurden zur

Erstellung der Kalibrationsgerade für die VOC-Analyse herangezogen. Anschließend wurden dieselben Lösungen mit den optimierten Fog-Parametern vermessen und aus den resultierenden Peakflächen für n-Hexadecan die Kalibrationsgerade für die Fog-Analyse erstellt. Die Detektion für die VOC-Analyse erfolgte mittels MS, die für die Fog-Analyse mittels FID. Es wurden Fünffachbestimmungen durchgeführt.

Die Probenmenge wurde so an die Emissionen des jeweiligen Probenmaterials angepasst, dass es zu keiner Überladung der Faser kam. Es wurden die in Tabelle 10 angeführten Probenmengen in ein Headspace-Vial mit Rührkern eingebracht. 10 µL Methanol wurden zugegeben und das Vial mit einem Crimp-Deckel verschlossen. Die Proben wurden zunächst mit den optimierten VOC-Parametern und anschließend mit den optimierten Fog-Parametern vermessen. Die Detektion für die VOC-Analyse erfolgte mittels MS, die für die Fog-Analyse mittels FID. Es wurden Fünffachbestimmungen durchgeführt.

### **3.8 Thermodesorptionsmessungen nach VDA 278**

Die Analysen mittels Thermodesorption wurden, so nicht anders angeführt, nach den Vorschriften der VDA 278-Empfehlung durchgeführt.

Vor der Durchführung der Messungen wurden die leeren Probenröhrchen und die mit Tenax® TA gefüllten Probenröhrchen bei 280°C für 5 min im Thermodesorber ausgeheizt. Weiters wurde die Kühlfalle bei 300 °C für 10 min ausgeheizt.

#### **3.8.1 Kalibration**

Zur Bestimmung der Responsefaktoren für die externen Standards Toluol und n-Hexadecan wurden jeweils 0.5, 1, 2, 3 und 4 µL der Kalibrationslösungen (0.5 g/L in Methanol) auf mit Tenax® TA gefüllte Probenröhrchen aufgebracht und zur Entfernung des Lösungsmittels für 3 min mit Stickstoff gespült. Die Messungen wurden mit den in Tabelle 12 angeführten Parametern für die VOC-Analyse (Toluol) und die Fog-Analyse (n-Hexadecan) durchgeführt.

#### **3.8.2 Analyse der Proben**

Es wurden etwa 30 mg Probenmaterial direkt in ein leeres Probenröhrchen eingewogen. Mit jeder Probe wurden zwei Röhrchen befüllt. Mit einem Röhrchen wurde nur die VOC-Analyse durchgeführt, mit dem zweiten Röhrchen VOC- und Fog-Analyse. Die verwendeten Geräteparameter sind in Tabelle 12 gelistet.

Tabelle 12: Geräteparameter der Thermodesorptionsanalyse

	Parameter VOC-Analyse	Parameter Fog-Analyse
<b>Thermodesorption</b>		
Desorptionstemperatur	90°C	120°C
Desorptionszeit	30 min	60 min
Kühlfalle	-10°C bis 300°C	-10 bis 300°C
<b>GC/MS</b>		
Starttemperatur	40°C für 2 min	50°C für 2 min
Rampe 1	3 K/min bis 92°C	25 K/min bis 160°C
Rampe 2	5 K/min bis 160°C	10 K/min bis 280°C
Rampe 3	10 K/min bis 280°C	-
Haltezeit	10 min	30 min
Beginn der Datenaufnahme	3 min	3 min

Zu Beginn der Messung und nach jeder Probenserie wurde ein leeres Probenröhrchen mit den Parametern der VOC-Analyse vermessen, um etwaige carry-over Effekte feststellen zu können. Zusätzlich wurden zur Kontrolle des Systems 4 µL VDA 278-Kontrollmix auf ein Tenax® TA gefülltes Probenröhrchen aufgebracht und mit den VOC-Parametern vermessen.

### 3.9 Analyse der Probenmaterialien mittels GC x GC

Aufgrund der wesentlich höheren Empfindlichkeit des zweidimensionalen Systems wurden deutlich geringere Probenmengen eingesetzt. Die in Tabelle 13 gelisteten Probenmengen wurden in ein Headspace-Vial mit Rührkern eingebracht und das Vial mit einem Crimp-Deckel verschlossen. Die gewählten SPME-Parameter entsprechen den in Tabelle 15 angeführten optimierten VOC-Parametern. Die Geräteeinstellungen sind in Tabelle 14 gelistet.

Tabelle 13: Einwaagen für die GC x GC-Messungen

Probe	Einwaage / mg
S	1.7
BA	7
BB	50

Tabelle 14: Parameter der GC x GC-Messungen

Starttemperatur	60°C, 1 min
Rampe	3 K/min bis 280°C
Constant pressure	84 kPa

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Entwicklung einer SPME-Methode (VOC)

#### 4.1.1 Thermostatisierzeit

Das Erhöhen der Thermostatisierzeit von 5 auf 30 min führte bei einigen Substanzen zu einem leichten Anstieg der Peakfläche, bei anderen zu einem leichten Rückgang. Auch in Bezug auf die Messwertschwankungen konnte kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Die Ergebnisse für die einzelnen Verbindungen sind in Abbildung 20 und 21 dargestellt. Aufgrund des geringen Einflusses auf das Analyseergebnis und zugunsten einer kürzeren Analysendauer wurde die Thermostatisierzeit bei 5 min belassen.

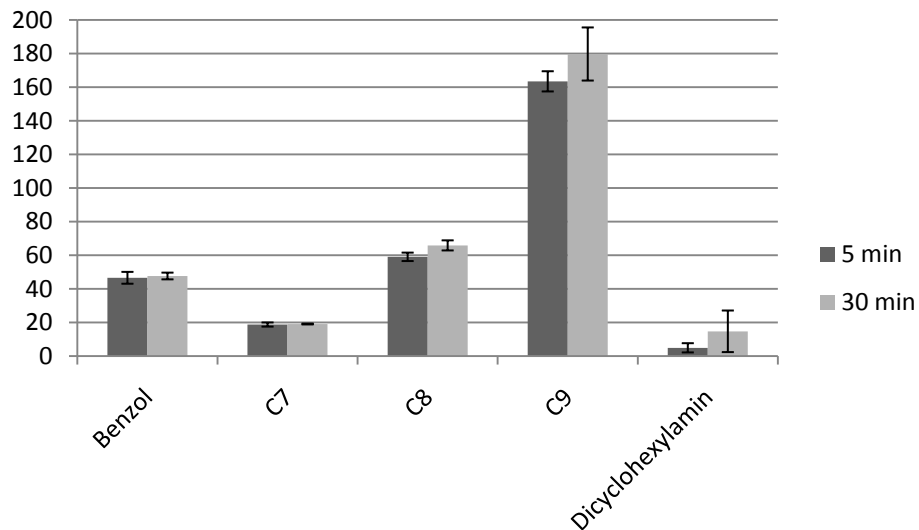


Abbildung 20: Einfluss der Thermostatisierzeit auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen

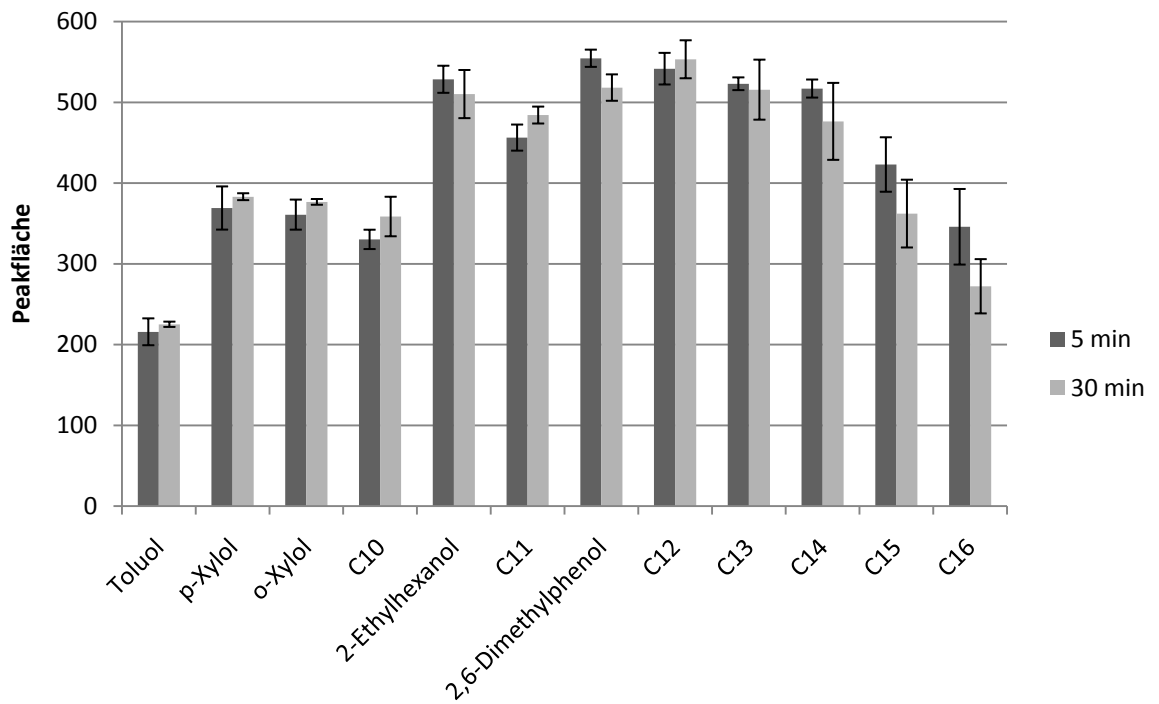


Abbildung 21: Einfluss der Thermostatisierzeit auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen

#### 4.1.2 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Fasern, Expositionszeiten und -temperaturen

Die Vorversuche wurden bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der Vergleich der einzelnen Fasern an dieser Stelle in Abbildung 22 und 23 nur für eine ausgewählte Methode dargestellt. Die Expositionszeit betrug 20 min, die Expositionstemperatur 40°C.

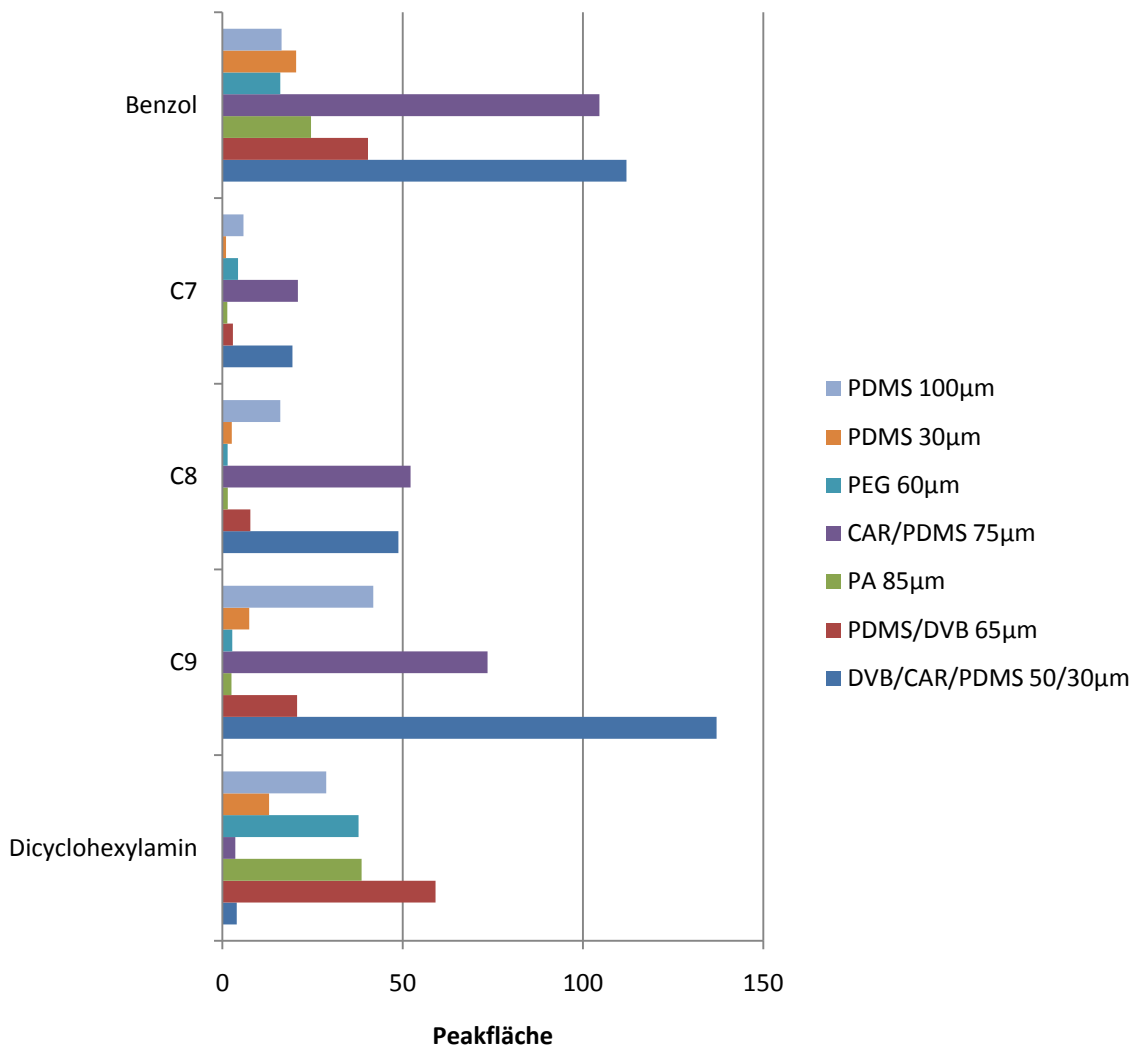


Abbildung 22: Einfluss der Faserbeschichtung auf die Peakfläche. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

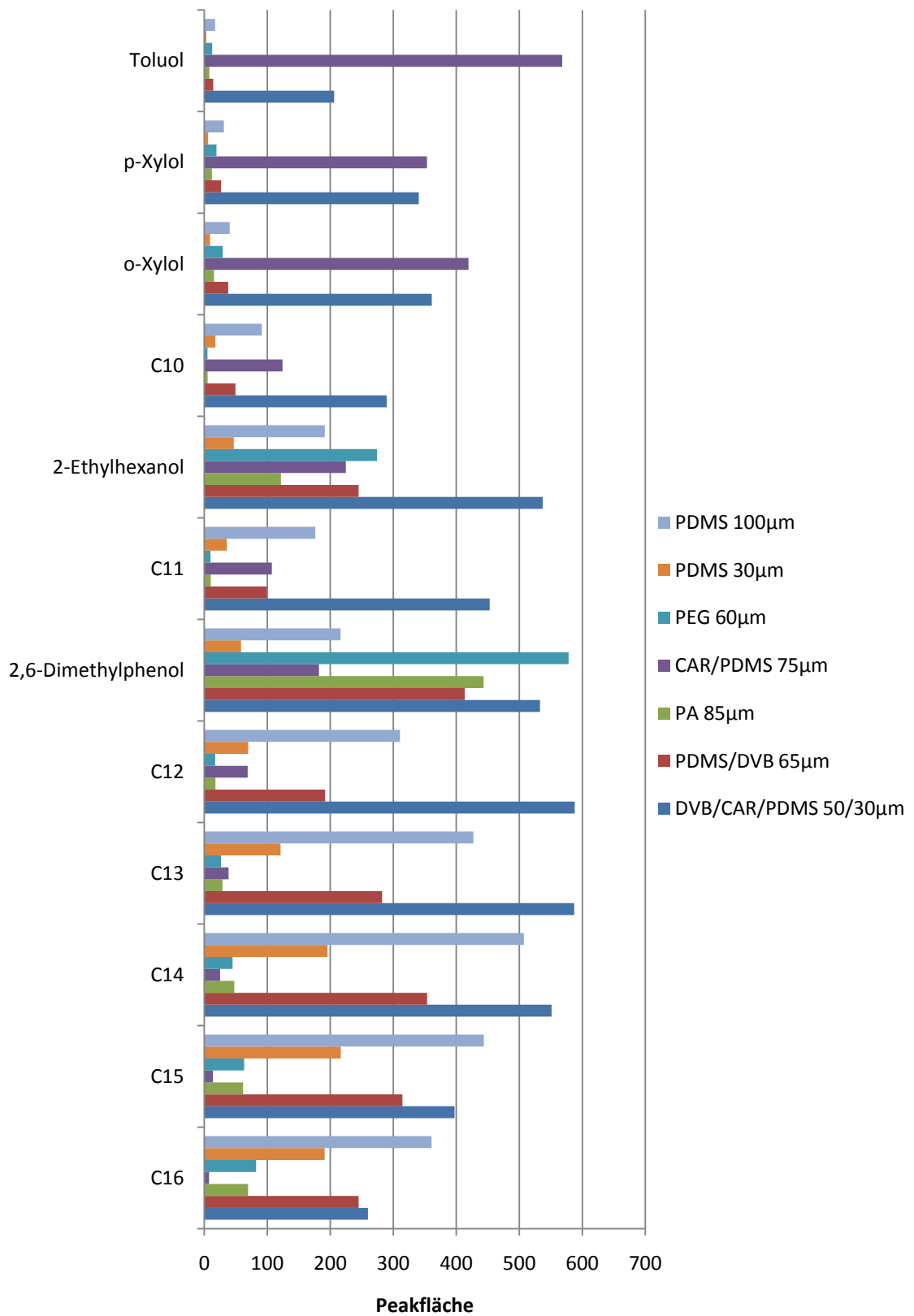


Abbildung 23: Einfluss der Faserbeschichtung auf die Peakfläche. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen



Die polaren Fasern PA 85  $\mu\text{m}$  und PEG 60  $\mu\text{m}$  zeigten erwartungsgemäß große Peakflächen für die polaren Analyten 2-Ethylhexanol und 2,6-Dimethylphenol, wobei die PEG 60  $\mu\text{m}$  Faser in beiden Fällen bessere Werte erzielte. Im Fall von Dicyclohexylamin schnitten beide Fasern ebenfalls überdurchschnittlich ab. Für die übrigen, unpolaren Analyten sind diese Fasern nicht geeignet. Die DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  Faser erreichte für 2-Ethylhexanol wesentlich bessere Werte als die polaren Fasern und für 2,6-Dimethylphenol ein annähernd mit der PEG 60  $\mu\text{m}$  Faser vergleichbares Ergebnis. Für nahezu alle anderen Analyten zeigte die DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  Faser sehr gute Ergebnisse. Für die leichtflüchtigen Verbindungen bis zum Elutionsbereich von *o*-Xylol weist diese Faser gemeinsam mit der Faser CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$  die besten Ergebnisse auf. Die CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$  Faser ist für leichtflüchtige Verbindungen besonders geeignet. Carboxen™ hat als hochporöses Kohlenstoff-Molekularsieb besonders gute Adsorptionseigenschaften für leichtflüchtige Verbindungen. Dies bestätigt sich auch durch die Abnahme der Peakflächen bei dieser Faser mit zunehmender Molekülgröße. Für die schwerer flüchtigen Analyten zeigen die Fasern DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  und PDMS 100  $\mu\text{m}$  die besten Eigenschaften. Die PDMS 100  $\mu\text{m}$  Faser weist allerdings für leichtflüchtige und polare Verbindungen nur unterdurchschnittliche Ergebnisse auf. Die Faser PDMS/DVB 65  $\mu\text{m}$  ist laut Herstellerangaben für flüchtige Verbindungen und Amine geeignet. Für Dicyclohexylamin, das bei allen Fasern vergleichsweise geringe Peakflächen und hohe Messwertschwankungen aufwies, wurde mit der PDMS/DVB 65  $\mu\text{m}$  Faser die größte Peakfläche erreicht. Die leichtflüchtigen Verbindungen wurden von dieser Faser schlecht erfasst, die schwererflüchtigen und die polaren Verbindungen relativ gut. Die Faser PDMS 30  $\mu\text{m}$  weist ebenso wie die Faser PDMS 100  $\mu\text{m}$  einen absorptiven Extraktionsmechanismus auf, durch die dünnere Schichtdicke werden aber schwerer flüchtige Verbindungen besser aufgenommen. Dieses Bild zeigte sich auch in den Vorversuchen. Für leichtflüchtige Verbindungen wurden mit dieser Faser sehr schlechte Ergebnisse erzielt, für schwerer flüchtige wesentlich bessere. Alle Fasern erreichten für DEHA nur sehr geringe Peakflächen und zusätzlich sehr große Messwertschwankungen. Da diese Verbindung im Elutionsbereich von C24 eluiert, übersteigt sie den Bereich, der von der VOC-Methode abgedeckt werden soll und wurde daher in der Entscheidungsfindung nicht berücksichtigt und in die später entwickelte Fog-Methode integriert. Die Faser DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  zeigt über den gesamten Analytbereich das beste Ergebnis. Durch die besondere Materialkombination von Carboxen™, das für leichtflüchtige Analyten gut geeignet ist, mit DVB, das für schwerer flüchtige und polare Verbindungen gute Ergeb-

nisse zeigt, ist diese Faser für ein sehr breites Analytspektrum geeignet. Zu beachten ist hierbei auch, dass diese Faser mit einer Länge von 2 cm doppelt so lang wie die übrigen untersuchten Fasern ist und daher eine größere Oberfläche aufweist. Aufgrund des adsorptiven Extraktionsmechanismus kann es bei dieser Faser allerdings zu Sättigungs- und Verdrängungseffekten kommen. Aus diesem Grund wurde auch die PDMS 100  $\mu\text{m}$  Faser, die von den Fasern mit adsorptiven Mechanismus die besten Ergebnisse lieferte, weiter untersucht und in Erwägung gezogen. Zur Entscheidungsfindung wurden die Probenmaterialien daher bei einer Expositionstemperatur von 40°C und bei einer Expositionszeit von 20 min mit den Fasern PDMS 100  $\mu\text{m}$  und DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  untersucht. Es zeigte sich, dass mit der Faser DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  wesentlich mehr Peaks bei deutlich größeren Signalen detektiert werden konnten als mit der Faser PDMS 100  $\mu\text{m}$ . Die Entscheidung für die Faser DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  wurde dadurch bestätigt und alle weiteren Versuche wurden mit dieser Faser durchgeführt.

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen den Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der von einer DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  Faser extrahierten Analyten bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min.

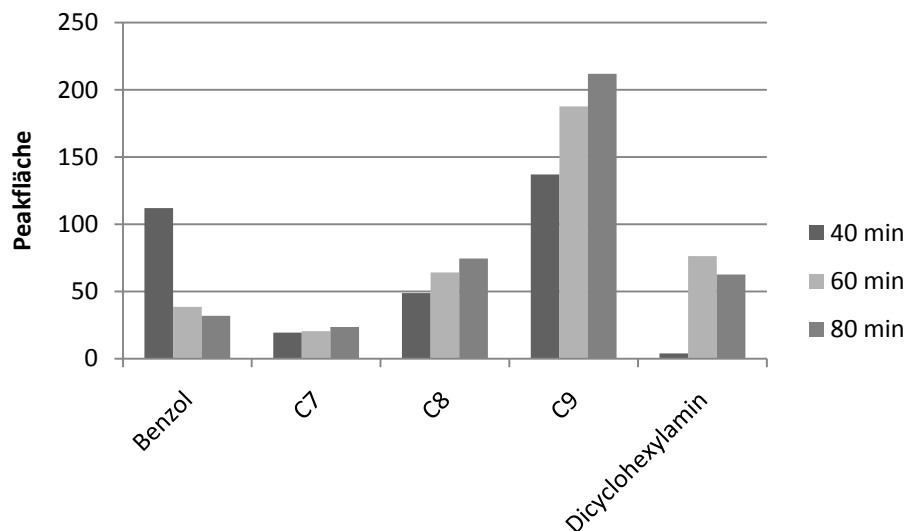


Abbildung 24: Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  2 cm StableFlex. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

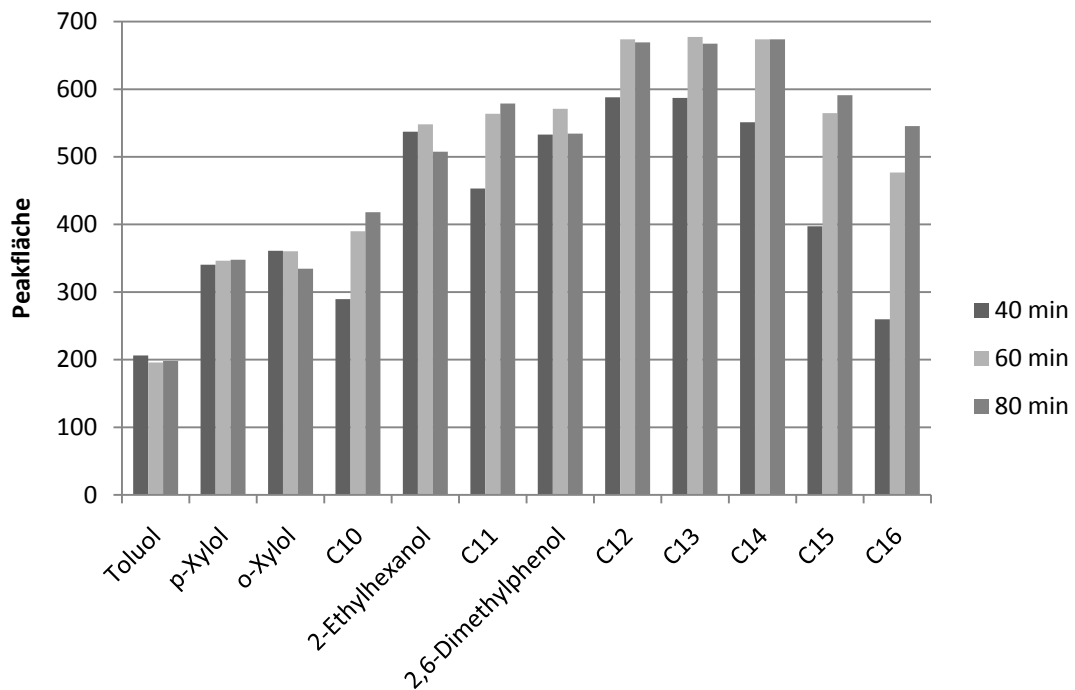


Abbildung 25: Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  2 cm StableFlex. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

Bei zunehmenden Expositionstemperaturen erfolgte ein Anstieg der Peakflächen der schwerer flüchtigen Verbindungen, da diese bei höheren Temperaturen verstärkt in die Gasphase übertreten. Für Benzol zeigte sich eine starke Abnahme der Peakfläche bei einem Temperaturübergang von 40 zu 60°C. Der Anstieg von 60 auf 80°C zeigte nur für C16 eine deutliche Steigerung der Peakfläche. Für die meisten Analyten war keine signifikante Änderung zu sehen. Um ein möglichst ausgewogenes Verhältnis zwischen leichtflüchtigen und schwerer flüchtigen Verbindungen zu erreichen, wurde der Temperaturbereich von 40 bis 60°C genauer betrachtet.

#### 4.1.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur

Abbildung 26 und 27 zeigen den Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der von einer DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  Faser extrahierten Analyten bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min.

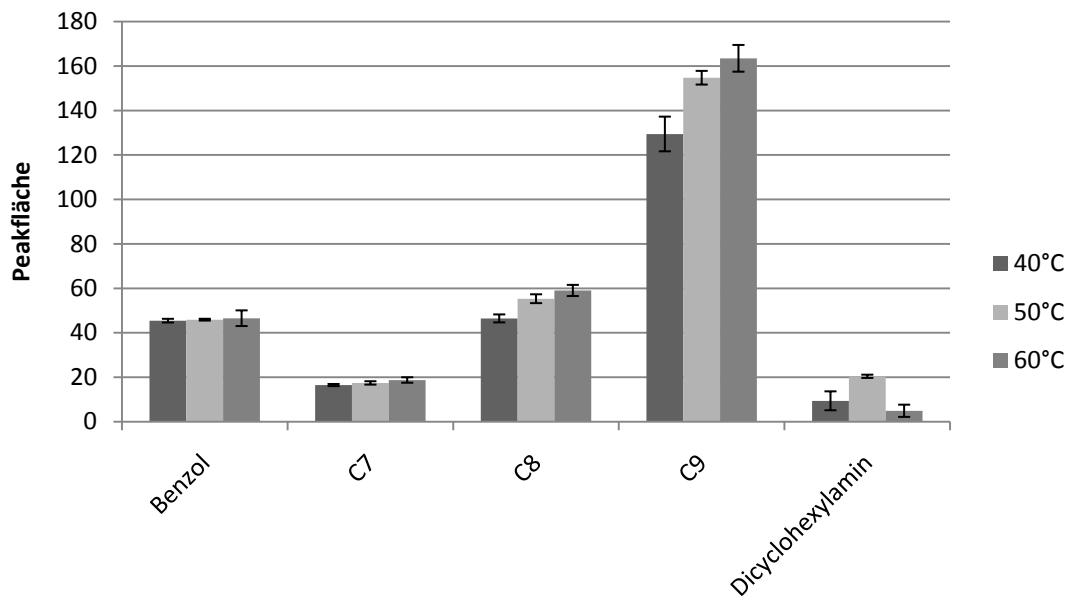


Abbildung 26: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 µm 2 cm StableFlex

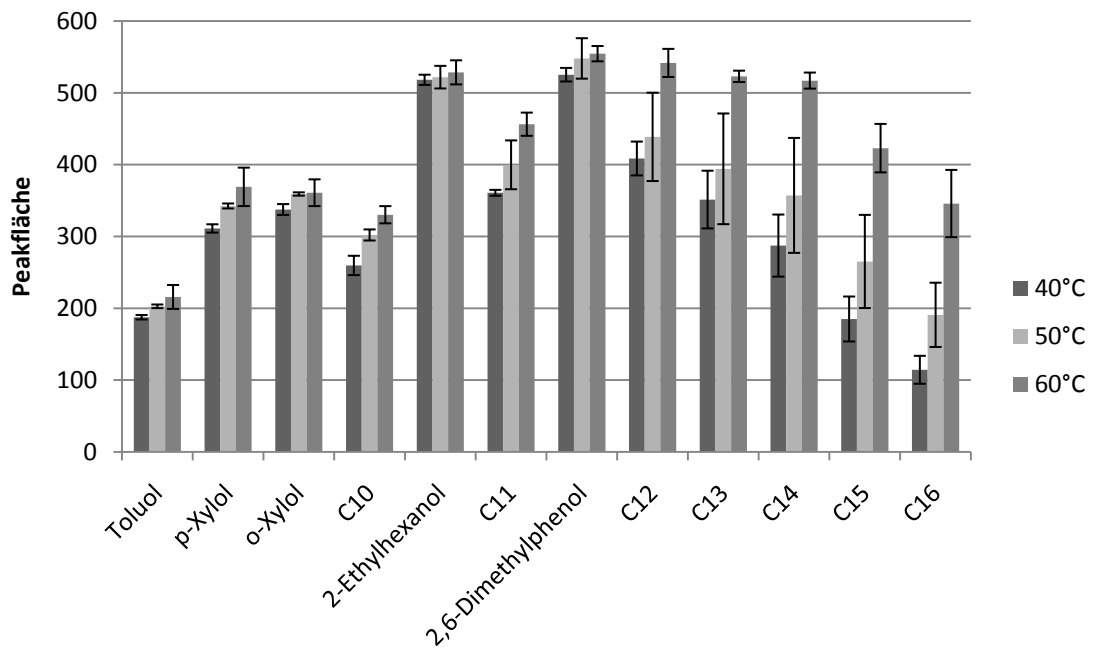


Abbildung 27: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 µm 2 cm StableFlex

Nach den Vorversuchen zur Ermittlung geeigneter Fasern, Expositionstemperaturen und Expositionszeiten wurde eine neue Faser eingesetzt, da die zuvor eingesetzte beschädigt wurde.

Eine Expositionstemperatur von 60°C zeigte sich für nahezu alle Verbindungen als am besten geeignet. Die starke Reduktion der Peakfläche von Benzol bei einem Übergang von 40 auf 60°C konnte hier nicht beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür ist der Einsatz der neuen Faser. Dicyclohexylamin wies erneut starke Messwertschwankungen auf. Diese Verbindung neigt aufgrund ihrer hohen Polarität zu Adsorptionseffekten, die sich negativ auf die Reproduzierbarkeit auswirken. Um den Einfluss der Expositionszeit auf die Peakflächen zu untersuchen, wurden Zeiten von 10, 20 und 30 min getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 und 29 dargestellt.

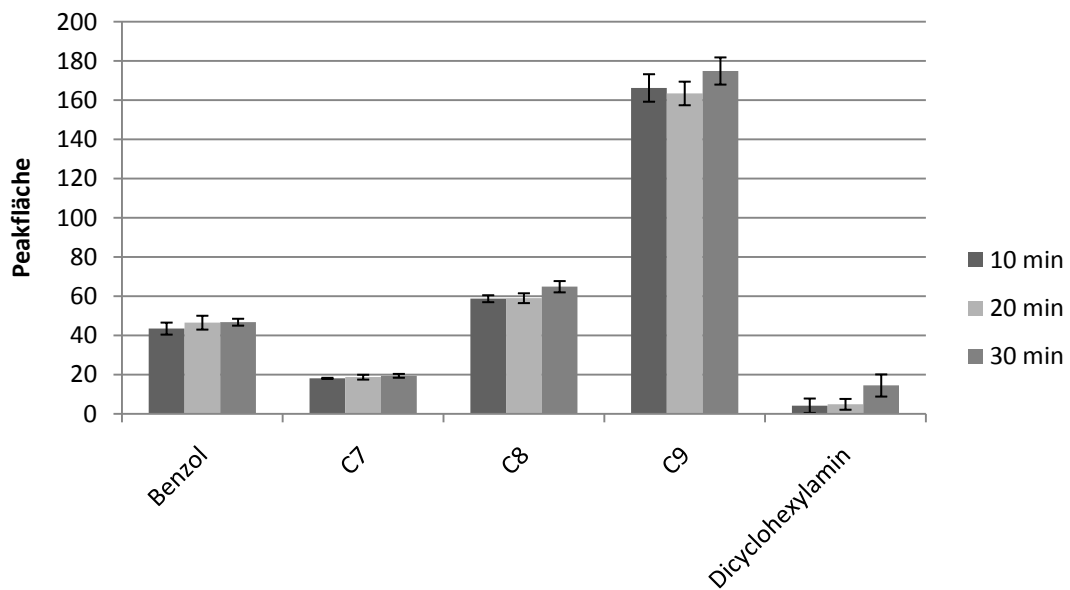


Abbildung 28: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  2 cm StableFlex

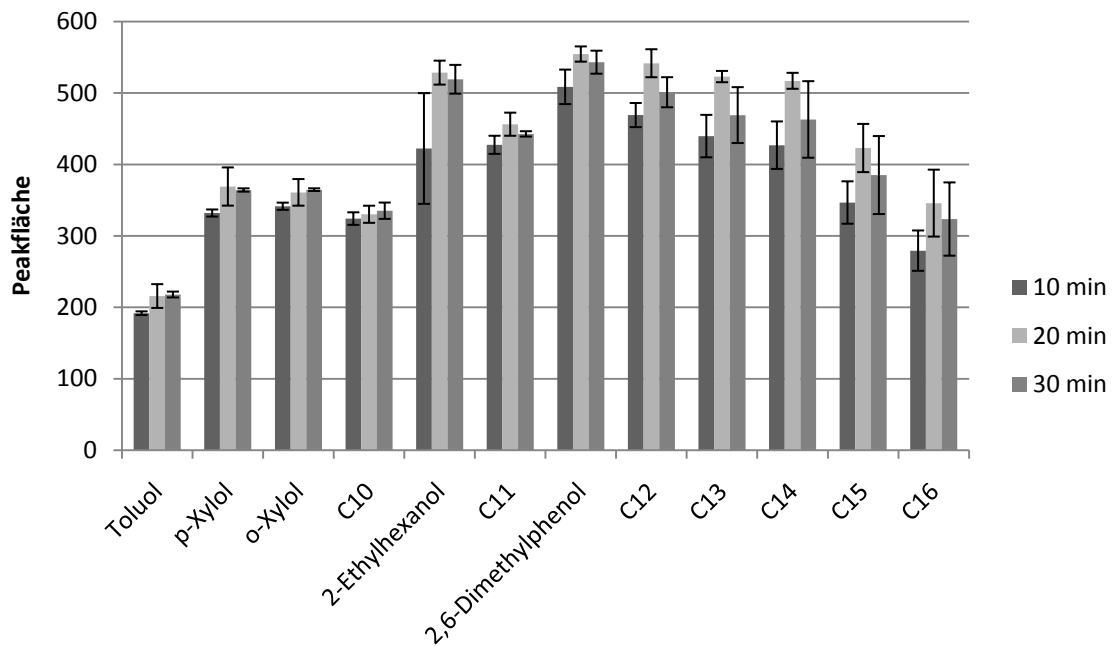


Abbildung 29: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  2 cm StableFlex

Eine Expositionszeit von 20 min erwies sich für den größten Teil der Verbindungen als optimal. Bei einer um 10 min reduzierten Expositionszeit wurden generell geringere Peakflächen erhalten, da die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Analyt und Faser noch nicht ausreichend fortgeschritten war. Bei einer um 10 min erhöhten Expositionszeit ist besonders für die schwerer flüchtigen Verbindungen ein eigentlich nicht zu erwartendes Absinken der Peakfläche zu erkennen. Möglicherweise treten hier bereits Sättigungseffekte und eine Verdrängung von Analyten auf. Sowohl das Absinken als auch der Anstieg bewegen sich allerdings stets im Bereich der Messwertschwankungen. Eine Expositionszeit von 20 min und eine Expositionstemperatur von 60°C wurden für die VOC-Methode ausgewählt.

## 4.2 Fog-Methode

### 4.2.1 Vorversuch zur Ermittlung geeigneter Expositionszeiten und -temperaturen

Die PDMS 30  $\mu\text{m}$  Faser erwies sich als geeignet für den Nachweis aller im Fog-Mix enthaltenen Substanzen. Wie schon bei der Entwicklung der VOC-Methode zeigt sich, dass Verbindungen mit niedrigeren Siedepunkten bei niedrigeren Expositionstemperaturen und kürzeren Expositionszeiten stärker sorbiert werden. Die Verbindungen C16 bis C20 zeigen Maxi-

ma bei einer Expositionstemperatur von 80°C und einer Expositionszeit von 10 min. Die Verbindungen C22 bis C26 weisen Maxima bei Expositionstemperaturen von 100 oder 120°C und einer Expositionszeit von 20 min auf. C28 zeigt bei 120°C und 40 min, C32 bei 150°C und 40 min die maximale Peakfläche. In Abbildung 30, 31 und 32 ist das Ergebnis anhand ausgewählter Substanzen dargestellt.

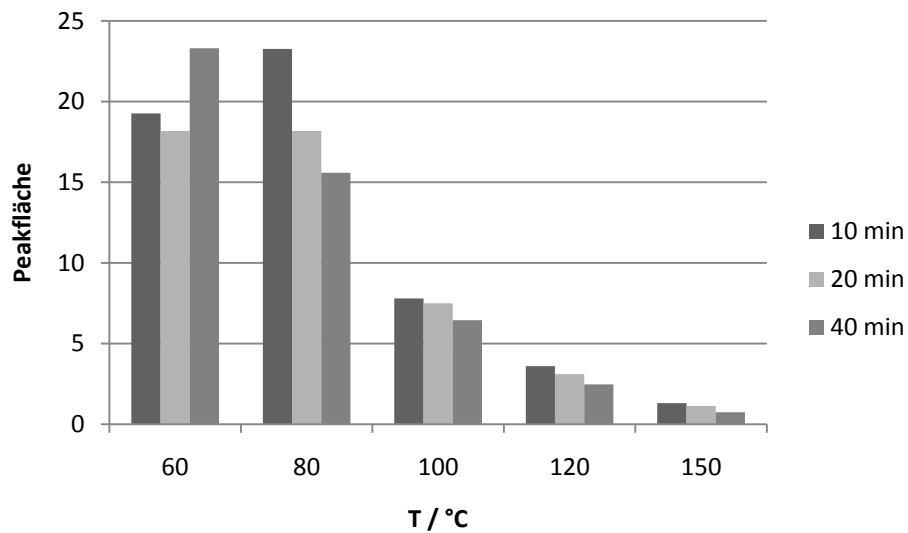


Abbildung 30: Peakflächen von C17 bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

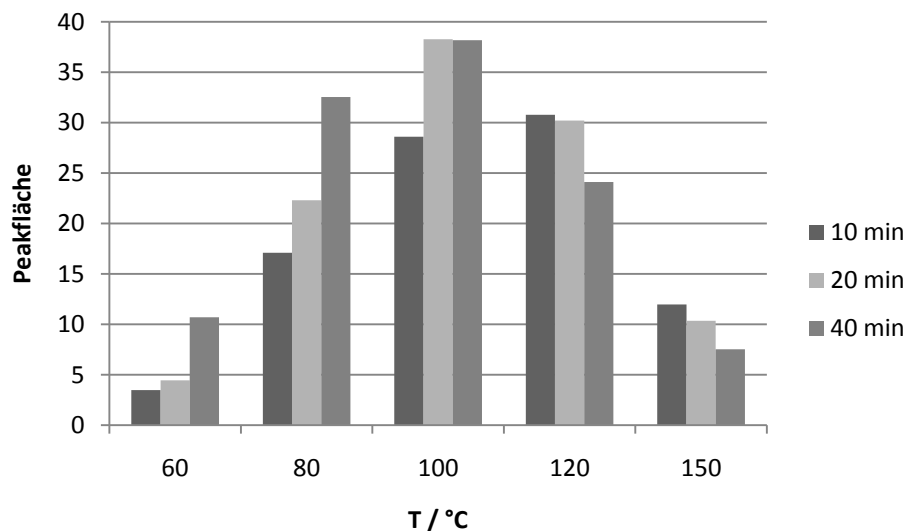


Abbildung 31: Peakflächen von C23 bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

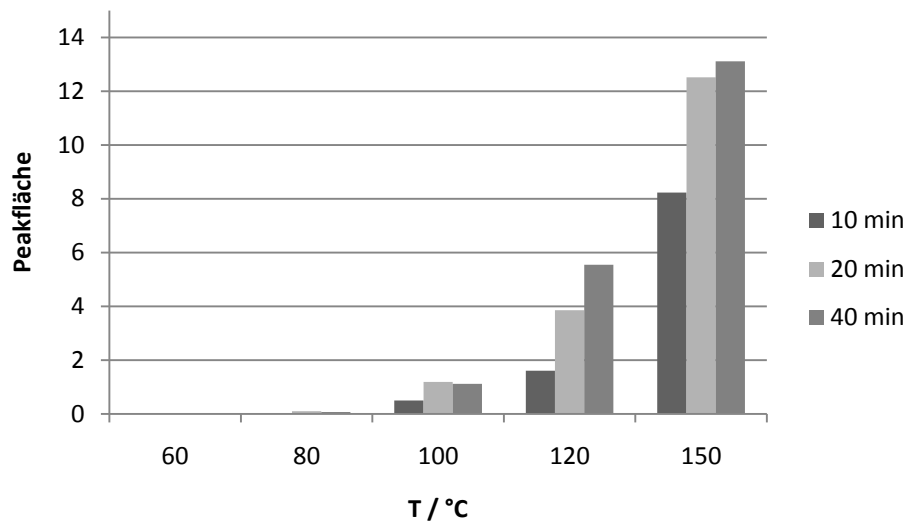


Abbildung 32: Peakflächen von C32 bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

Eine Steigerung der Expositionszeit von 20 auf 40 Minuten führte bei den meisten Verbindungen zu einem Rückgang der Peakfläche. Nur für die langkettigen Verbindungen C28 und C32 konnte ein kleiner Anstieg der Peakfläche beobachtet werden. Die weiteren Versuche wurden daher bei Expositionszeiten von 20 und 30 min durchgeführt. Für die endgültige Methode sollte die Faser DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  2 cm StableFlex verwendet werden. Diese weist eine höhere Affinität zu kürzerkettigen Verbindungen auf als die PDMS 30  $\mu\text{m}$  Faser. Da aus diesem Grund keine Empfindlichkeitsprobleme für die Verbindungen C16 bis C20 zu erwarten waren, wurde die Faser bei Expositionstemperaturen von 130 und 150°C getestet. Auf diese Weise sollte ein möglichst gutes Erfassen der langkettigen Verbindungen erreicht werden.

#### 4.2.2 Thermostatisierzeit

Das Erhöhen der Thermostatisierzeit führte bei allen Substanzen zu einer leichten Abnahme der Peakfläche, allerdings stets im Rahmen der Schwankungsbreite. Im Fall von C32 waren die Messwertschwankungen größer als die ermittelten Peakflächen; die Messungen waren in diesem Bereich also nur bedingt reproduzierbar. Auffällig war die geringere Schwankungsbreite der Ergebnisse für einen Teil der Analyten, die vermutlich an einer besseren Einstellung des Gleichgewichts zwischen Probe und Dampfraum liegt. Diese geringeren Schwankungsbreiten waren nur für einen Teil der Analyten zutreffend. Deshalb und auf-



grund des geringen Einflusses auf das Analysenergebnis und zugunsten einer kürzeren Analysendauer wurde die Thermostatisierzeit bei 5 min belassen.

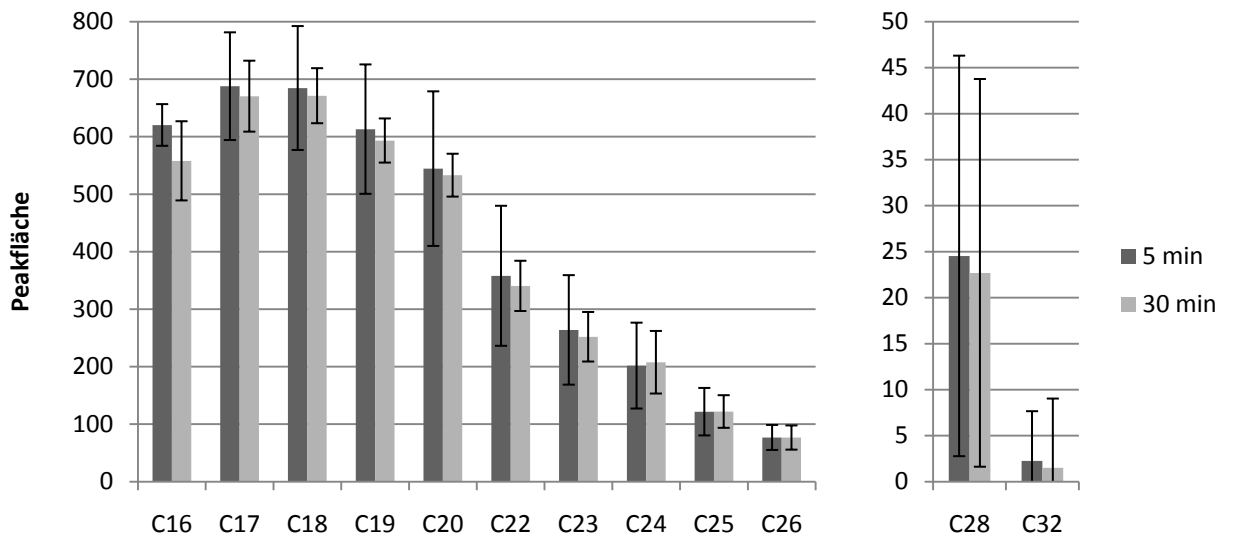


Abbildung 33: Einfluss der Thermostatisierzeit auf die Peakfläche der im Fog-Mix enthaltenen Substanzen, T=130°C, t= 30 min

#### 4.2.3 Ermittlung der optimalen Expositionszeit und -temperatur

Abbildung 34 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Expositionszeiten auf die Peakfläche der von einer DVB/CAR/PDMS 50/30 µm Faser extrahierten Analyten bei einer konstanten Expositionstemperatur von 150°C.

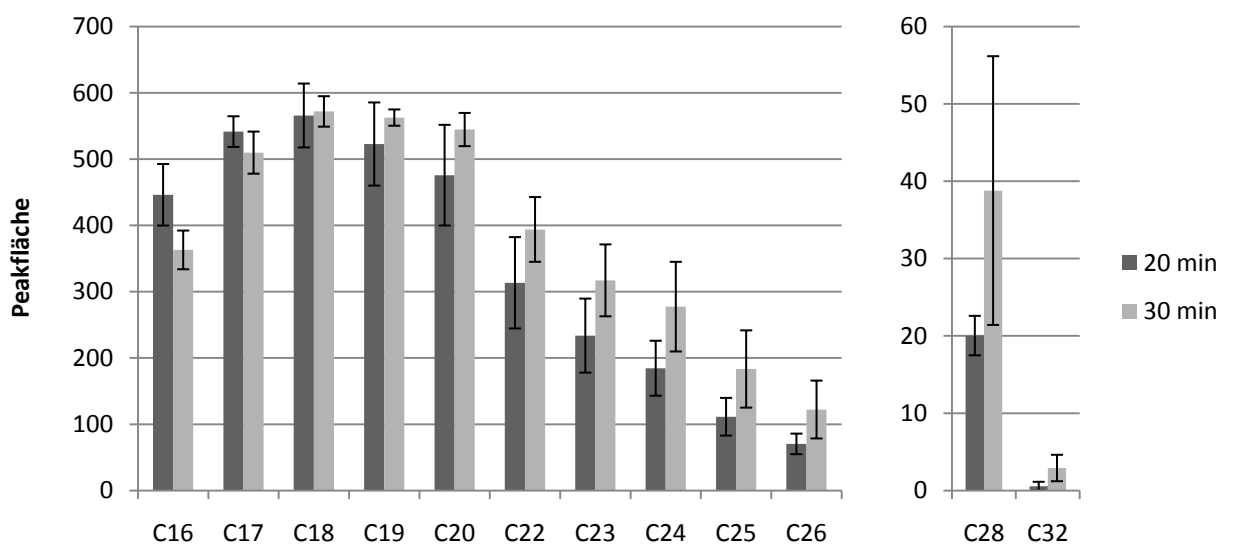


Abbildung 34: Einfluss unterschiedlicher Expositionszeiten auf die Peakfläche der im Fog-Mix enthaltenen Substanzen, T=150°C

Das Erhöhen der Expositionszeit von 20 auf 30 Minuten bringt für alle Analyten ab einer Länge von 19 Kohlenstoffatomen einen deutlichen Anstieg der Peakfläche.

Abbildung 35 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der von einer DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  Faser extrahierten Analyten bei einer konstanten Expositionszeit von 30 min.

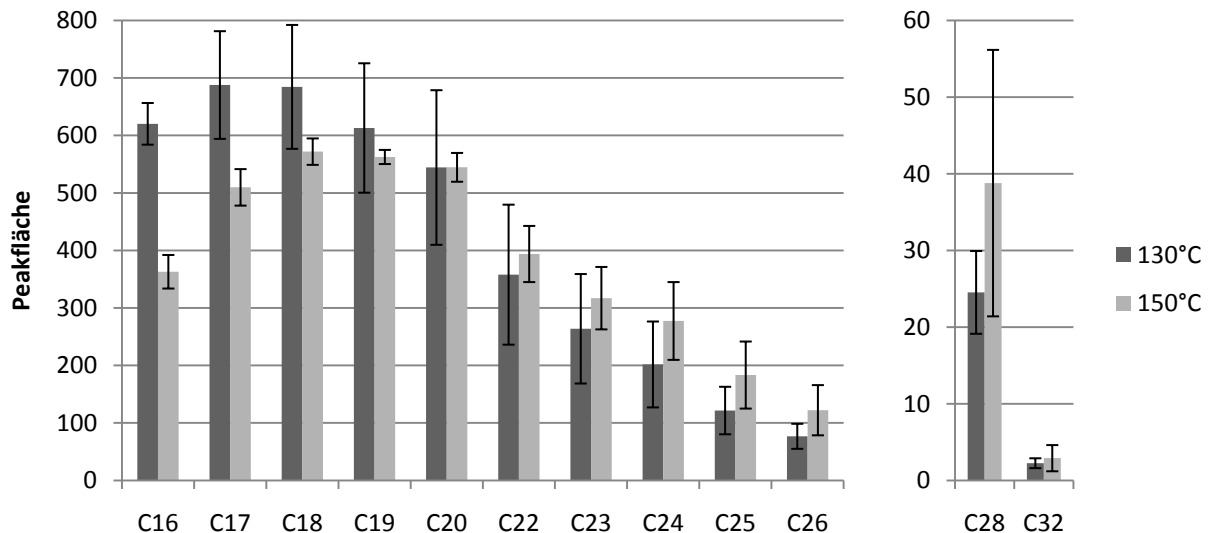


Abbildung 35: Einfluss der Expositionstemperatur auf die Peakfläche der im Fog-Mix enthaltenen Substanzen,  $t=30$  min

Das Erhöhen der Temperatur auf 150°C bewirkte einen deutlichen Anstieg der Peakflächen der längerkettigen Alkane bei gleichzeitigem Absinken der Peakflächen für die Verbindungen C16 bis C19. Da diese Verbindungen in jedem Fall ausreichende Peakflächen aufweisen, der Nachweis von C32 aber nur bei 150°C eindeutig gelingt, wurde diese Expositionstemperatur gewählt.

### 4.3 Zusammenfassung der optimierten Parameter

In Tabelle 15 sind die Parameter der entwickelten SPME-Methode zusammengefasst. Die VOC- und die Fog-Analyse werden nacheinander aus dem selben Probenvial durchgeführt.

Tabelle 15: Zusammenfassung der optimierten SPME-Parameter

Parameter	VOC-Methode	Fog-Methode
Faser	DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2cm	StableFlex
Thermostatisierzeit	5 min	5 min
Expositionszeit	20 min	30 min
Expositionstemperatur	60°C	150°C
Rührfrequenz	250 rpm	250 rpm
Desorption	10 min bei 270°C	10 min bei 270°C

Die GC- und MS-Parameter, die in Tabelle 9 angeführt sind, wurden beibehalten.

## 4.4 Ergebnisse der Validierung

### 4.4.1 Validierung der VOC-Methode

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der mit VDA 278-Kontrollmix und Fog-Mix durchgeführten Validierung gelistet.

Tabelle 16: Ergebnisse der Validierung

Verbindung	NG / ng	EG / ng	BG / ng	RSD / %	$r^2$	Bereich / ng
Benzol	2.7	5.5	9.4	10	0.9840	10-50
C7	3	6.1	10	13	0.9828	10-50
Toluol	5.2	10	17	17	0.9793	10-50
C8	5.1	10	17	12	0.9912	10-50
p-Xylol	2.5	5.1	8.7	11	0.9837	10-50
C9	3	6	10	12	0.9885	10-50
o-Xylol	2.6	5.1	8.7	11	0.9855	10-50
C10	2.6	5.1	8.7	11	0.9868	10-50
2-Ethylhexanol	3.4	6.8	11	14	0.9925	10-50
C11	2.7	5.6	9.4	12	0.9888	10-50
2,6-Dimethylphenol	2.9	5.8	9.9	13	0.9946	10-50
C12	4.1	8.3	14	18	0.9888	10-50
C13	4.8	9.7	15	21	0.9886	10-50
C14	5.7	11	19	24	0.9878	10-50
DCHA	33	66	212	146	0.9336	10-50
C15	5.7	11	18	25	0.9874	10-50
C16	5.7	11	18	22	0.9974	10-50
C17	6.6	13	21	29	0.9990	10-50
C18	6.7	14	22	29	1.000	10-50
C19	7.5	15	24	34	0.9986	10-50
C20	11	22	36	48	0.9818	10-50

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurden mittels der Kalibrationskurvenmethode nach linearer Regression ermittelt. Für diese Methode sollte die Kalibrierfunktion eigentlich in unmittelbarer Umgebung der zu erwartenden Nachweisgrenze erstellt werden; die hier gewählten Kalibrationspunkte liegen also teilweise zu hoch. Die Wahl geringerer Konzentrationen für die Erstellung der Kalibrierfunktion würde daher voraussichtlich zu niedrigeren berechneten Nachweisgrenzen führen.

Die Methode wurde zusätzlich durch Zugabe des VDA 278-Kontrollmix zu den Realproben validiert. Die Auswertung erfolgte über die zugegebenen internen Standards Benzol-d6, Toluol-d8, o-Xylol-d10, p-Xylol-d10 und Dodecan-d26. Aufgrund der komplexen Probenmatrix wurden möglichst ungestörte Ionen zur Auswertung herangezogen, was sich besonders im Falle der n-Alkane als schwierig erwies. In den Tabellen 17, 18, 19 und 20 sind die zur Auswertung herangezogenen Ionen sowie die Ergebnisse der Validierung dargestellt.

Tabelle 17: Parameter zur Auswertung mittels internen Standards

<b>Interner Standard</b>	<b>Ion</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Ion</b>
Benzol-d6	84	Benzol	78
		C7	43
Toluol-d8	98	Toluol	91
		C8	57
		C9	57
p-Xylol-d10	116	p-Xylol	91
o-Xylol-d10	116	o-Xylol	91
		C10	57
		2-Ethylhexanol	83
		C11	57
		2,6-Dimethylphenol	122
C12-d26	66	C12	57
		C13	57
		C14	57
		DCHA	138
		C15	57
		C16	57

Tabelle 18: Ergebnisse der Validierung für die Probe S

<b>Verbindung</b>	<b>NG / ng/g</b>	<b>EG / ng/g</b>	<b>BG / ng/g</b>	<b>RSD / %</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>Bereich / ng/g</b>
Benzol	508	1000	1846	8.7	0.9957	770-19000
C7	492	1000	1769	9.5	0.9953	770-19000
Toluol	354	708	1231	5.2	0.9987	770-19000
C8	285	569	1000	9.8	0.9976	770-7700
p-Xylol	146	292	523	2.7	0.9998	770-19000
o-Xylol	154	300	538	2.8	0.9999	770-19000
C10	1077	2231	3846	21	0.9784	770-19000
2-Ethylhexanol	531	1077	1846	10	0.9959	770-19000
2,6-Dimethylphenol	469	923	1692	9.6	0.9964	770-19000
C12	508	1000	1769	10	0.9933	770-19000
C14	523	1077	1846	9.8	0.9984	770-19000
C16	254	515	846	15	0.9968	770-3800

Tabelle 19: Ergebnisse der Validierung für die Probe BA

<b>Verbindung</b>	<b>NG / ng/g</b>	<b>EG / ng/g</b>	<b>BG / ng/g</b>	<b>RSD / %</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>Bereich / ng/g</b>
Benzol	29	55	100	14	0.9875	50-500
C7	29	60	100	16	0.9987	50-500
Toluol	45	90	145	31	0.9962	50-250
p-Xylol	13	25	44	6.5	0.9969	50-500
C9	18	35	60	8.8	0.9978	50-500
o-Xylol	12	24	43	6.4	0.9970	50-500
2-Ethylhexanol	40	80	130	35	0.9560	50-250
2,6-Dimethylphenol	50	100	170	29	0.9832	50-500
C12	42	85	135	40	0.9922	50-250
C14	60	120	205	32	0.9577	50-500

Tabelle 20: Ergebnisse der Validierung für die Probe BB

Verbindung	NG / ng/g	EG / ng/g	BG / ng/g	RSD / %	r <sup>2</sup>	Bereich / ng/g
Benzol	7.6	15	27	9.7	0.9996	10-250
C7	5.4	11	19	7.8	0.9998	10-250
Toluol	8.2	16	29	9.1	0.9985	10-250
p-Xylol	4.2	8.5	15	5.9	0.9997	10-250
C9	8.3	17	29	11	0.9997	10-250
o-Xylol	3.8	7.5	13	5.2	0.9998	10-250
C10	6.2	12	22	8.8	0.9982	10-250
2-Ethylhexanol	6.5	13	23	9.1	0.9970	10-250
C11	3.8	7.5	13	5.6	0.9997	10-250
2,6-Dimethylphenol	8.0	16	28	12	0.9971	10-250
C12	3.2	6.6	11	4.8	0.9998	10-250
C13	4.7	10	17	6.8	0.9992	10-250
C14	8.6	17	30	12	0.9994	10-250
C15	11	22	38	16	0.9996	10-250
C16	13	26	46	19	0.9998	10-250

Die nicht in den Tabellen angeführten n-Alkane konnten aufgrund zahlreicher Coelutionen mit anderen Verbindungen und mangels ungestörter Ionen nicht validiert werden. Dicyclohexylamin zeigte sich erneut als schwer nachweisbar. Aufgrund der hohen Polarität dieser Verbindung kommt es vermutlich zu zahlreichen Wechselwirkungen und Adsorptionseffekten. Besonders deutlich war dies im Fall des polaren PC/ABS-Copolymers der Probe BB zu erkennen. Hier führte sogar die höchste zugegebene Analytmenge von 250 ng Dicyclohexylamin nicht zu einem eindeutigen Detektorsignal. Aber auch für die unpolaren PP-Proben konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse für diese Verbindung erhalten werden.

Die an die Emissionen der Probe angepasste Probenmenge zeigt sich als eindeutiger Vorteil in Bezug auf niedrigere Nachweisgrenzen.

Die mit der SIM-Methode ermittelten Nachweisgrenzen liegen für die meisten Verbindungen (Benzol, Toluol, C8, p-Xylol, C9, o-Xylol, C10, C12, C13, C14, C15, C16) zwischen 0.01 und 0.1 ng. Für 2-Ethylhexanol konnte eine Nachweisgrenze von 0.003 ng ermittelt werden. Für 2,6-Dimethylphenol weist diese einen Wert von 1.7 ng auf; für DCHA 7.5 ng. Für C7 und C13 konnte die Nachweisgrenze nicht eindeutig ermittelt werden, da Verunreinigungen, die ebenfalls die häufigen Ionen 57 und 71 aufwiesen, mit diesen Verbindungen coeluierten. Diese Ergebnisse zeigen einerseits, dass mit einer SIM-Methode eine deutliche Steigerung

der Empfindlichkeit erreicht werden kann. Andererseits führt auch die Ermittlung der Nachweisgrenze über das dreifache Detektorrauschen zu geringeren Werten als eine Berechnung über die Kalibrationskurvenmethode.

#### 4.4.2 Validierung der Fog-Methode

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der Validierung der Fog-Methode gelistet.

Tabelle 21: Ergebnisse der Validierung der Fog-Methode

Verbindung	NG / ng	EG / ng	BG / ng	RSD / %	r <sup>2</sup>	Bereich / ng
C16	5.3	10	16	16	0.9977	10-50
C17	3.0	6.0	10	13	0.9998	10-50
C18	2.8	5.8	9.8	12	0.9990	10-50
C19	2.7	5.4	9.2	12	0.9965	10-50
C20	3.2	6.3	11	14	0.9945	10-50
C22	3.8	7.7	13	18	0.9866	10-50
C23	3.2	6.5	11	15	0.9888	10-50
C24	3.2	6.4	11	14	0.9920	10-50
DEHA	4.9	10	15	35	0.9572	10-50
C25	2.5	5.0	8.5	12	0.9958	10-50
C26	2.6	5.1	8.7	12	0.9934	10-50
C28	2.9	5.9	10	14	0.9825	10-50
C32	11	22	36	46	0.9995	10-50

Die erreichten Nachweisgrenzen liegen für den Großteil der Verbindungen zwischen 2.5 und 5.3 ng; einzig C32 weist mit 11 ng einen deutlich höheren Wert auf. Die Nachweisgrenzen liegen damit im Bereich der entwickelten VOC-Methode, was besonders bemerkenswert ist, weil der eingesetzte Fasertyp laut Herstellerangaben nur bis zu einem Molekulargewicht von 275 geeignet ist. Dies entspricht der Masse von C19, insofern sind die Ergebnisse für Verbindungen bis zu C32 unerwartet gut. Die Verfahrensstandardabweichungen liegen für die meisten Analyten zwischen 12 und 18 % und damit etwas höher als die der VOC-Methode. Bei C32 zeigt sich anhand der hohen Abweichung von 46%, dass die Methode in diesen hohen Siedebereichen erwartungsgemäß eine deutlich geringere Reproduzierbarkeit aufweist. Die Abweichung von 35% für DEHA ist mit der Detektion mittels FID begründbar. Es tritt eine teilweise Coelution bei einer deutlich kleineren Peakfläche dieser Verbindung mit C24 auf, die die Integration erschwert. Im Falle einer massenselektiven Detektion könnte die Reproduzierbarkeit und damit auch die Nachweisgrenze erheblich verbessert werden. Die einzige Anforderung der VDA 278-Empfehlung bezüglich der Fog-

Methode ist das Erreichen einer Erfassungsgrenze von 200 ng für C32. Mit einer Erfassungsgrenze von 22 ng unterschreitet die entwickelte SPME-Methode diesen Wert deutlich und erfüllt somit die Anforderungen. Da in der VDA 278-Empfehlung für die Bestimmung des Fog-Wertes nur eine Einfachbestimmung vorgesehen ist, gibt es keinerlei Vorgaben bezüglich der Reproduzierbarkeit der Methode.

#### 4.4.3 Vergleich der Ergebnisse der Validierung mit den Anforderungen der VDA 278-Empfehlung

Die zu erreichenden Mindestanforderungen für die entwickelte SPME-Methode ergeben sich aus den Vorgaben der VDA 278-Empfehlung. Diese verlangt das Unterschreiten der in Tabelle 22 angeführten Erfassungsgrenzen.

Tabelle 22: Geforderte und erreichte Erfassungsgrenzen

	<b>Verbindung</b>	<b>in VDA 278 verlangt</b>	<b>mit SPME-Methode erreicht</b>
VOC-Analyse	Toluol	< 40 ng	10 ng
	C20	< 60 ng	22 ng
Fog-Analyse	C32	< 200 ng	22 ng

Die geforderten Erfassungsgrenzen konnten für alle angegebenen Analyten unterschritten werden; die Anforderungen wurden somit erfüllt. Die VDA 278-Empfehlung gibt keine definierten Angaben bezüglich der geforderten Reproduzierbarkeit der Messungen. Einzig die aus einer Doppelbestimmung ermittelten VOC-Werte dürfen nicht um mehr als 20% vom Mittelwert der beiden Werte abweichen. Für den Fog-Analysenlauf ist laut VDA 278 nur eine Einfachbestimmung durchzuführen. Hinsichtlich der zu erreichenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für einzelne Analyten werden keine Angaben gemacht.



#### 4.4 Quantifizierung ausgewählter Substanzen mittels Standardaddition

Tabelle 25 zeigt die über Standardaddition quantifizierten Verbindungen in den einzelnen Probenmaterialien.

Tabelle 23: Ergebnisse der Standardaddition

Probe	Verbindung	Konzentration $\mu\text{g/g}$	RSD / %
Probe S	Toluol	0.17	6.8
	C8	0.12	9.7
	p-Xylol	0.048	4.5
	C10	0.39	9.1
	C12	1.0	10
	C14	0.22	13
	C16	0.11	15
Probe BA	C7	0.077	8.8
	Toluol	1.0	23
	p-Xylol	0.00049	6.0
	C9	0.080	5.9
	C12	0.82	38
	C14	0.53	25
Probe BB	Toluol	0.044	9.1
	p-Xylol	0.014	5.9
	o-Xylol	0.0069	5.2
	C10	0.0093	8.8
	C12	0.013	4.8
	C13	0.0025	6.8
	C14	0.010	12
	C15	0.0035	16
C16	0.0053	19	

Benzol, 2-Ethylhexanol, Undecan und 2,6-Dimethylphenol konnten in keiner der Proben eindeutig nachgewiesen werden. Dicyclohexylamin konnte aus den in Punkt 4.4.1 angeführten Gründen nicht nachgewiesen werden.

#### 4.5 Analyse der Probenmaterialien mit der entwickelten SPME-Methode

##### 4.5.1 Kalibration

Aus den erhaltenen Kalibrationspunkten wurden nach Gleichung (6) und (7) die Responsefaktoren  $R_f$  berechnet. Der Mittelwert dieser  $R_f$  wurde zur Berechnung der Ergebnisse als Toluol- bzw. n-Hexadecanäquivalent herangezogen. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Kalibration dargestellt.

$$R_f = \frac{\mu g \text{ Toluol}}{\text{Peakfläche}} * 10^6 \quad (6)$$

$$R_f = \frac{\mu g \text{ n-Hexadecan}}{\text{Peakfläche}} * 10^6 \quad (7)$$

Tabelle 24: Ergebnisse der SPME-Kalibration

	$R_f$	$R^2$
VOC-Analyse	0.02099	0.9986
Fog-Analyse	1226	0.9959

#### 4.5.2 Ergebnisse der VOC-Analyse

Die Tabellen 25, 26 und 27 geben einen Überblick über die in den einzelnen Proben identifizierten Verbindungen, deren Konzentrationen ausgedrückt in Toluoläquivalenten und die ermittelten Summenwerte.

Tabelle 25: Konzentrationen der identifizierten Verbindungen in Probe S

Substanzklasse	Verbindung	rt / min	c / $\mu\text{g/g}$	RSD / %
Alkane und Alkene	Summe aller Alkane und Alkene		399	4.3
daraus identifiziert	2-Methylpenten	4.252	0.036	4.8
	2,4-Dimethylhexan	7.064	0.08	7.1
	4-Methyl-2-hepten	7.594	0.025	6.0
	n-Octan	8.441	0.10	12
	2,3,5-Trimethylhexan	8.792	1.0	8.4
	2,4-Dimethylheptan	8.913	21	5.5
	2,3-Dimethylheptan	9.035	0.07	19
	4-Methyloctan	9.751	4.3	4.7
	4-Methylnonan	11.685	0.20	4.9
	2-Methylnonan	11.728	0.16	2.4
	n-Decan	12.407	0.7	6.1
	4-Methylundecan	14.53	2.5	4.6
	n-Dodecan	15.971	1.8	6.1
	n-Tetradecan	19.114	1.1	6.1
	n-Hexadecan	21.905	0.7	23
Aromaten	Toluol	7.895	0.10	5.1
	Ethylbenzol	9.873	0.020	18
	Styrol	10.49	0.33	19
	p-Diisopropylbenzol	15.782	0.13	22
Phenole	Phenol	11.962	0.62	29
	2,4-Di-tert-butylphenol	20.901	3.3	8.4
Alkohole	Butanol	5.619	0.036	11
	p-Acetylcumylalkohol	21.115	14	13
Aldehyde	Benzaldehyd	11.911	0.037	47
	n-Decanal	16.146	1.2	25
Ketone	2-Butanon	4.389	0.59	4.9
	3-Methyl-2-butanon	5.582	0.05	7.8
	3-Pentanon	6.319	0.22	10
	2-Methyl-3-pentanon	7.455	0.04	11
	4-Methyl-2-heptanon	11.259	0.12	13
	6-Methyl-5-hepten-2-on	12.181	0.20	25
	4-(Methylethyl)phenylethanon	18.702	1.9	8.3
	4-Isopropenylacetophenon	19.478	3.3	4.1
	Nerylaceton	20.038	0.39	25
	p-Acetylacetophenon	20.315	27	3.7
Säuren	Essigsäure	4.117	0.07	14
	Benzoessäure	15.222	0.13	60

Fortsetzung Tabelle 25

Substanzklasse	Verbindung	rt / min	c / µg/g	RSD / %
Ester	Methylcarbonat	4.788	0.02	37
	Methylpropionat	5.035	0.08	7.8
	Butansäuremethylester	6.835	0.07	6.4
	Hexansäureethylester	12.336	0.24	51
	Dibutylphthalat	25.52	0.05	32
	Hexadecansäuremethylester	25.878	0.20	26
Ether	1,2-Epoxy-2-methylbutan	4.559	0.02	17
Amine	Triethylamin	6.125	0.47	21
Amide	Dimethylformamid	8.093	0.026	9
Pyridine	Pyridin	7.375	0.075	11
	2,6-Dimethylpyridin	10.203	0.089	9
Indolizine	2,3-Diazaindolizin	12.252	0.45	28
Urethane	Methylurethan	7.252	0.024	28

Tabelle 26: Konzentrationen der identifizierten Verbindungen in Probe BA

Substanzklasse	Verbindung	rt / min	c / µg/g	RSD / %
Alkane und Alkene	Summe aller Alkane und Alkene		48	6.2
daraus identifiziert	3-Methylpentan	4.13	0.11	12
	2-Methylpenten	4.252	0.0023	5.8
	2-Methyl-2-penten	4.584	0.0025	12
	Methylcyclopentan	5.027	0.0062	4.9
	2-Methyl-1,3-pentadien	5.231	0.088	5.9
	n-Heptan	6.369	0.0027	9.1
	2,5-Dimethylhexan	7.007	0.0020	8.4
	2,4-Dimethylhexan	7.064	0.026	7.3
	2-Methylheptan	7.729	0.012	7.9
	4-Methylheptan	7.773	0.0078	9.2
	4-Octen	8.38	0.062	6.7
	3-Octen	8.438	0.96	10
	2-Octen	8.571	0.65	10
	3-Methyl-2-hepten	8.659	0.39	6.2
	2,4-Dimethylheptan	8.912	1.3	7.7
	2,4-Dimethylhepten	9.328	0.083	5.1
	1-Propylcyclopenten	9.515	0.0035	4.6
	2,3-Dimethylheptan	9.633	0.060	25
	4-Methyloctan	9.751	0.83	5.4
	n-Nonan	10.463	0.021	6.4
	2,6-Dimethyl-1,3,6-Heptatrien	10.561	0.010	12
	n-Dodecan	15.972	0.43	9.7
	n-Tetradecan	19.115	0.093	15
	n-Hexadecan	21.904	0.021	32
Aromaten	Toluol	7.898	0.26	3.9
	Ethylbenzol	9.878	0.0025	8.7
	p-Xylol	10.036	0.0017	13
Phenole	2,4-Di-tert-butylphenol	20.903	0.47	12
Alkohole	Diethylenglycol	11.637	0.016	4.8
	Glycerin	11.731	0.36	21
	Benzylalkohol	13.21	0.0093	44
Aldehyde	3-Methoxypropanal	6.639	0.0064	10
	3-Methyl-2-butenal	8.15	0.0082	6.5
Ketone	2-Butanon	4.412	0.052	7.1
	3-Methyl-2-butanon	5.596	0.0026	3.1
	1-Hydroxy-2-propanon	5.663	0.0064	6.9
	2-Pentanon	6.131	0.017	6.9
	3-Pentanon	6.331	0.0064	8.9
	4-Methyl-2-heptanon	11.266	0.0040	3.4
	2-Cyclohexenon	11.321	0.0018	12
Säuren	Benzoessäure	15.225	0.014	7.2

Fortsetzung Tabelle 26

<b>Substanzklasse</b>	<b>Verbindung</b>	<b>rt / min</b>	<b>c / µg/g</b>	<b>RSD / %</b>
Ester	Butansäuremethylester	6.845	0.0034	4.5
	2-Hydroxypropansäuremethylester	7.194	0.0025	2.9
	Butandisäuredimethylester	12.952	0.56	3.2
	Hexadecansäuremethylester	25.878	0.25	54
	Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	26.375	0.0080	50
	Octadecansäuremethylester	28.027	0.055	53
Ether	1,3-Dimethoxypropen	10.203	0.011	7.1

Tabelle 27: Konzentrationen der identifizierten Verbindungen in Probe BB

Substanzklasse	Verbindung	rt / min	c / µg/g	RSD / %
Alkane und Alkene	Summe aller Alkane und Alkene		0.423	7.9
daraus identifiziert	n-Heptan	6.365	0.00012	6.8
	Cyclohexylethylen	9.066	0.0012	24
	4-Ethenylcyclohexen	9.319	0.040	8.1
	1-Ethyl-1,4-cyclohexadien	10.746	0.0019	5.9
	Ethylpropylcyclopentan	10.915	0.00053	6.6
	3-Ethylidencyclohexen	11.03	0.00091	8.7
	4-Ethylidencyclohexen	11.101	0.00079	12
	3-Ethyl-4-octen	11.413	0.0016	12
	n-Decan	12.407	0.0074	8.1
	n-Dodecan	15.971	0.017	9.6
	n-Tetradecan	19.115	0.0088	24
	n-Pentadecan	20.552	0.0019	11
	n-Hexadecan	21.903	0.010	43
Aromaten	Toluol	7.895	0.022	2.4
	Chlorbenzol	9.602	0.291	4.4
	Ethylbenzol	9.873	0.093	8.6
	p-Xylol	10.024	0.015	2.3
	Styrol	10.490	0.76	3.9
	o-Xylol	10.554	0.0021	18
	Allylbenzol	11.595	0.0052	5.0
	Propylbenzol	11.746	0.010	10
	2-Phenylpropen	12.284	0.078	7.9
	1,3,5-Trimethylbenzol	12.548	0.0061	3.1
	Naphthalen	16.326	0.0015	12
	2-Methylnaphthalen	18.165	0.00035	7.3
	1-Methylnaphthalen	18.479	0.00031	13
	4-Phenylcyclohexen	20.282	0.00040	33
	2,6-Diisopropyl-naphthalen	23.548	0.00028	41
Phenole	Phenol	11.962	0.40	19
	p-tert-Butylphenol	17.649	0.014	26
	2,4-di-tert-Butylphenol	20.901	0.011	24
	Butylhydroxytoluol	21.078	0.0042	13
Alkohole	Butanol	5.619	0.00037	22
	Benzylalkohol	13.211	0.013	9.5
Aldehyde	2-Butenal	5.404	0.00022	23
	n-Hexanal	8.450	0.0034	14
	Benzaldehyd	11.911	0.0094	31
	n-Octanal	12.505	0.0081	8.3
	n-Decanal	16.146	0.0041	9.5

Fortsetzung Tabelle 27

Substanzklasse	Verbindung	rt / min	c / µg/g	RSD / %
Ketone	2-Butanon	4.389	0.0048	4.6
	3-Methyl-2-butanon	5.582	0.00054	5.5
	3-Pentanon	6.319	0.0018	1.9
	1-Cyclopropylethanon	7.195	0.00028	17
	2-Methyl-3-pentanon	7.449	0.00029	11
	3-Heptanon	10.208	0.00047	5.6
	2-Heptanon	10.283	0.00042	10
	Acetophenon	13.942	0.047	13
Säuren	Propansäure	5.980	0.0037	13
	2-Propensäure	6.118	0.0019	9.3
	Butansäure	7.771	0.00022	7.8
	2,2-Dimethylpropansäure	8.168	0.0015	11
Ester	Methylcarbonat	4.788	0.00025	10
	Propansäuremethylester	5.025	0.0010	16
	Methylmetacrylat	6.624	0.00085	8.2
	Butansäuremethylester	6.835	0.00058	7.8
	2-Ethylhexylacrylat	8.232	0.00040	14
	1-Methoxy-2-propylacetat	9.753	0.00037	6.7
	Methylphenylcarbonat	15.24	0.011	10
	2-Ethylhexyloxalsäureoctylester	22.766	0.00026	19
Ether	Hexadecansäuremethylester	25.877	0.00027	5.1
	1,3-Dioxolan	4.696	0.00053	11
	Longicyclen	19.495	0.016	8.4
	Isolongifolen	19.782	0.00633	11
Thiophene	Longifolen	20.054	0.022	10
	Thiophen	5.866	0.00041	7.3
Amide	Dimethylformamid	8.093	0.00035	12
	Propanamid	9.442	0.0020	29
Nitrile	3-Hydroxypropannitril	9.174	0.016	8.9
	4-Phenylbutyronitril	18.566	0.0029	23
Pyridine	Pyridin	7.375	0.00075	9.1
Urethane	Methylurethan	7.253	0.00026	19

In den PP-Proben S und BA sind offenkettige Kohlenwasserstoffe für den größten Anteil der Emissionen verantwortlich, während deren Anteil an den Emissionen der PC/ABS-Probe BB vergleichsweise gering ist. PP enthält aufgrund seiner Molmassenverteilung zahlreiche Oligomere, die beim Erwärmen der Probe emittieren. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen der Standardaddition zeigt für viele Verbindungen deutliche Abweichungen. Diese sind einerseits darauf zurückzuführen, dass die Angabe der Ergebnisse in Toluoläquivalent aufgrund der unterschiedlichen Affinität zur Faserbeschichtung manche Verbindungen über- und andere unterbewertet. Andererseits erfolgte die Quantifizierung bei der Vermessung der Proben über das TIC, bei der Standardaddition hingegen über ein möglichst



ungestörtes Ion. Zusätzlich wurde bei der Standardaddition ein interner Standard eingesetzt. Dadurch ist den Ergebnissen der Standardaddition grundsätzlich eine höhere Qualität zuzuschreiben.

Die in Tabelle 28 angeführten VOC-Summenwerte zeigen mit relativen Standardabweichungen zwischen 4.4 und 6.5% gute Reproduzierbarkeiten. In der VDA 278-Empfehlung wird die maximal zulässige Abweichung der mit Thermodesorptionsmessungen ermittelten VOC-Werte vom Mittelwert mit 20% angegeben; die Reproduzierbarkeit der SPME-Messungen erfüllt daher diese Voraussetzung.

Tabelle 28: VOC-Summenwerte der untersuchten Proben, Mittelwerte aus Fünffachbestimmung, Angabe in Toluoläquivalent

Probe	c / $\mu\text{g/g}$	RSD / %
S	472	4.4
BA	51.4	6.5
BB	2.41	6.5

Wie schon bei der Auswahl der Probenmenge vermutet, zeigt sich Probe S als am stärksten belastet, Probe BB am geringsten.

#### 4.5.3 Ergebnisse der Fog-Analyse

In Tabelle 29 sind die Summenwerte der einzelnen Proben ausgedrückt in n-Hexadecanäquivalent dargestellt. Die Integration erfolgte dazu ab der Elution von C16.

Tabelle 29: Fog-Summenwerte der untersuchten Proben, Mittelwerte aus Fünffachbestimmung, Angabe in n-Hexadecanäquivalent

Probe	c / $\mu\text{g/g}$	RSD / %
S	1184	5.3
BA	112	7.3
BB	14	4.6

Auch hier zeigte Probe S die größte Belastung, Probe BB die geringste. Die relativen Standardabweichungen der Mittelwerte der Fünffachbestimmungen liegen im selben Bereich wie die der VOC-Summenwerte. Da die Detektion am FID erfolgte, war es hier nicht möglich, einzelne Verbindungen zu identifizieren. Es ist aber davon auszugehen, dass es sich bei einem überwiegenden Teil der Verbindungen um höhere offenkettige Kohlenwasserstoffe handelt.

In Abbildung 36 ist zur Veranschaulichung ein bei den Fog-Messungen erhaltenes Chromatogramm der Probe BA dargestellt.

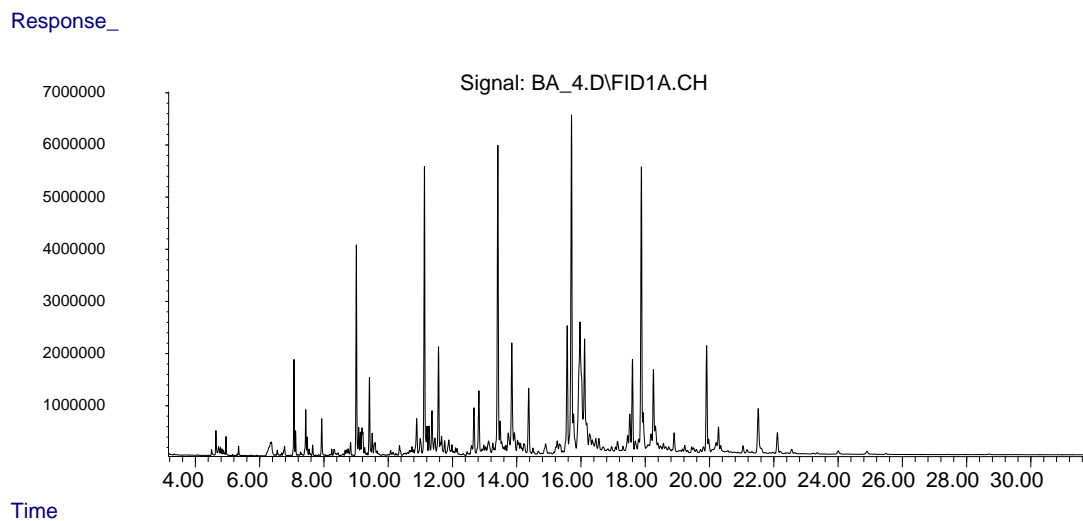


Abbildung 36: SPME-GC/FID Chromatogramm der Fog-Analyse der Probe BA

## 4.6 Thermodesorptionsanalysen nach VDA 278

### 4.6.1 Kalibration

Aus den erhaltenen Kalibrationspunkten wurden nach Gleichung (6) und (7) die Responsefaktoren  $R_f$  berechnet. Der Mittelwert dieser  $R_f$  wurde zur Berechnung der Ergebnisse als Toluol- bzw. Hexadecanäquivalent herangezogen. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Kalibration dargestellt.

Tabelle 30: Ergebnisse der Thermodesorptionskalibration

	$R_f$	$R^2$
VOC-Lauf	0.0437	0.9958
Fog-Lauf	0.0334	0.9989

### 4.6.2 Aufgetretene Probleme

Bei den Thermodesorptionsmessungen traten einige gravierende Probleme auf, die im folgenden Abschnitt dargestellt sind. Zunächst wurde ein relativ hoher Luftanteil (rund 6 % Stickstoff) im System festgestellt. Thermodesorber führen häufiger zu einem höheren Luftanteil als andere Probeneinlasssysteme, dieser kann sich besonders bei höheren Ofentemperaturen negativ auf den Zustand der Trennsäule auswirken. In Abbildung 37 ist das

Chromatogramm der Analyse des VDA 278-Kontrollmix dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einer Temperatur von etwa 240°C extremes Säulenbluten auftritt. Dabei zersetzt sich das Polysiloxangerüst der Säule, wobei diese nach und nach abgebaut und zerstört wird.

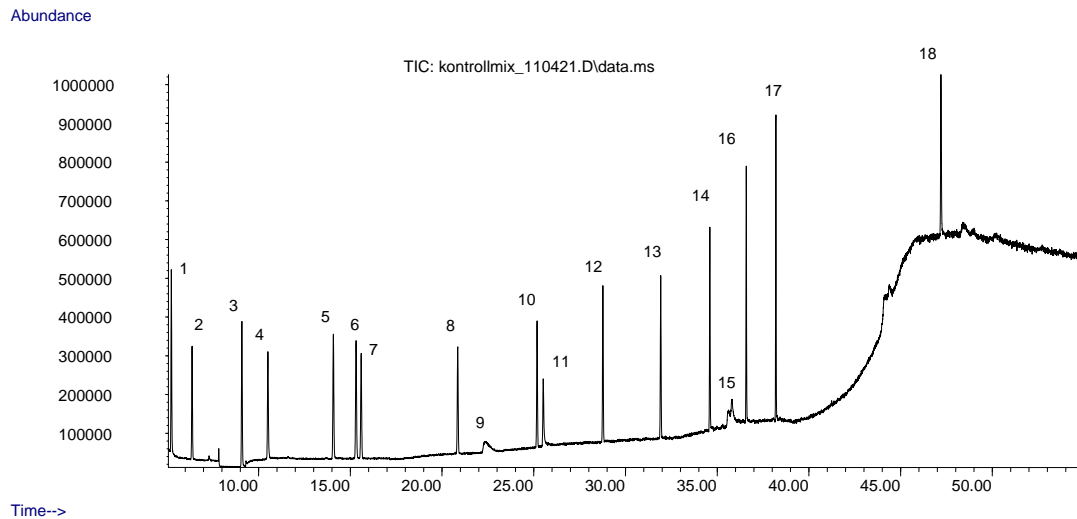


Abbildung 37: Thermodesorptionschromatogramm des VDA 278-Kontrollmix. 1: Benzol, 2: C7, 3: Toluol, 4: C8, 5: p-Xylol, 6: o-Xylol, 7: C9, 8: C10, 9: 2-Ethylhexanol, 10: C11, 11: 2,6-Dimethylphenol, 12: C12, 13: C13, 14: C14, 15: DCHA, 16: C15, 17: C16, 18: DEHA

Der Kontrollmix enthält neben zahlreichen unpolaren auch drei polare Verbindungen. Anhand der Peakform und -fläche dieser Substanzen können Rückschlüsse auf mögliche aktive Stellen im System gezogen werden. Aktive Stellen, meist freie Silanolgruppen, treten mit polaren Verbindungen in Wechselwirkung und verzögern oder verhindern deren Vorankommen im System. Im Falle von 2,6-Dimethylphenol ist ein leichtes Peaktailing zu erkennen; die Signale von 2-Ethylhexanol und Dicyclohexylamin sind stark verbreitert und weisen asymmetrische Formen auf. Die Trennsäule konnte als Ursache für diese Verbreiterungen ausgeschlossen werden, in dem der Kontrollmix mittels Flüssiginjektion vermessen wurde. Alle Verbindungen wurden in diesem Fall als scharfe Peaks detektiert. Die aktiven Stellen sind daher im Thermodesorptionssystem zu suchen, wobei die Kühlfalle als wahrscheinlichste Ursache anzunehmen ist.

Bei der Vermessung der Proben traten große Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf. Jede Probe wurde vier Mal vermessen, wobei jeweils zwei dieser Messungen am selben Tag stattfanden. Wie in Abbildung 38 für die Probe S zu erkennen ist, tritt

bei den späteren Messungen eine deutlich sichtbare Verschiebung der Retentionszeiten auf; ein Zeichen für einen Abbau des Säulenmaterials.

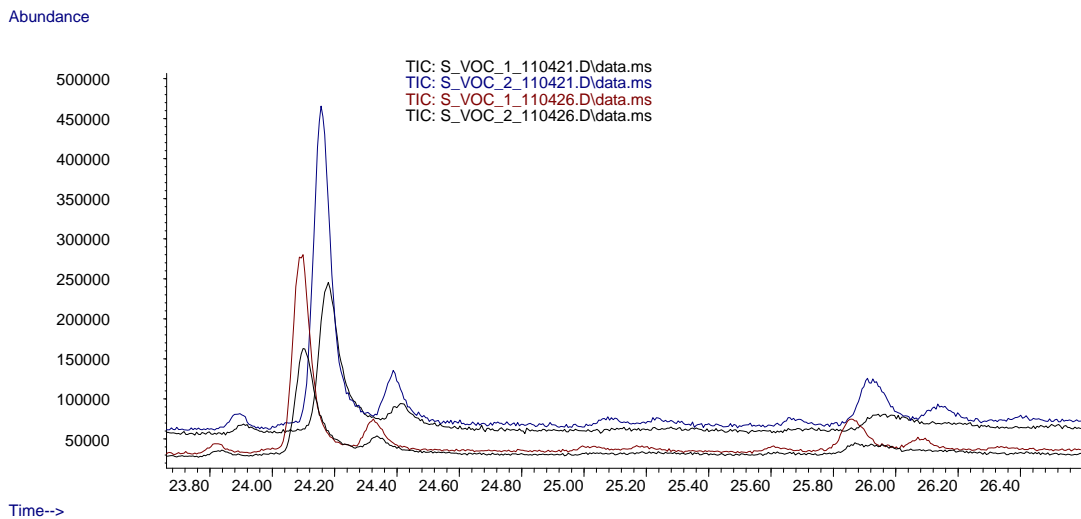


Abbildung 38: Ausschnitt der VOC-Chromatogramme der Probe S

Ebenfalls gut zu erkennen ist die schlechte Reproduzierbarkeit der erhaltenen Peakflächen. Besonders ausgeprägt ist diese im Fall der Probe BA. In Abbildung 39 ist zu erkennen, dass eine der vier Messungen um eine Vielzahl mehr Peaks aufweist und die Peakflächen beträchtlich größer sind als bei den anderen drei Messungen. Daraus ist zu schließen, dass im System wahrscheinlich bei einem Großteil der Messungen Undichtheiten auftreten, die zu einem massiven Analytverlust führen.

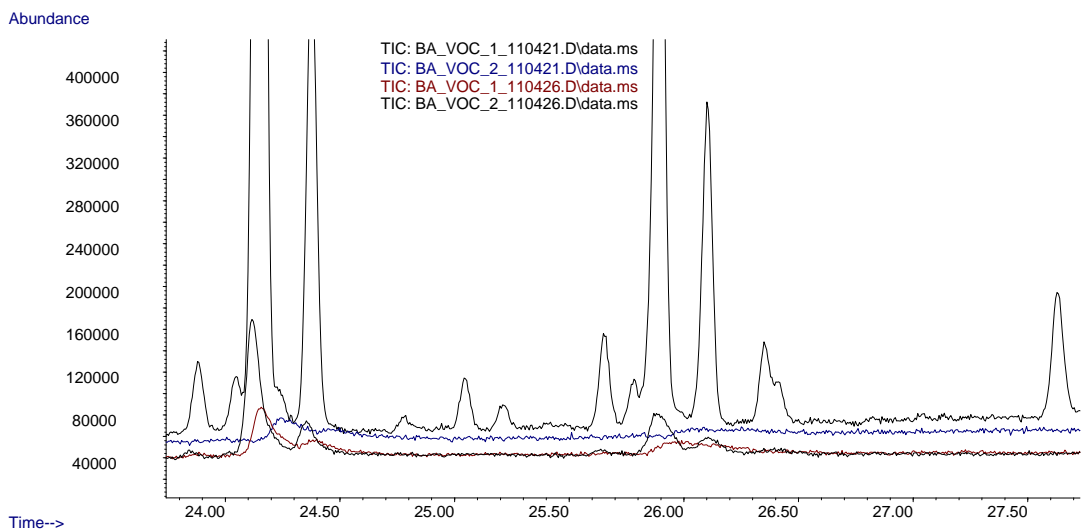


Abbildung 39: Ausschnitt der VOC-Chromatogramme der Probe BA

Die für den Fog-Lauf erhaltenen Chromatogramme zeigen ein besonders ausgeprägtes Säulenbluten. In Abbildung 40 ist das Fog-Chromatogramm der Probe S dargestellt. Das Säulenbluten tritt auch hier ab einer Temperatur von etwa 240°C auf.

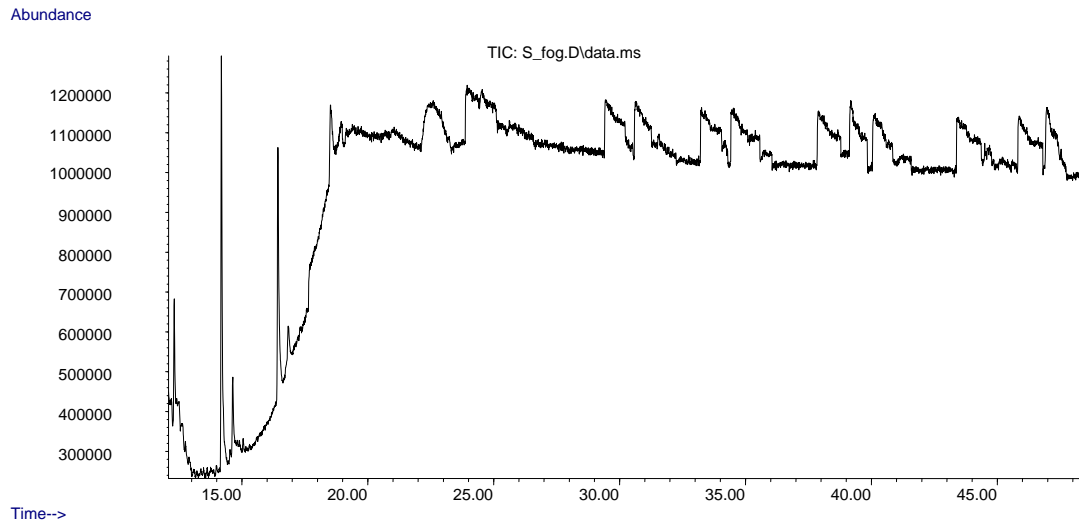


Abbildung 40: Chromatogramm des Fog-Laufs der Probe S

Abbildung 41 zeigt, wie sich das obenstehende Chromatogramm zusammensetzt. Die Ionen mit  $m/z$  von 207 und 281 entsprechen Polysiloxanen und entstehen durch den Abbau der Säule. Ionen mit  $m/z$  57 werden von Kohlenwasserstoffen gebildet und zeigen die Analyten, die detektiert werden sollen. Das Ion mit  $m/z$  32 schließlich entspricht dem Sauerstoffmolekül und zeigt, wieviel Luft sich im System befindet. Die Korrelation zwischen dem schwankenden Sauerstoffgehalt und dem Säulenbluten ist gut zu erkennen.

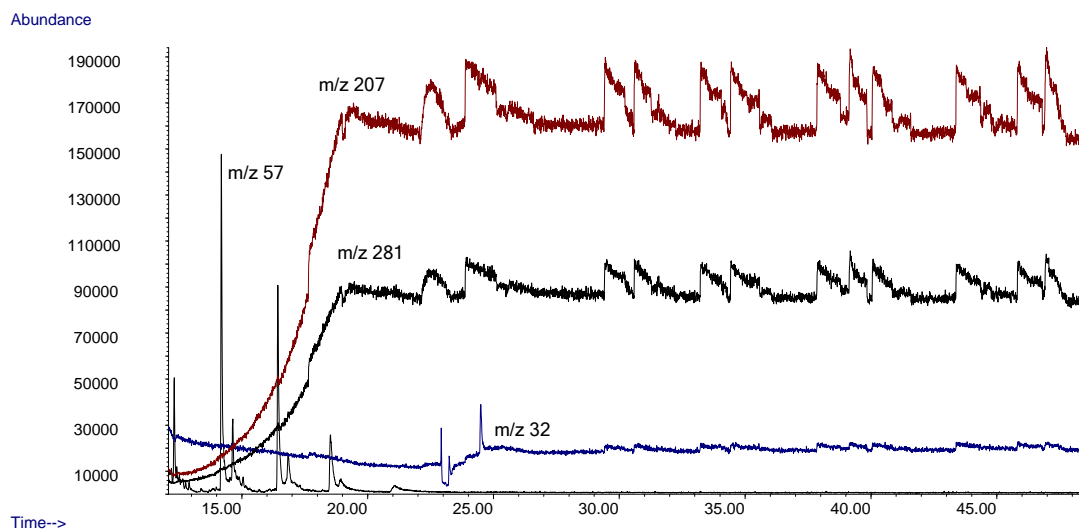


Abbildung 41: Ausgewählte Ionen des Fog-Chromatogramms der Probe S

Der Verlust polarer Substanzen, große Messwertschwankungen, Undichtheiten und starkes Säulenbluten führen dazu, dass die Messfähigkeit des Systems nicht ausreichend gegeben ist.

#### 4.6.3 Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen

Trotz der in Punkt 4.6.2 angeführten Probleme wurde die Auswertung der Messungen für den VOC-Lauf, soweit möglich, durchgeführt. In Tabelle 32 und 33 sind die identifizierten Verbindungen, ihre Konzentrationen in Toluoläquivalent, sowie die Summenwerte der Messungen angeführt. Für den Fog-Lauf wurde aufgrund der nicht gegebenen Messfähigkeit keine Auswertung durchgeführt.

Tabelle 31: Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen für die Probe S

Verbindung	rt / min	c / µg/g	RSD / %
VOC-Wert		99	40
Pentan	2.628	0.56	78
tert-Butanol	2.991	0.92	42
2-Methylpentan	3.519	7.0	47
2-Methylpenten	3.776	0.21	36
4-Methylheptan	9.704	0.60	59
2,3,5-Trimethylhexan	11.984	1.3	53
2,4-Dimethylheptan	12.328	24	44
2,4-Dimethylhepten	13.351	2.0	45
4-Methyloctan	14.493	2.8	50

Tabelle 32: Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen für die Probe BA

Verbindung	rt / min	c <sub>max</sub> / µg/g	c <sub>min</sub> / µg/g
VOC-Wert		908	21
2-Methylpentan	3.513	33	2.9
3-Methylpentan	3.780	14	1.2
Tetrahydrofuran	5.015	1.0	-
2-Methyl-1,3-pentadien	5.153	2.4	0.20
2,4-Dimethylhexan	8.259	1.2	-
2-Methylheptan	9.626	0.44	-
Toluol	9.790	1.7	-
1-Propyl-2-methylcyclopropan	11.095	1.4	0.13
4-Octen	11.225	16	1.1
3-Octen	11.320	0.53	-
2-Octen	11.550	8.7	0.22
3-Methyl-2-hepten	11.722	8.4	0.30
2,4-Dimethylheptan	12.337	34	1.7
2,4-Dimethylhepten	13.345	2.2	0.30
4-Methyloctan	14.485	15	0.39

Für die Probe BA wurden aufgrund der großen Messwertschwankungen keine Mittelwerte angegeben. Tabelle 32 zeigt den jeweils größten und kleinsten für eine Verbindung bestimmten Wert. Verbindungen, für die nur ein Messwert angegeben ist, wurden nur in einer der vier Messungen detektiert.

Es konnten im Vergleich zu den SPME-Messungen nur wenige Peaks detektiert und identifiziert werden. Besonders auffällig ist, dass es sich bei allen identifizierten Verbindungen um unpolare Substanzen handelt. Aldehyde, Ketone oder andere polare Substanzklassen konnten nicht gefunden werden. Damit zeigte sich auch hier der bei der Analyse des Kontrollmix aufgetretene Verlust polarer Verbindungen. Laut der VDA 278-Empfehlung müssen nur Peaks identifiziert werden, deren Äquivalentkonzentration größer als 1 µg/g ist. Unter Einhaltung dieser Vorgabe würde die Zahl der anzugebenden Verbindungen noch geringer sein.

In der Probe BB konnten keine Analytpeaks detektiert werden. Hier zeigt sich die von der VDA 278-Empfehlung vorgeschriebene geringe Probenmenge als deutlicher Nachteil. Eine Probenmenge von rund 1000 mg, wie für dieses Material in den SPME-Messungen einge-

setzt wurde, wäre bei den Thermodesorptionsanalysen allerdings auch auf Grund des beschränkten Volumens der Probenröhrchen nicht möglich.

#### 4.7 Vergleich der eingesetzten Methoden

Das ursprüngliche Hauptziel dieser Arbeit, der Vergleich der Ergebnisse der Thermodesorptions- und der SPME-Messungen und das Ermitteln etwaiger Korrelationen, konnte aufgrund des Zustandes des Thermodesorptionssystems nicht erreicht werden. Trotzdem sollen die beiden Methoden an dieser Stelle in Bezug auf ihre Möglichkeiten sowie Vor- und Nachteile verglichen werden.

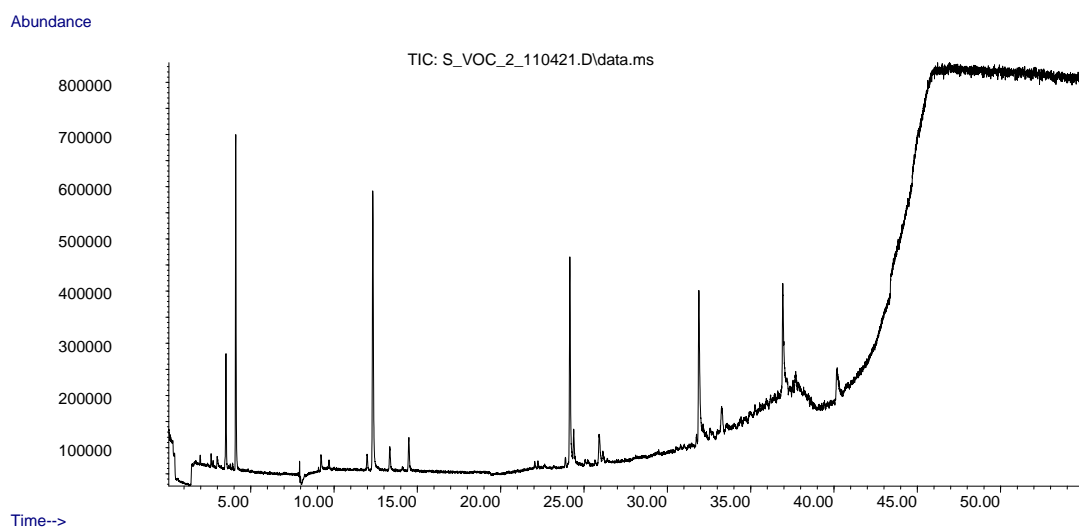


Abbildung 42: Thermodesorption-GC/MS-Chromatogramm der Probe S

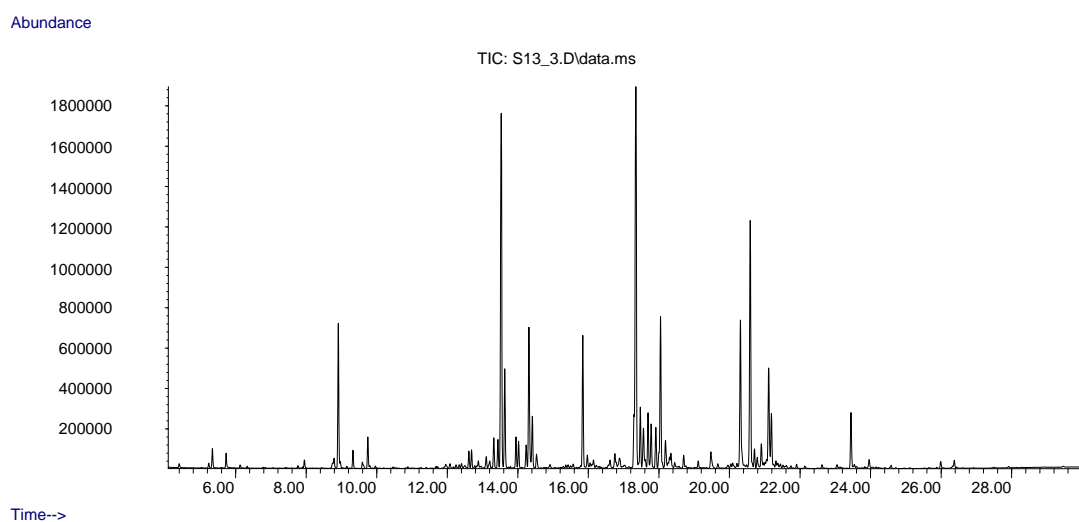


Abbildung 43: SPME-GC/MS-Chromatogramm der Probe S



Die erste Stärke der SPME zeigt sich in der großen Flexibilität bei der Wahl der Probenmenge. Die in dieser Arbeit eingesetzten Mengen wurden an den Emissionsgrad der Probenmaterialien angepasst und liegen zwischen 13 und 1000 mg. Bei Thermodesorptionsanalysen nach VDA 278 sind für unterschiedliche Probenarten zwar unterschiedliche Einwaagen vorgegeben, diese bewegen sich allerdings alle in einem Bereich von 10 bis 60 mg. Es sind zwar begründete Abweichungen von der vorgeschriebenen Probenmenge möglich, als zusätzlicher limitierender Parameter tritt bei dieser Methode allerdings das Innenvolumen der Probenröhrchen auf. Der Einsatz von größeren Probenmengen führt zusätzlich zur Möglichkeit einer repräsentativeren Probennahme, zu einer einfacheren Handhabbarkeit im Rahmen der Probenvorbereitung und zu niedrigeren Nachweisgrenzen. Da bei Thermodesorptionsmessungen theoretisch alle emittierten Verbindungen in den GC gelangen, wird häufig von einer Verschmutzung des Systems durch stark belastete Proben berichtet. Dieses Problem trat im Laufe dieser Arbeit wie in Punkt 4.6 beschrieben nicht auf, ist aber grundsätzlich als Nachteil der Methode einzustufen. Bei der Probenvorbereitung mittels SPME ist diese Gefahr deutlich verringert. Bei dem Einsatz einer adsorptiven Faser, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, können nur so viele Analyten in den GC gelangen, wie an der Faseroberfläche adsorbieren können. Diese Menge reicht im Normalfall nicht aus, um das System gravierend zu verschmutzen.

Aufgrund der bereits erwähnten Tatsache, dass bei Thermodesorptionsanalysen die gesamte emittierte Analytmenge in das System gelangt, werden häufig geringere Nachweisgrenzen und eine höhere Empfindlichkeit der Methode beschrieben. Dies konnte aufgrund der beschriebenen Probleme im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Bei SPME-Messungen gelangt nur ein Teil der aus der Probe emittierten Analyten ins System, woraus die üblicherweise höheren Nachweisgrenzen resultieren.

Ein weiterer Vorteil der SPME ist der geringe apparative Aufwand und damit auch die geringe Fehleranfälligkeit dieser Methode. Im Grunde ist auch eine manuelle Aufgabe der Probe möglich, aus Gründen der Reproduzierbarkeit und Zeitersparnis ist aber ein automatischer Probengeber empfehlenswert. Die Desorption erfolgt direkt im GC-Injektor; es werden daher keine weiteren Gerätschaften benötigt. Die SPME-Faser kann bei Headspace-Messungen meist für mehrere hundert Analysen verwendet werden bevor sie ersetzt werden muss. Ein Thermodesorber ist ein wesentlich komplexeres System und weist im Vergleich erheblich mehr Bauteile auf. Darunter befinden sich z.B. einige Ventile und Ver-

bindungsstücke, die häufig zu Dichtheitsproblemen führen, sowie die Kühlfalle, deren volle Funktionstüchtigkeit gewährleistet sein muss. Die zahlreichen Stellen, die als Ursache für Fehlfunktionen in Frage kommen, können den Wartungsaufwand deutlich erhöhen.

Da der Verteilungskoeffizient der einzelnen Analyten zwischen Probe und SPME-Faser temperaturabhängig ist, ist es wichtig eine Expositionstemperatur zu finden, bei der keine der Verbindungen zu stark diskriminiert wird. Wie schon im Rahmen der Methodenentwicklung gezeigt wurde, mussten dabei Kompromisse eingegangen werden. In Abbildung 44 ist ein SPME-Chromatogramm des VDA 278-Kontrollmix dargestellt. Die Absolutmenge aller Einzelsubstanzen beträgt 100 ng.

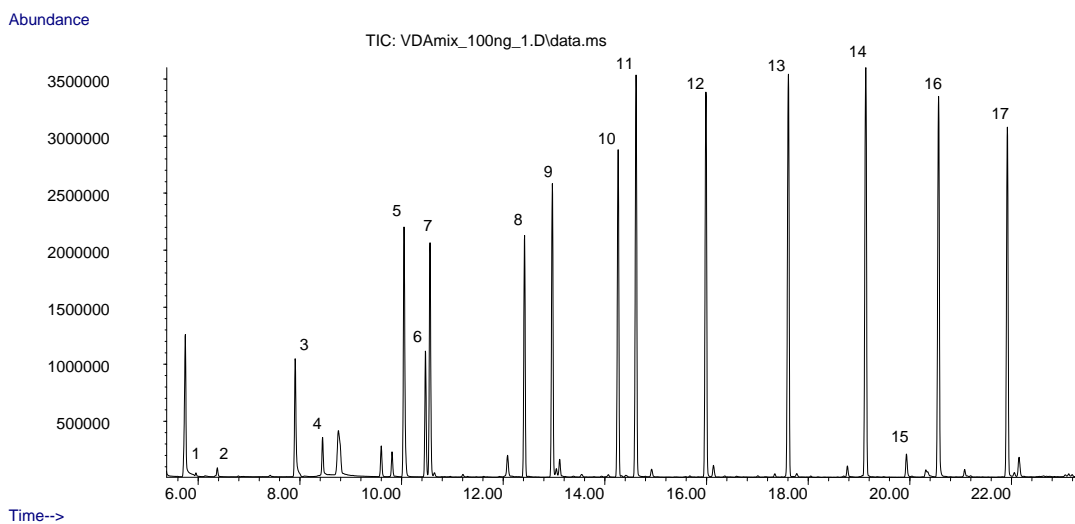


Abbildung 44: SPME-Chromatogramm des VDA 278-Kontrollmix. 1: Benzol, 2: C7, 3: Toluol, 4: C8, 5: p-Xylol, 6: C9, 7: o-Xylol, 8: C10, 9: 2-Ethylhexanol, 10: C11, 11: Dimethylphenol, 12: C12, 13: C13, 14: C14, 15: DCHA, 16: C15, 17: C16

Es ist zu erkennen, dass die Peakflächen der leichterflüchtigen Verbindungen deutlich kleiner sind als die im mittleren und höheren Siedebereich. Ab der Elution von C14 nehmen die Peakflächen wieder ab. Auch für Dicyclohexylamin weist die Methode eine geringere Empfindlichkeit auf. DEHA, das im Bereich von C24 eluiert, kann mit dieser Methode nicht zufriedenstellend erfasst werden und wurde daher in die entwickelte Fog-Methode integriert. In Abbildung 37 ist das entsprechende Thermodesorptionschromatogramm dargestellt, in dem die Absolutmenge aller Einzelsubstanzen 450 ng beträgt. Die Empfindlichkeit dieser Methode über den gesamten Analytbereich ist ausgewogener, allerdings tritt hier ein deutlicher Anstieg der Peakflächen hin zu höhersiedenden Verbindungen auf. Auch DEHA

wird problemlos erfasst. Der sehr große Siedebereich, der mittels Thermodesorption analysiert werden kann, ist einer der großen Vorteile dieser Methode.

Die Angabe der Ergebnisse in Toluoläquivalent ist für beide Methoden nicht optimal. Bei Thermodesorptionsmessungen werden höhersiedende Verbindungen überrepräsentativ dargestellt, im Fall der SPME werden für leichtflüchtige Verbindungen zu geringe Konzentrationen angegeben, für höhersiedende hingegen zu hohe. Auch die Durchführung einer externen Kalibration weist einige Nachteile im Vergleich zu einer möglichen Kalibration mittels interner Standards auf. Der Zeitaufwand ist durch die zusätzlich notwendigen Messungen größer und geräteinterne Schwankungen werden nicht kompensiert.

Die entwickelte SPME-Methode führt im Vergleich zur Thermodesorption nach VDA 278 zu erheblich kürzeren Analysenzeiten. Dies ist einerseits durch kürzere GC-Laufzeiten bedingt, die größte Zeitersparnis wird allerdings durch den Einsatz des Combi PAL-Autosamplers erreicht. Mit diesem ist es möglich, bereits während der GC-Laufzeit einer Probe die Anreicherung an der Faser für die nächste Probe vorzunehmen. In Abbildung 45 ist dargestellt, wie sich die Analysendauer aus den einzelnen Analysenschritten zusammensetzt.

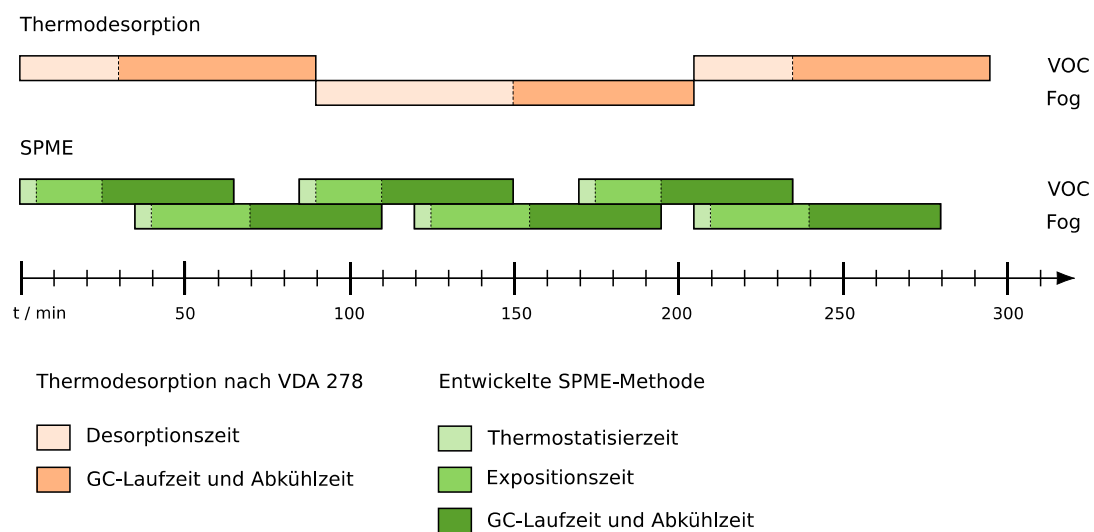


Abbildung 45: Vergleich der Analysendauer zwischen Thermodesorptions- und SPME-Messungen

Bei den Thermodesorptionsanalysen ist es nicht möglich, während der GC-Laufzeit einer Probe mit der Desorption der nächsten zu beginnen. Im Zeitraum von zwei VOC-Analysen und einer Fog-Analyse mittels Thermodesorption können z.B. mehr als drei VOC-Analysen und drei Fog-Analysen mit der entwickelten SPME-Methode durchgeführt werden.

## 4.8 Analyse der Proben mittels GC x GC

GC x GC-Chromatogramme enthalten eine Fülle von Informationen. Ziel dieser Arbeit ist nicht die vollständige qualitative Aufarbeitung der Chromatogramme oder die Quantifizierung einzelner Analyten, sondern das Aufzeigen der Möglichkeiten, die mit dieser Methode zur Verfügung stehen.

### 4.8.1 Unterschiedliche Darstellungsformen von GC x GC-Chromatogrammen

GC x GC-Chromatogramme werden meist als 2D-Color-Plot dargestellt. Dabei werden unterschiedliche Signalintensitäten durch unterschiedliche Farben signalisiert. Andere Darstellungsformen beinhalten Konturlinien-Plots, in denen gleiche Signalintensitäten durch Linien verbunden werden und Bubble-Plots, in denen Peakmaxima durch Kreise gekennzeichnet werden und die Kreisfläche die Peakintensität repräsentiert. In Abbildung 46 und 47 sind ein Color-Plot und ein Bubble-Plot der Probe BA dargestellt.

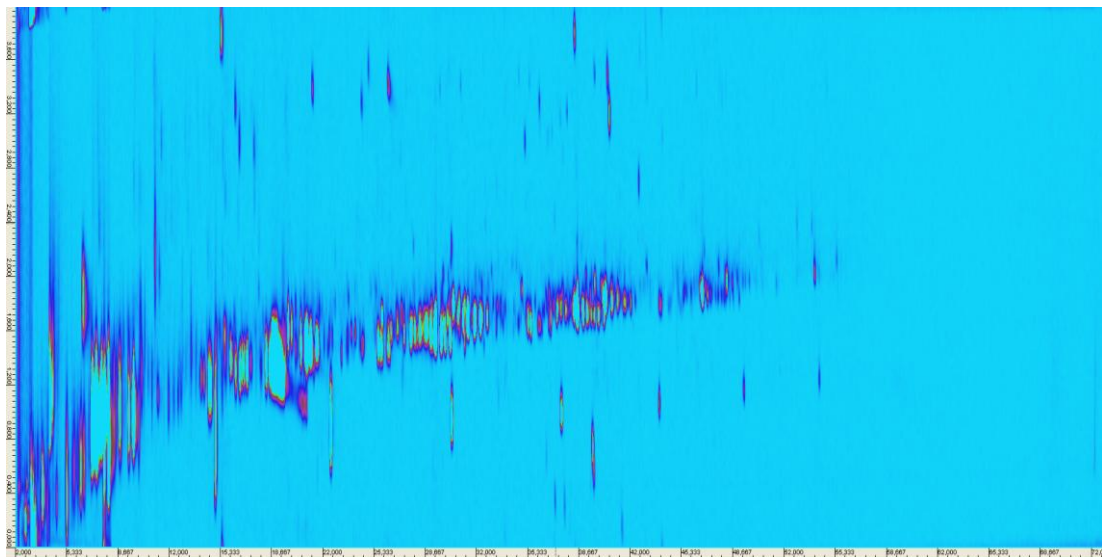


Abbildung 46: GC x GC-Chromatogramm der Probe BA

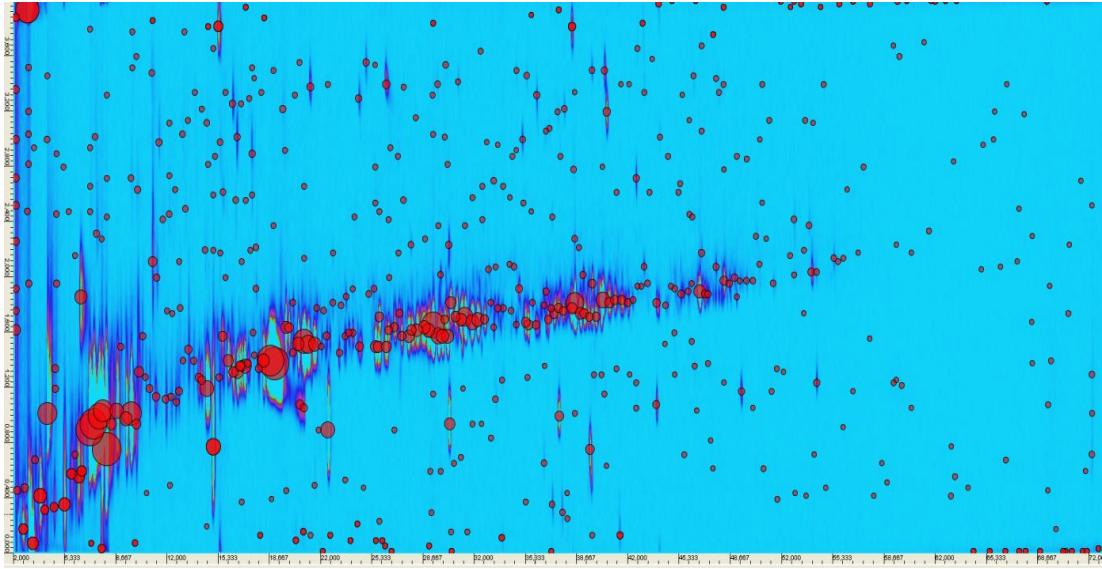


Abbildung 47: GC x GC-Chromatogramm der Probe BA mit Bubble-Plot

Die Abszisse zeigt die Auftrennung in der ersten Dimension und erstreckt sich in den oben stehenden Abbildungen über eine Zeitspanne von 72 Minuten. Die Ordinate zeigt die Auftrennung in der zweiten Dimension und entspricht der Modulationszeit (in diesem Fall vier Sekunden). Vertikal übereinanderliegende Peaks coeluiieren also in der ersten Dimension. Auch dreidimensionale Darstellungen der Chromatogramme sind möglich, sind aber für die weitere Verarbeitung der Daten nur wenig geeignet. Abbildung 48 zeigt ein 3D-Chromatogramm der Probe BA.

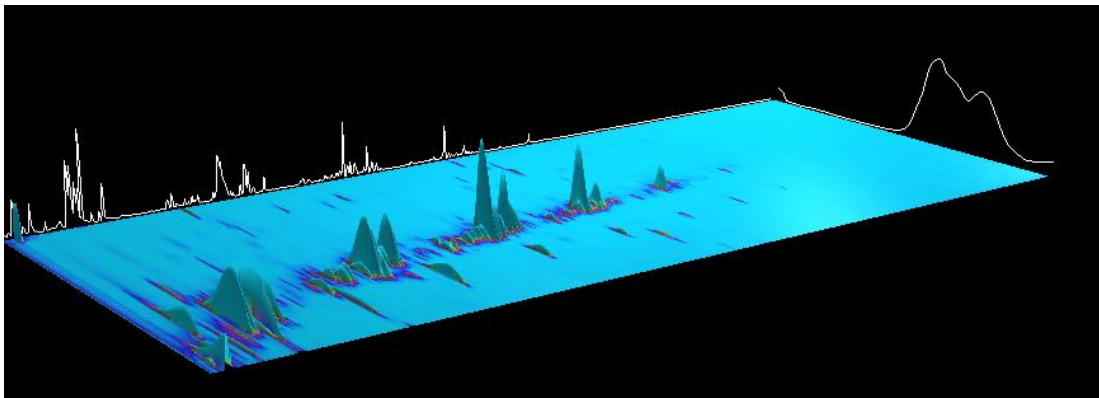


Abbildung 48: 3D-Chromatogramm der Probe BA

Verbindungen, die der selben Substanzklasse angehören, erscheinen in GC x GC-Chromatogrammen in geordneten Mustern. In Abbildung 49 ist dies am Beispiel der Probe BA illustriert.

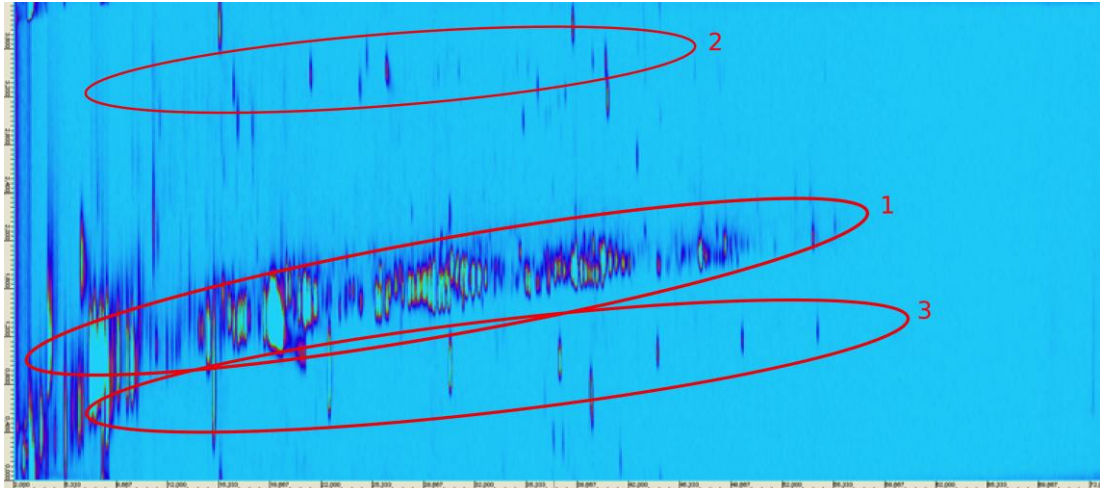


Abbildung 49: Geordnete Muster im GC x GC-Chromatogramm der Probe BA. 1: Alkane und Alkene. 2: Aldehyde. 3: Siloxane

#### 4.8.2 Ergebnisse der GC x GC-Messungen

In Abbildung 47, 50 und 51 sind die Chromatogramme der untersuchten Probenmaterialien dargestellt. In Probe BB wurden mit den gewählten Einstellungen 365, in Probe BA 556 und in Probe S 551 Peaks detektiert, eine deutliche Steigerung gegenüber den 100-150 Peaks, die bei den 1D-GC-Messungen detektiert wurden.

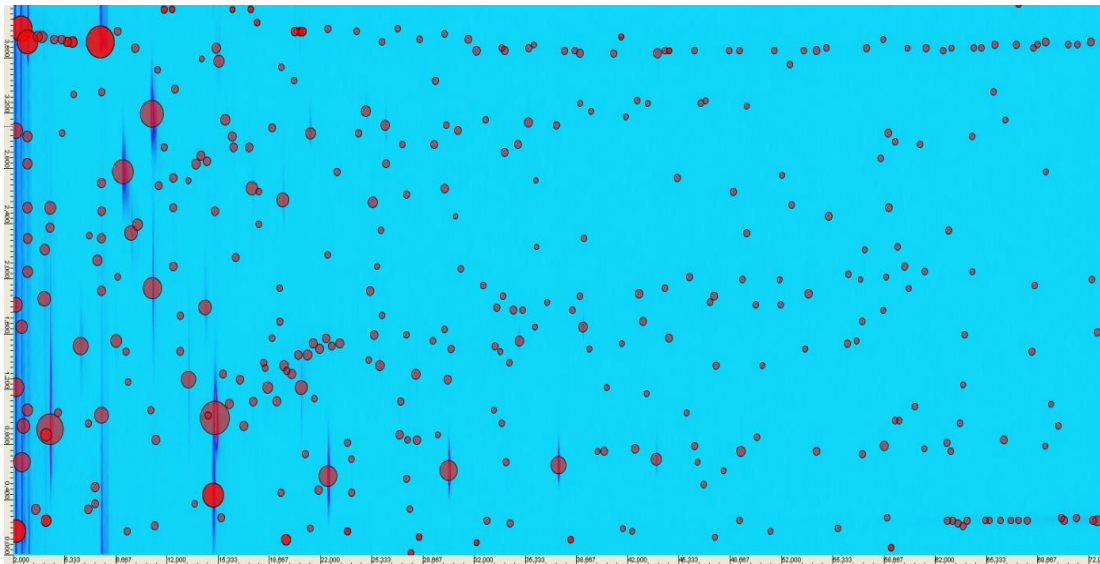


Abbildung 50: GC x GC-Chromatogramm der Probe BB



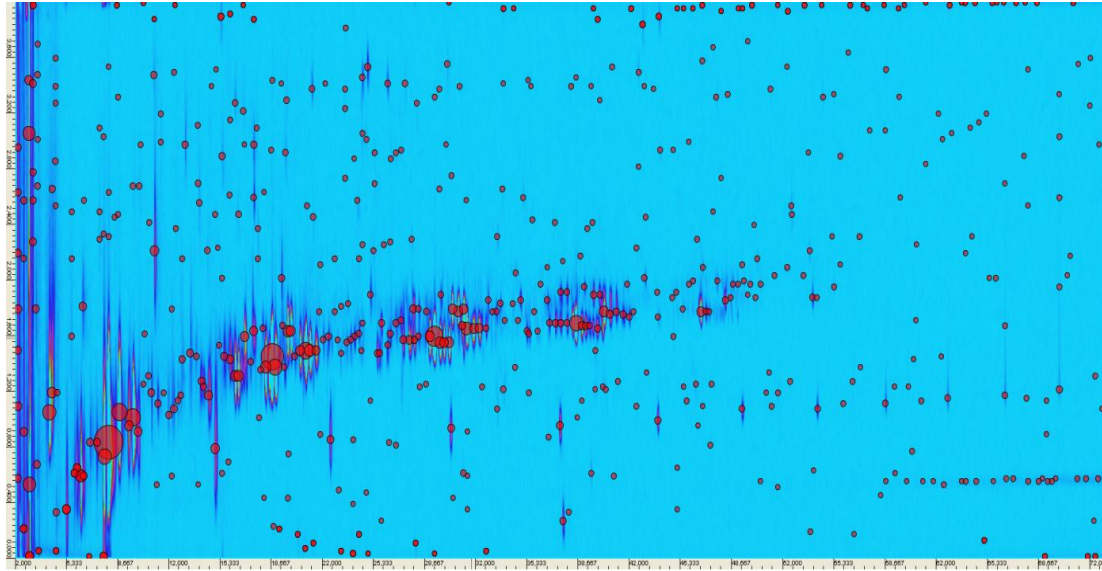


Abbildung 51: GC x GC-Chromatogramm der Probe S

Die beiden Polypropylenproben BA und S weisen deutlich sichtbar ein breites Band an Alkanen und Alkenen auf, das bei der PC/ABS-Probe BB nur sehr gering ausgeprägt ist. Die folgenden Abbildungen zeigen Ausschnitte von 1D-Chromatogrammen der untersuchten Proben und die entsprechenden GC x GC-Chromatogramme.

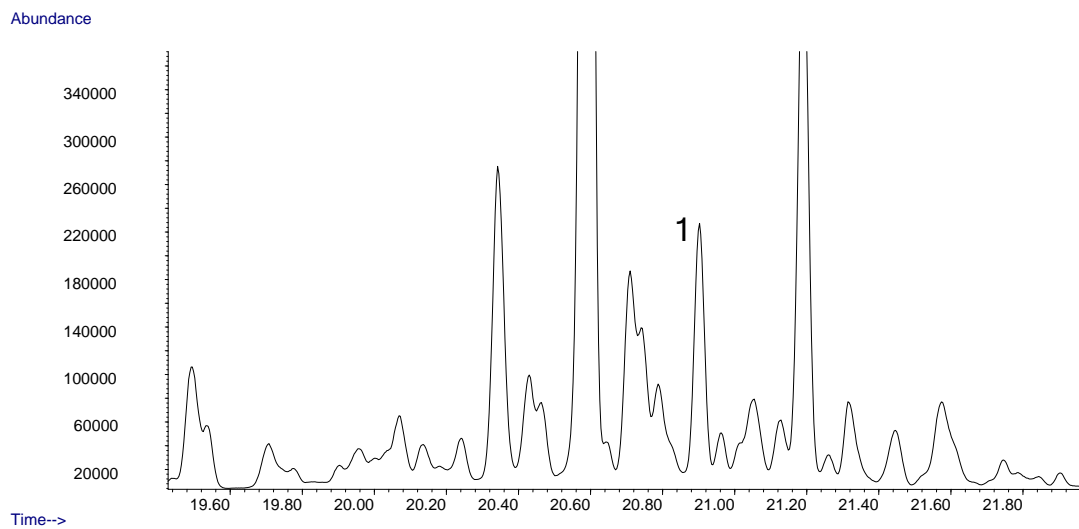


Abbildung 52: Ausschnitt aus dem 1D-Chromatogramm der Probe BA

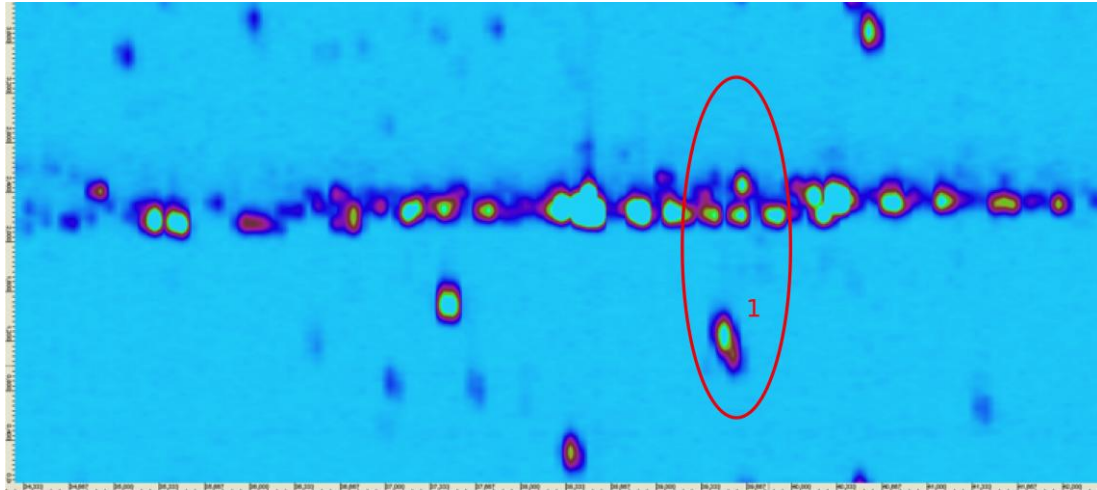


Abbildung 53: Ausschnitt aus dem GC x GC-Chromatogramm der Probe BA

Abbildung 52 und 53 illustrieren die Trennung der offenkettigen Kohlenwasserstoffe in der GC x GC von Verbindungen anderer Substanzklassen. Die mit „1“ markierte Verbindung 2,4-Di-tert-butylphenol wird durch die Trennung in der zweiten Dimension deutlich von dem Band der Alkane separiert. Im 1D-Chromatogramm ist außerdem zu erkennen, dass zahlreiche Verbindungen coeluiieren und dass kleine Peaks häufig von größeren überlagert oder verdeckt werden. Dies erschwert sowohl das Erkennen der kleineren Substanzpeaks wie auch die Identifikation der Verbindungen mithilfe der MS-Datenbank. Im GC x GC-Chromatogramm sind diese Peaks getrennt. Daher ist die Detektion und Identifikation einer größeren Zahl von Verbindungen möglich.

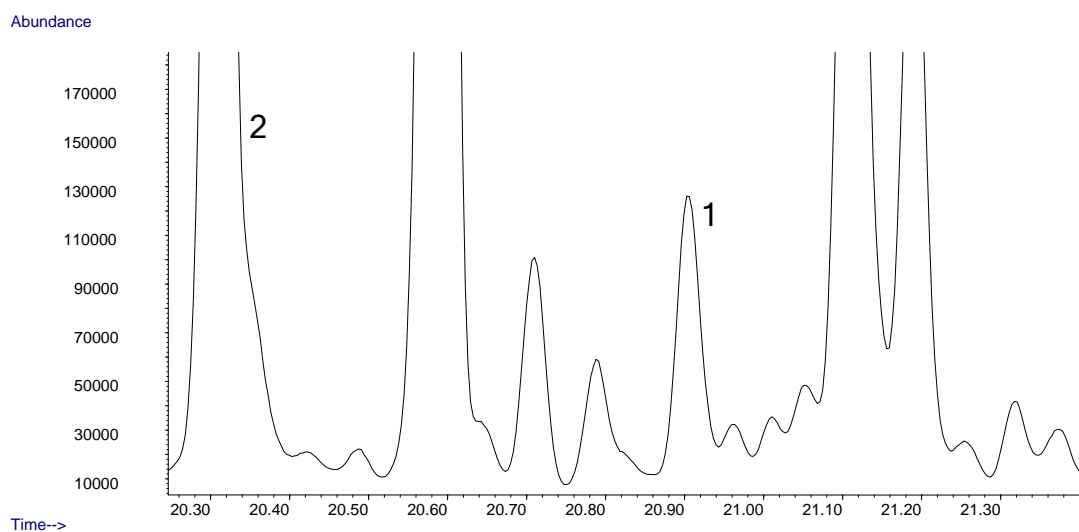


Abbildung 54: Ausschnitt aus dem 1D-Chromatogramm der Probe S



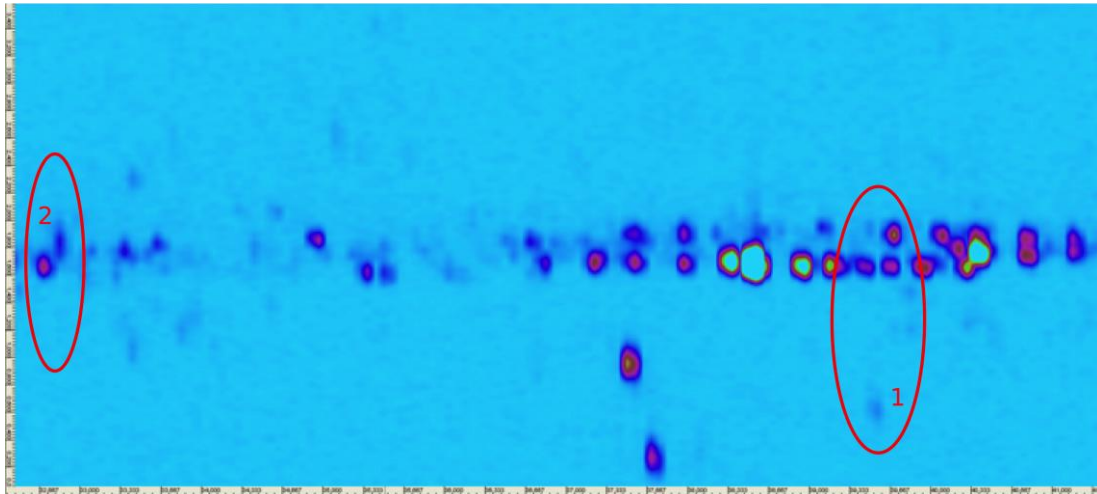


Abbildung 55: Ausschnitt aus dem GC x GC-Chromatogramm der Probe S

In Abbildung 54 und 55 sind 1D- und GC x GC-Chromatogramme der Probe S dargestellt. Für 2,4-Di-tert-butylphenol (1) ist wiederum eine deutliche Trennung von den Alkanen erkennbar. Anders verhält es sich für p-Acetophenon (2); diese Verbindung findet sich im Band der offenkettigen Kohlenwasserstoffe wieder. Die Position einer Verbindung im Chromatogramm alleine lässt also keine Rückschlüsse auf die Substanzklasse zu.

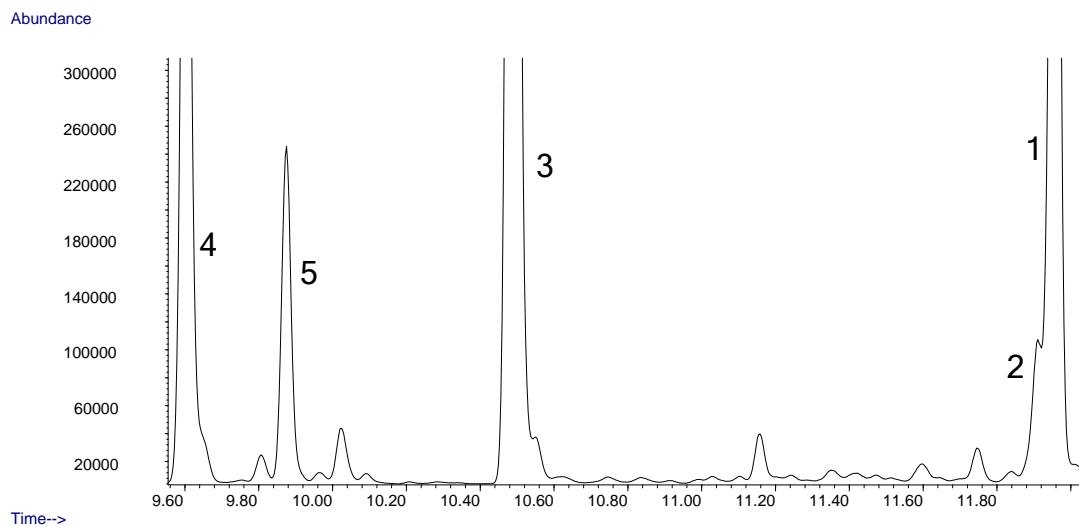


Abbildung 56: Ausschnitt aus dem 1D-Chromatogramm der Probe BB

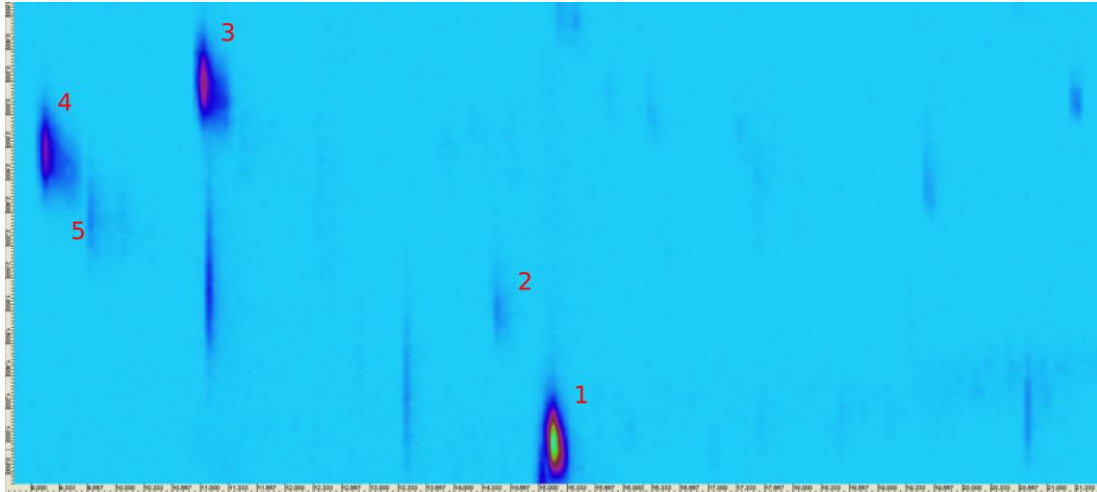


Abbildung 57: Ausschnitt aus dem GC x GC-Chromatogramm der Probe BB

Anhand der Chromatogramme der Probe BB (Abbildung 56 und 57) ist erneut eine deutliche Verbesserung der Auflösung in der GC x GC zu erkennen. Während Phenol (1) und Benzaldehyd (2) im 1D-Chromatogramm coeluiieren und somit die Integration und Quantifizierung erschweren, sind diese Verbindungen im GC x GC-Chromatogramm deutlich getrennt. Anhand dieser Verbindungen sowie Styrol (3), Chlorbenzol (4) und Ethylbenzol (5) ist gut zu erkennen, wie unterschiedliche Peakhöhen bzw. Peakvolumina durch den Farbverlauf im Chromatogramm dargestellt werden.

Messungen mit GC x GC ermöglichen im Vergleich zu 1D-Analysen eine deutlich gesteigerte Auflösung und damit das detektieren einer größeren Zahl an Peaks sowie das detektieren von kleineren Peaks. Auf diese Weise können geringere Nachweisgrenzen erreicht werden.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Untersuchung und Optimierung der Parameter Faserbeschichtung, Thermostatisierungzeit, Expositionstemperatur und Expositionszeit konnte eine SPME-GC/MS-Methode zur Bestimmung von flüchtigen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumteilen entwickelt werden. Analog zu Thermodesorptionsanalysen nach VDA 278 erfolgte die Aufteilung der SPME-Methode in zwei Analysenschritte: Im ersten Schritt erfolgt die Bestimmung des VOC-Wertes, der Analyten bis zu einem Siedebereich von n-Eicosan (C20) beinhaltet, im zweiten Schritt die Bestimmung des Fog-Wertes, der Analyten im Siedebereich zwischen n-Hexadecan (C16) und n-Dotriacontan (C32) umfasst. Zur Quantifizierung wurde, ebenfalls Analog zur VDA 278-Empfehlung, eine externe Kalibration durchgeführt. Die Konzentrationsangaben erfolgen für den VOC-Wert in Toluoläquivalenten und für den Fog-Wert in n-Hexadecanäquivalenten. Die durch die Validierung der Methode ermittelten Erfassungsgrenzen liegen unter den von der VDA 278-Empfehlung vorgeschriebenen Werten.

Die Analyse von flüchtigen Verbindungen aus drei Probenmaterialien zeigte die Anwendbarkeit der entwickelten Methode auf Realproben. Um einer Sättigung der Faser vorzubeugen, wurde die eingesetzte Probenmenge an den Emissionsgrad der jeweiligen Probe angepasst.

Die Analyse der Probenmaterialien mittels Thermodesorption nach VDA 278 zeigte einige Fehlfunktionen des Thermodesorptionssystems auf. Aufgrund von Analytverlusten im System und mangelnder Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte der geplante Vergleich der Ergebnisse mit denen der SPME-Messungen nicht durchgeführt werden. Korrelationen zwischen den gewonnenen Daten konnten daher nicht ermittelt werden.

Grundsätzliche Vorteile der SPME gegenüber Thermodesorptionsmessungen zeigten sich in einer deutlich kürzeren Analysendauer, einer größeren Flexibilität bei der Wahl der Probenmenge und einer damit verbundenen erhöhten Empfindlichkeit. Ein großer Vorteil der Thermodesorption ist der große Arbeitsbereich von leichtflüchtigen bis schwerflüchtigen Verbindungen. Die Diskriminierung von Verbindungen an beiden Enden des untersuchten Siedebereiches ist wesentlich geringer als bei SPME-Messungen.

Die Analyse der Probenmaterialien mittels GC x GC zeigte die Möglichkeiten, mit dieser Methode deutlich höhere Auflösungen zu erreichen und somit erheblich mehr Verbindungen zu identifizieren.

Die SPME hat sich als geeignete Methode für Lösung der gegebenen Problemstellung erwiesen und besticht durch ihre einfache Durchführung und Verlässlichkeit. Um die Publikation und Einführung der Methode in die Analytik der Automobilindustrie zu ermöglichen, müssen aber Vergleichsdaten zu Messungen mit bestehenden Methoden vorhanden sein. Nur so kann die Vergleichbarkeit der Ergebnisse garantiert werden. Eine Wiederholung der Thermodesorptionsmessungen mit einem voll funktionstüchtigen Messsystem und der anschließende Vergleich der Ergebnisse sind also die notwendigen nächsten Schritte um den Einsatz der Methode der SPME in der Automobilindustrie zu ermöglichen. Dann können neugewonnene SPME-Daten mit den bereits bestehenden Thermodesorptions-Datenpools verglichen werden. Diese über mehr als zwei Jahrzehnte gesammelten Werte können damit weiterhin zu direkten Vergleichen herangezogen werden.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten SPME-Methode können kleine Probenmengen von Fahrzeuginnenraumteilen untersucht werden. Dies ist aber nicht die einzige Möglichkeit, die SPME in der Automobilindustrie einzusetzen. Interessante Perspektiven bietet der Einsatz von Portable Field Samplern. Diese SPME-Faserhalter sind für den mobilen Einsatz geeignet. Sie können an definierten Stellen in einem Fahrzeug positioniert werden und ermöglichen dadurch Gesamtfahrzeuginnenraummessungen. Auch die Positionierung an Stellen von besonderem Interesse, zum Beispiel im Kopfbereich des Fahrers, ist möglich.

Die SPME ist eine Methode, die sich für sehr viele unterschiedliche Anwendungsgebiete eignet; die Automobilindustrie ist mit Sicherheit eines davon. Der Einsatz dieser modernen und zukunftssträchtigen Methode birgt, wie bereits angeführt, zahlreiche positive Aspekte.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ablauf der Headspace-Analyse [2].....	14
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Purge-and-Trap-Apparatur .....	15
Abbildung 3: Durchbruchskurve. Das Verhältnis der Austritts- zur Eintrittskonzentration eines Analyten in Abhängigkeit der Zeit. Ab $t_D$ steigt die Analytkonzentration am Ausgang an, bei $t_S$ ist die Sättigung des Adsorbens erreicht. [4].....	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Thermodesorptionsanalyse .....	17
Abbildung 5: Skizze der ersten kommerziell erhältlichen SPME-Vorrichtung [2].....	19
Abbildung 6: Anwendungsbereiche unterschiedlicher Faserbeschichtungen [2] .....	22
Abbildung 7: Schematische Darstellung der SPDE. A: Konditionierung der Nadel B: Extraktion C: Desorption [15].....	24
Abbildung 8: Beschichteter Magnetrührstab [16] .....	25
Abbildung 9: Abhängigkeit der theoretischen Wiederfindung von Analyten von deren $K_{O/W}$ [17] .....	25
Abbildung 10: Schematische Darstellung der ITEX [18].....	27
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Gaschromatographen [26].....	30
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Split/Splitless-Injektors [27].....	31
Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Quadrupol-MS [29] .....	34
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Flammenionisationsdetektors [10].....	35
Abbildung 15: Datenverarbeitungsprozess in der mehrdimensionalen Chromatographie [30] .....	36
Abbildung 16: Schematische Darstellung ein- und zweidimensionaler Chromatographie-Methoden .....	37
Abbildung 17: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Kryomodulatoren. (a) LMCS (b) Dual-Jet CO <sub>2</sub> (c) KT2003, Dual-Jet N <sub>2</sub> (d) KT2001, Vier-Jet N <sub>2</sub> [34] .....	40
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Modulation nach dem Dual-Jet Prinzip. S1: Kühlung auf der rechten Seite fokussiert Analyten. S2: Kühlung auf der linken Seite sammelt nachfolgende Analyten von der ersten Trennsäule während die zuvor fokussierten Analyten durch schnelles Erhitzen in die zweite Trennsäule überführt werden. S3: Nächster Modulationszyklus beginnt. [30].....	41
Abbildung 19: Strukturformeln der Monomere und Aufbau der untersuchten Polymere. ..	43
Abbildung 20: Einfluss der Thermostatisierzeit auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen .....	53
Abbildung 21: Einfluss der Thermostatisierzeit auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen .....	54
Abbildung 22: Einfluss der Faserbeschichtung auf die Peakfläche. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.....	55
Abbildung 23: Einfluss der Faserbeschichtung auf die Peakfläche. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.....	56
Abbildung 24: Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu$ m 2 cm StableFlex. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.....	58

Abbildung 25: Einfluss unterschiedlicher Expositionstemperaturen auf die Peakfläche der im VDA-Mix enthaltenen Substanzen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2 cm StableFlex. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen .....	59
Abbildung 26: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2 cm StableFlex .....	60
Abbildung 27: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2 cm StableFlex .....	60
Abbildung 28: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2 cm StableFlex .....	61
Abbildung 29: Einfluss der Expositionstemperatur bei einer konstanten Expositionszeit von 20 min auf die Peakflächen der im VDA-Mix enthaltenen Verbindungen. Faser: DVB/CAR/PDMS 50/30 $\mu\text{m}$ 2 cm StableFlex .....	62
Abbildung 30: Peakflächen von C17 bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen .....	63
Abbildung 31: Peakflächen von C23 bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen .....	63
Abbildung 32: Peakflächen von C32 bei unterschiedlichen Expositionszeiten und -temperaturen. Mittelwerte aus Doppelbestimmungen .....	64
Abbildung 33: Einfluss der Thermostatisierzeit auf die Peakfläche der im Fog-Mix enthaltenen Substanzen, $T=130^{\circ}\text{C}$ , $t=30\text{ min}$ .....	65
Abbildung 34: Einfluss unterschiedlicher Expositionszeiten auf die Peakfläche der im Fog-Mix enthaltenen Substanzen, $T=150^{\circ}\text{C}$ .....	65
Abbildung 35: Einfluss der Expositionstemperatur auf die Peakfläche der im Fog-Mix enthaltenen Substanzen, $t=30\text{ min}$ .....	66
Abbildung 36: SPME-GC/FID Chromatogramm der Fog-Analyse der Probe BA .....	82
Abbildung 37: Thermodesorptionschromatogramm des VDA 278-Kontrollmix. 1: Benzol, 2: C7, 3: Toluol, 4: C8, 5: p-Xylol, 6: o-Xylol, 7: C9, 8: C10, 9: 2-Ethylhexanol, 10: C11, 11: 2,6-Dimethylphenol, 12: C12, 13: C13, 14: C14, 15: DCHA, 16: C15, 17: C16, 18: DEHA .....	83
Abbildung 38: Ausschnitt der VOC-Chromatogramme der Probe S .....	84
Abbildung 39: Ausschnitt der VOC-Chromatogramme der Probe BA .....	84
Abbildung 40: Chromatogramm des Fog-Laufs der Probe S .....	85
Abbildung 41: Ausgewählte Ionen des Fog-Chromatogramms der Probe S .....	85
Abbildung 42: Thermodesorption-GC/MS-Chromatogramm der Probe S .....	88
Abbildung 43: SPME-GC/MS-Chromatogramm der Probe S .....	88
Abbildung 44: SPME-Chromatogramm des VDA 278-Kontrollmix. 1: Benzol, 2: C7, 3: Toluol, 4: C8, 5: p-Xylol, 6: C9, 7: o-Xylol, 8: C10, 9: 2-Ethylhexanol, 10: C11, 11: Dimethylphenol, 12: C12, 13: C13, 14: C14, 15: DCHA, 16: C15, 17: C16 .....	90
Abbildung 45: Vergleich der Analysendauer zwischen Thermodesorptions- und SPME-Messungen .....	91
Abbildung 46: GC x GC-Chromatogramm der Probe BA .....	92

---

Abbildung 47: GC x GC-Chromatogramm der Probe BA mit Bubble-Plot .....	93
Abbildung 48: 3D-Chromatogramm der Probe BA .....	93
Abbildung 49: Geordnete Muster im GC x GC-Chromatogramm der Probe BA. 1: Alkane und Alkene. 2: Aldehyde. 3: Siloxane .....	94
Abbildung 50: GC x GC-Chromatogramm der Probe BB .....	94
Abbildung 51: GC x GC-Chromatogramm der Probe S.....	95
Abbildung 52: Ausschnitt aus dem 1D-Chromatogramm der Probe BA .....	95
Abbildung 53: Ausschnitt aus dem GC x GC-Chromatogramm der Probe BA.....	96
Abbildung 54: Ausschnitt aus dem 1D-Chromatogramm der Probe S.....	96
Abbildung 55: Ausschnitt aus dem GC x GC-Chromatogramm der Probe S .....	97
Abbildung 56: Ausschnitt aus dem 1D-Chromatogramm der Probe BB .....	97
Abbildung 57: Ausschnitt aus dem GC x GC-Chromatogramm der Probe BB.....	98

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung von VOCs anhand ihrer Siedepunkte [1] .....	13
Tabelle 2: Nachweisgrenzen für BTEX in Wasser in ng/L, Automatisierbarkeit und Zeitbedarf für die Anreicherung für unterschiedliche Probenvorbereitungsmethoden.....	28
Tabelle 3: Für die Methodenentwicklung verwendetes Material, TU Graz .....	44
Tabelle 4: Für die Methodvalidierung und die Vermessung der Proben verwendetes Material, TU Graz .....	44
Tabelle 5: Für die Thermodesorptionsmessungen verwendetes Material, MSF .....	44
Tabelle 6: Für die Comprehensive GC-Messungen verwendetes Material, TU Graz.....	44
Tabelle 7: Verwendete SPME-Fasern und Anwendungsempfehlungen des Herstellers Supelco [37] .....	45
Tabelle 8: Einzelsubstanzen in VDA 278-Kontrollmix und Fog-Mix .....	46
Tabelle 9: GC-Parameter der SPME-Messungen.....	47
Tabelle 10: Für die Validierung und die Analyse der Proben eingesetzte Probenmengen ...	49
Tabelle 11: Target- und Qualifier-Ionen der eingesetzten SIM-Methode .....	50
Tabelle 12: Geräteparameter der Thermodesorptionsanalyse .....	52
Tabelle 13: Einwaagen für die GC x GC-Messungen .....	52
Tabelle 14: Parameter der GC x GC-Messungen.....	52
Tabelle 15: Zusammenfassung der optimierten SPME-Parameter.....	67
Tabelle 16: Ergebnisse der Validierung.....	67
Tabelle 17: Parameter zur Auswertung mittels internen Standards .....	68
Tabelle 18: Ergebnisse der Validierung für die Probe S .....	69
Tabelle 19: Ergebnisse der Validierung für die Probe BA .....	69
Tabelle 20: Ergebnisse der Validierung für die Probe BB.....	70
Tabelle 21: Ergebnisse der Validierung der Fog-Methode.....	71
Tabelle 22: Geforderte und erreichte Erfassungsgrenzen .....	72
Tabelle 23: Ergebnisse der Standardaddition .....	73
Tabelle 24: Ergebnisse der SPME-Kalibration .....	74
Tabelle 25: Konzentrationen der identifizierten Verbindungen in Probe S.....	75
Tabelle 26: Konzentrationen der identifizierten Verbindungen in Probe BA .....	77
Tabelle 27: Konzentrationen der identifizierten Verbindungen in Probe BB .....	79
Tabelle 28: VOC-Summenwerte der untersuchten Proben, Mittelwerte aus Fünffachbestimmung, Angabe in Toluoläquivalent .....	81
Tabelle 29: Fog-Summenwerte der untersuchten Proben, Mittelwerte aus Fünffachbestimmung, Angabe in n-Hexadecanäquivalent .....	81
Tabelle 30: Ergebnisse der Thermodesorptionskalibration .....	82
Tabelle 31: Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen für die Probe S .....	86
Tabelle 32: Ergebnisse der Thermodesorptionsmessungen für die Probe BA.....	87



## Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html> (Online-Zitat 28. 6. 2011)
- [2] Pawliszyn, J., Lord, H.L. Handbook of Sample Preparation. Wiley (2010)
- [3] <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin2.htm> (Online-Zitat 20. 6. 2011)
- [4] [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/adsorption\\_methan1200.vlu/Page/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/einfuehrung/adso\\_zone.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/adsorption_methan1200.vlu/Page/vsc/de/ch/7/tc/adsorption/praktikum/einfuehrung/adso_zone.vscml.html) (Online-Zitat 20. 6. 2011)
- [5] Optimizing the Analysis of Volatile Organic Compounds. <http://www.chromspec.com/pdf/lit/rk08.pdf> (Online-Zitat 20. 6. 2011)
- [6] <http://www.markes.com/Technical-Zone/About-Thermal-Desorption.aspx>
- [7] <http://www.gerstel.com/de/thermodesorption-thermoextraktion.htm> (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [8] Bart, J.C.J. Direct solid sampling methods for gas chromatographic analysis of polymer/additive formulations. *Polymer Testing* 20 (2001) 729-740
- [9] VDA 278-Empfehlung. Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkstoffen.
- [10] Otto, M. Analytische Chemie. Wiley-VCH (2006)
- [11] Pawliszyn, J. Solid Phase Microextraction - Theory and Practice. Wiley-VCH (1997)
- [12] Kellner, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcárcel, M. Analytical Chemistry. Wiley-VCH (2007)
- [13] <http://www.fh-jena.de/~feller/spme.htm> (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [14] <http://www.spme.uwaterloo.ca/> (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [15] Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Van Langenhove, H. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *J. Chromatogr. A* 1153 (2007) 130-144
- [16] [http://de.wikipedia.org/wiki/Stir\\_Bar\\_Sorptive\\_Extraction](http://de.wikipedia.org/wiki/Stir_Bar_Sorptive_Extraction) (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [17] David, F., Sandra, P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *J. Chromatogr. A* 1152 (2007) 54-69
- [18] Jochmann, M.A., Yuan, X., Schilling, B., Schmidt, T.C.. In-tube extraction for enrichment of volatile organic hydrocarbons from aqueous samples. *J. Chromatogr. A* 1179 (2008) 96-105
- [19] ITEX Application Note. ...CTC Analytics. [http://www.palsystem.com/fileadmin/docs/Application\\_notes/ITEX-ApplicationBinder\\_000.pdf](http://www.palsystem.com/fileadmin/docs/Application_notes/ITEX-ApplicationBinder_000.pdf) (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [20] <http://www.palsystem.com/fileadmin/docs/brochures/pal-itex-bro-lr.pdf> (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [21] Cavalcante, R.M., de Andrade, M.V.F., Marins, R.V., Oliveira, L.D.M. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. *Microchem. J.* 96 (2010) 337-343
- [22] Bianchi, F., Careri, M., Marengo, E., Musci, M. Use of experimental design for the purge-and-trap-gas chromatography – mass spectrometry determination of methyl tert.-butyl ether, tert.-butyl alcohol and BTEX in groundwater at trace level. *J. Chromatogr. A* 975 (2002) 113-121
- [23] Arambarri, I., Lasa, M., Garcia, R., Millán, E. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-

- flame ionization detection. *J. Chromatogr. A* 1033 (2004) 193-203
- [24] Sieg, K., Fries, E., Püttmann, W. Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1178 (2008) 178-186
- [25] Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. *J. Microcolumn Separations*, 11(10) 737-747 (1999)
- [26] [http://en.wikipedia.org/wiki/Gas\\_chromatography](http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography) (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [27] [http://lipidlibrary.aocs.org/gc\\_lipid/03\\_theor/index.htm](http://lipidlibrary.aocs.org/gc_lipid/03_theor/index.htm) (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [28] Poole, C.F. *The Essence of Chromatography*. Elsevier Science (2002)
- [29] <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/service/mass/Methoden/Quadrupol/quadrupol.html> (Online-Zitat 21. 6. 2011)
- [30] Adahchour, M., Beens, J., Vreuls, R.J.J., Brinkman, U.A.Th. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC). I. Introduction and instrumental set-up. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 5 (2006), 438-454
- [31] Adahchour, M., Beens, J., Vreuls, R.J.J., Brinkman, U.A.Th. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC). II. Modulation and detection. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 6 (2006), 540-553
- [32] Herrero, M., Ibáñez, E., Cifuentes, A., Bernal, J. Multidimensional chromatography in food analysis. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 7110-7129
- [33] Grob, K., Bronz, M., Chamber and Vapor Discharge by Overflow; Increased Sensitivity for the Determination of Mineral Oil in Foods. *J. Microcolumn Separation* 7(4) 421-427 (1995)
- [34] Adahchour, M., Beens, J., Brinkman, U.A.Th., Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. A*. 1186 (2008) 67-108
- [35] Semard, G., Gouin, C., Bourdet, J., Bord, N., Livadaris, V. Comparative study of differential flow and cryogenic modulators comprehensive two-dimensional gas chromatography systems for the detailed analysis of light cycle oil. *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 3146-3152
- [36] Stoll, D.R., Li, X., Wang, X., Carr, P.W., Porter, S.E.G., Rutan, S.C. Fast, comprehensive two-dimensional liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 1168 (2007) 3-43
- [37] <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spme/selecting-spme-fiber.html> (Online-Zitat 21. 6. 2011)