

Untersuchungen zur selektiven Anreicherung organischer Schwefelverbindungen aus wäßrigen Proben

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Technischen Universität Dresden

von

Diplomchemikerin Kerstin Beiner

geboren am 01.11.1966 in Staaken

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. R. Salzer
Prof. Dr. rer. nat. habil. D. Severin
Dr. rer. nat. habil. P. Popp
Prof. Dr. rer. nat. habil. E. Worch

Eingereicht am: 05.02.2001

Tag der Verteidigung: 04.07.2001

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen.....	V
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Eigenschaften organischer Schwefelverbindungen	5
2.1 Thiole	6
2.2 Sulfide	8
2.3 Di- und Polysulfide	9
2.4 Thiophosphorsäuren und -ester	10
2.5 Biologische Wirkung organischer Schwefelverbindungen.....	10
3 Verfahren zur Anreicherung organischer Schwefelverbindungen.....	12
3.1 Überblick	12
3.2 Anreicherung an Feststoffen aus der Gasphase	15
3.3 Anreicherung an Festphasenextraktionsmaterialien aus der wäßrigen Phase.....	18
4 Experimentelles.....	21
4.1 Auswahl der Modellsubstanzen	21
4.2 Festphasenmikroextraktion	22
4.2.1 Screening des Bitterfelder Grundwassers	23
4.2.2 Optimierung der Extraktion organischer Schwefelverbindungen	24
4.2.2.1 Leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen	24
4.2.2.2 Mittel- bis schwerflüchtige Verbindungen	25
4.3 Anreicherung leicht- und mittelflüchtiger Schwefelverbindungen an Metalloxiden und -salzen.....	25
4.3.1 Kopplung von Membranextraktion, thermischer Desorption und GC/MS	25
4.3.2 Auswahl der Sorbentien.....	28
4.3.3 Anreicherungsversuche.....	29
4.4 Festphasenextraktion	31
4.4.1 Auswahl der Metallbeladung.....	31
4.4.2 Elution.....	32
4.4.3 Untersuchungen zur Selektivität.....	33
4.4.4 Extraktion unter Verwendung der Metall/Lösungsmittelkombination Pb^{2+}/CS_2	34
4.5 Berechnung der statistischen Kenndaten.....	35
5 Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion.....	38
5.1 Screening einer Bitterfelder Grundwasserprobe (GWM19).....	38

5.2 Optimierung der Extraktion organischer Schwefelverbindungen	39
5.2.1 Leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen	40
5.2.1.1 Vergleich der Fasern	40
5.2.1.2 Optimierung der Extraktionszeit	41
5.2.1.3 Kalibration	42
5.2.1.4 Reproduzierbarkeit	44
5.2.2. Mittel- bis schwerflüchtige Verbindungen	46
5.2.2.1 Vergleich der Fasern	46
5.2.2.2 Optimierung der Extraktionszeit	47
5.2.2.3 Kalibration	48
5.2.2.4 Reproduzierbarkeit	49
5.3 Quantitative Bestimmung organischer Schwefelverbindungen in der Bitterfelder Grundwasserprobe	50
5.4 Zusammenfassung	50
6 Sorption von Schwefelverbindungen an Metallsalzen und –oxiden	52
6.1 Anreicherung an Tenax	52
6.1.1 Optimierung der Extraktionsparameter	52
6.1.1.1 Optimierung der Anreicherungszeit	54
6.1.1.2 Optimierung der Flußrate	55
6.1.2 Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches der Anreicherung	56
6.1.3 Bestimmung der Wiederfindungsraten der Extraktion	58
6.1.4 Zusammenfassung	60
6.2 Eignung verschiedener Metallsalze und –oxide als Sorptionsmittel	60
6.3 Anreicherung an Ag ₂ S	64
6.3.1 Optimierung der Extraktionsparameter	64
6.3.1.1 Optimierung der Anreicherungszeit	65
6.3.1.2 Optimierung der Flußrate	66
6.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption	66
6.3.3 Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches der Anreicherung	70
6.3.4 Untersuchungen zur Selektivität von Ag ₂ S	71
6.3.5 Reproduzierbarkeit	72
6.3.6 Kalibration	73
6.3.7 Analyse des Bitterfelder Grundwassers durch Anreicherung an Ag ₂ S	75
6.4 Zusammenfassung	78
7 Anreicherung von Schwefelverbindungen durch Festphasenextraktion	80
7.1 Auswahl des Sorbens	80
7.2 Auswahl der Metallbeladung	80
7.3 Elution	82

7.3.1 Elution mit Lösungsmitteln	83
7.3.2 Elution mit Verdrängungsreagenzien	85
7.4 Untersuchungen zur Selektivität einiger Metall/Elutionsmittelkombinationen.....	88
7.4.1 Anreicherung aus einer Grundwasserprobe.....	88
7.4.2 Anreicherung nicht schwefelhaltiger nukleophiler Verbindungen.....	90
7.5 Anreicherung organischer Schwefelverbindungen unter Verwendung der Metall/ Lösungsmittelkombination Pb^{2+}/CS_2 -Toluol	93
7.5.1 Kalibration	94
7.5.2 Reproduzierbarkeit	95
7.5.3 Quantitative Bestimmung organischer Schwefelverbindungen im Bitterfelder Grundwasser	95
7.5.4 Abhängigkeit der Anreicherung von der extrahierten Analytmenge.....	96
7.5.5 Abhängigkeit der Wiederfindungsraten vom Probevolumen	98
7.6 Zusammenfassung.....	100
8 Zusammenfassung und Ausblick	102
Anhang I Eigenschaften der verwendeten Testsubstanzen.....	VII
Anhang II Kalibrierparameter	IX
Anhang III Masse/ Ladungsverhältnisse.....	XI
Literaturverzeichnis	XII

Abkürzungen

ACN	Acetonitril
AED	Atomemissionsdetektor
AOS	adsorbierbare organische Schwefelverbindungen
BG	Bestimmungsgrenze
2Cl2MetProp	2-Chlor-2-methylpropan
CIS	Kaltinjektionssystem (cold injection system)
CW	Carbowax
DButS	Di-n-butylsulfid
DC	Dünnschichtchromatographie
DEA	Diethylamin
DES	Diethylsulfid
DMDS	Dimethyldisulfid
DMS	Dimethylsulfid
DMTriS	Dimethyltrisulfid
DPhenA	Diphenylamin
DPhenS	Diphenylsulfid
DPropS	Di-n-propylsulfid
DVB	Divinylbenzol
ECD	Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector)
EMS	Ethylmethylsulfid
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe
HS-Technik	Head-Space-Technik
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ITMS	Ion Trap Massenspektrometer
K _p	Siedepunkt
LD ₅₀	letale Dosis, welche nach Applikation den Tod der Hälfte aller Versuchstiere erwarten läßt
LOD	Nachweisgrenze (limit of detection)
MB	Meßbereich
ME	Membranextraktion
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenspektrometrischer Detektor
MSH	Methylmercaptan
MW	Mittelwert
n-ButM	n-Butylmercaptan

n-HeptM	n-Heptylmercaptan
n-HexM	n-Hexylmercaptan
n-PropM	n-Propylmercaptan
OSV	organische Schwefelverbindungen
PA	Polyacrylat
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PASH	Polyzyklische aromatische Schwefelkohlenwasserstoffe
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFPD	gepulster flammenphotometrischer Detektor (pulsed flame photometric detector)
PTM-voltage	Photomultiplierspannung
r	Korrelationskoeffizient
RSD	relative Standardabweichung
R _t	Retentionszeit
RVSD	relative Verfahrensstandardabweichung
SIM	Einzelmassenregistrierung (selected ion monitoring)
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
SPME	Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction)
TA	Thioanisol
TD	Thermodesorption
TDS	Thermodesorptionssystem
THT	Tetrahydrothiophen
O,O-DMPAT	O,O-Dimethylphosphoramidothioat
O,O,O-TMTP	O,O,O-Trimethylthiophosphat
O,O,S-TMDTP	O,O,S-Trimethyldithiophosphat
O,O,S-TMTP	O,O,S-Trimethylthiophosphat
O,S,S-TMDTP	O,S,S-Trimethyldithiophosphat
TP	Thiophenol
1,2,4TriClBenz	1,2,4-Trichlorbenzol
VOC	flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds)
VSC	flüchtige Schwefelverbindungen (volatile sulfur compounds)
WDFR	Wiederfindungsrate

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Schwefel ist eines der Elemente, welche schon die „ersten“ Chemiker vor einigen tausend Jahren bewußt gebrauchten [1]. Bereits die Griechen und Römern bauten Schwefel ab und nutzten ihn für religiöse Zwecke. Später fanden Schwefel und seine Verbindungen vielfältigen Einsatz beim Schwärzen von Waffen, als Bleichmittel, zur Insektenbekämpfung, zur Herstellung kosmetischer und therapeutischer Salben und nicht zuletzt von Schwarzpulver. Dennoch war bis vor ca. 200 Jahren der anthropogene Ausstoß von Schwefelverbindungen sehr gering, und der Schwefelkreislauf in der Umwelt wurde nur von der natürlichen Emission bestimmt [2].

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts ist auf Grund des steigenden Bevölkerungswachstums und der zunehmenden Industrialisierung ein wesentlicher Anstieg der anthropogenen Emission von Schwefelverbindungen zu verzeichnen. Die Quellen dieser Verbindungen sind relativ gut bekannt. Der Hauptanteil wird durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe freigesetzt. Die dabei gebildeten Schwefeloxide sind eine der Ursachen für Erscheinungen wie sauren Regen, die Versauerung von Gewässern, das Waldsterben und die Korrosion an Metallstrukturen und historischen Bauwerken [2–15]. Zusätzlich gelangen Einträge von schwefelhaltigen Zwischen-, Neben- und Abprodukten verschiedener Industriezweige, wie der Petrochemie und Kohleveredelung, der chemischen, Farbstoff- und Papierindustrie in Form von Thiolen, Sulfiden, Thiophenen, Thiazolen, Sulfoxiden, Sulfonen und Sulfonsäuren in die Umwelt. Die Landwirtschaft trägt durch breite Anwendung von schwefelhaltigen Pflanzenschutzmitteln zur Belastung von Boden, Grund- und Oberflächenwasser bei.

Viele Lebewesen reagieren spezifisch gegenüber Schwefelverbindungen. Einerseits spielt Schwefel als charakteristischer Bestandteil von Enzymen und Strukturproteinen [16], in biologischen Redoxsystemen, bei der Blutgerinnung und natürlichen Entgiftung des Stoffwechsels [17] in vielen Organismen eine wichtige Rolle und ist essentiell für deren Leben und Wachstum. Andererseits sind eine Reihe von Schwefelverbindungen human- bzw. ökotoxisch.

Die Region Bitterfeld/Wolfen (Sachsen-Anhalt) wird seit über 100 Jahren stark durch chemische Industrie und Braunkohleabbau geprägt. Dies spiegelt sich unter anderem in der Beschaffenheit von Boden und Grundwasser in dieser Region wieder. Während sich die Verunreinigung des Bodens auf industrielle Standorte beschränkt, dehnt sich die Kontamination des Grundwassers flächendeckend mit einem Volumen von ca. 200 Mill. m³ auf über 25 km² aus. Neben Kontaminationen, die durch unsachgemäße Handhabung verschiedenster Chemikalien verursacht wurden, belasten in Deponien und

Tagebaurestlöchern gelagerte Rückstände und Nebenprodukte der chemischen Industrie das Grundwasser hochgradig. Als besonders stark kontaminiert erwies sich das Grundwasser im Bereich des Geländes des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld–Wolfen.

Das Betriebsgelände wird seit ca. 1893 intensiv genutzt. In dieser Zeit erfolgte die Herstellung von über 3000 verschiedenen Erzeugnissen. Entsprechend dem Produktionsprofil befanden sich unter diesen auch größere Mengen an Schwefelverbindungen. Aus Schwefeldioxid, Schwefelsäure und Oleum wurden beispielsweise Chlorsulfonsäure, Sulfanilsäure, Dimethylsulfat und Sulfurylchlorid hergestellt. Für die Zündholzfabrikation erfolgte die Produktion von Phosphorsequisulfid (P_4S_3) aus gelbem Phosphor und Schwefel. Phosphorpentasulfid wurde für die Weiterverarbeitung zu Schädlingsbekämpfungs- und Pflanzenschutzmitteln erzeugt. Diese umfaßten neben Na-(N)Methyldithiocarbamat und Tetramethylthiuramdisulfid vor allem verschiedene Thiophosphorsäureester. Die Herstellung von Ionenaustauschern erfolgte u. a. auf der Basis von Kresolsulfonsäure und Resorcin–Benzaldehyddisulfonsäure [18].

Über verschiedene Wege gelangten diese und andere Schadstoffe in Böden und Grundwasser. Dies bestätigen Übersichtsanalysen des Grundwassers bei denen neben großen Mengen halogener Kohlenwasserstoffe auch organische Schwefelverbindungen nachgewiesen wurden, zu denen u.a. Dimethylsulfid, Dimethyltrisulfid, Tetrachlorthiophen und das stark toxische O,O,S–Trimethyldithiophosphat gehören.

Durch Grundwasserabsenkungen, die gegebene hydrogeologische Situation und geringe Fließgeschwindigkeiten im Grundwasserleiter [50 m/a] blieb die Kontamination bisher örtlich begrenzt. Geplant und teilweise bereits realisiert wird jedoch die Rekultivierung einiger nahegelegener Tagebaugebiete. Durch die Flutungen von Tagebaurestlöchern kann unter den gegebenen geologischen Verhältnissen mit einer Grundwasseranhebung und in Folge dessen mit der Mobilisierung von Schadstoffen in großem Umfang gerechnet werden. Die Grundwasserbeschaffenheit der Region ist daher Gegenstand intensiver analytischer Untersuchungen und Sanierungsversuche, an denen das Umweltforschungszentrum Leipzig–Halle maßgeblich beteiligt ist.

Zur Einschätzung der Belastungssituation ist die Erfassung der Verunreinigungen durch organische Schwefelverbindungen dringend notwendig, seit hoch toxische Vertreter dieser Stoffklassen im Grundwasser nachgewiesen wurden.

Als wesentliches Problem bei der Bestimmung von schwefelhaltigen Einzelsubstanzen im Bitterfelder Grundwasser erweist sich dessen starke Kontamination mit Spezies zahlreicher anderer Stoffklassen. Die chromatographische Trennung der Substanzen gelingt nur bedingt, und durch Überlagerungen wird ihre Bestimmung kompliziert, insbesondere wenn die

verschiedenen Komponenten in Konzentrationen auftreten, die um Größenordnungen differieren.

Normierte Untersuchungsverfahren für Schwefelverbindungen in der Umweltanalytik konnten nicht verwendet werden, da solche weder für die Einzelstoffanalytik noch für die Bestimmung von Summenparametern existieren. In der Diskussion befindet sich der Vorschlag, den als Sulfid und Mercaptan gebundenen Schwefel in Form eines Summenparameters bei der Bewertung von Abwässern einzuführen. Dazu wurde ein photometrisches Analysenverfahren [19] erarbeitet. Auch eine titrimetrische Methode [20] wird zur Bestimmung dieses Parameters verwendet. Beide Verfahren sind aber relativ unempfindlich und sehr anfällig gegen Störungen durch Matrixeffekte.

Eine weitere Möglichkeit wässrige Proben zu charakterisieren bietet die Bestimmung von Gruppenparametern, welche im Vorfeld detaillierter Untersuchungen einen schnellen und einfachen Überblick über Inhaltstoffe und Wasserqualität gewährleisten. Die Entwicklung eines Gruppenparameters für gelöste organische Schwefelverbindungen (DOS) in Wässern wurde bereits vor Jahren diskutiert. Es konnte jedoch noch keine zuverlässige Methode etabliert werden [21]. In einigen Laboratorien wird in diesem Zusammenhang der Gehalt der adsorbierbaren organischen Schwefelverbindungen (AOS) bestimmt, um eine aufwendige Einzelsubstananalytik zu umgehen [22-24].

Alternativ dazu bietet sich die Bestimmung von organischen Schwefelverbindungen durch schwefelspezifische Detektoren an. Selektive Detektoren erlauben zwar Aussagen über Anwesenheit und Retentionsverhalten von organischen Schwefelverbindungen bis zu Konzentrationen von 10^{-15} gS/s (ECD), sind aber für Übersichtsanalysen zur Abschätzung der potentiellen Gefährdungen nur bedingt geeignet, da die Identifizierung unbekannter Komponenten nicht direkt gewährleistet werden kann.

Zur Steigerung von Empfindlichkeit und Selektivität eines Nachweisverfahrens bietet sich neben der Anwendung und Weiterentwicklung leistungsfähiger Detektoren auch eine gezielte Probenvorbereitung an. Deren Vorteil besteht darin einerseits die störenden Matrixkomponenten abzutrennen und andererseits eine Aufkonzentrierung der interessierenden Verbindungen zu ermöglichen.

Bei der Auswahl einer Probenvorbereitungstechnik gewinnt innerhalb des allgemeinen Trends zum Nachweis immer kleinerer Mengen von Substanzen in immer komplexeren Matrices besonders der Aspekt der Selektivität zunehmend an Bedeutung.

Traditionelle Anreicherungstechniken wie z. B. die Flüssig/Flüssig Extraktion sind für die vorliegende Aufgabenstellung wenig geeignet, weil sie sich als zu langsam und/oder zu unselektiv, sowie bei variierender Matrixbelastung oftmals wenig reproduzierbar erweisen [25].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, im Hinblick auf die Untersuchung von Grundwasserproben aus dem Bitterfelder Raum, effektive und möglichst selektive Verfahren zur Anreicherung organischer Schwefelverbindungen aus wäßrigen Proben zu entwickeln. Dabei sollte ein möglichst breites Spektrum der in dem Bitterfelder Grundwasser enthaltenen Vertreter organischer Schwefelverbindungen berücksichtigt werden, wobei leicht- bis schwerflüchtige gaschromatographisch trennbare Verbindungen zu erfassen waren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde

- zur Charakterisierung der Grundwasserprobe hinsichtlich ihrer Hauptbestandteile und der enthaltenen Schwefelverbindungen zunächst ein Screening unter Verwendung der Festphasenmikroextraktion durchgeführt. Außerdem erfolgte die Optimierung der Festphasenmikroextraktion für die Anreicherung einiger schwefelhaltiger Modellsubstanzen, um als Vergleichsmethoden für die entwickelten selektiven Verfahren dienen zu können.

Es wurden zwei selektive Anreicherungsverfahren erarbeitet.

- Das erste Verfahren basiert auf der adsorptiven Anreicherung der Schwefelsubstanzen an Ag_2S . Dieser Anreicherungsschritt wird in Kopplung mit Membranextraktion, thermischer Desorption und GC/MS genutzt und ist für leicht- bis mittelflüchtige Substanzen geeignet.
- Eine zweite Anreicherungs-methode beruht auf dem Komplexbildungsvermögen der Schwefelverbindungen an metallmodifizierten Kationenaustauschermaterialien. Die Technik wird als Festphasenextraktion ausgeführt und kommt in Verbindung mit GC/MS und GC/PFPD zum Einsatz. Sie ermöglicht die Extraktion mittel- bis schwerflüchtiger Verbindungen.

Die Auswahl der zur Anreicherung verwendeten Modellsubstanzen orientierte sich mit Sulfiden, Polysulfiden und Thiophosphorsäureestern vorrangig an den Stoffklassen bereits nachgewiesener Verbindungen. Außerdem wurden einfache Mercaptane und Thiophene als Strukturbestandteile ihrer Vertreter in Kraft- oder Farbstoffen in die Untersuchungen einbezogen.

2 Eigenschaften organischer Schwefelverbindungen

Eine zunächst sehr auffällige Eigenschaft insbesondere vieler leicht flüchtiger Schwefelverbindungen ist ihr unangenehmer Geruch, der jedoch mit steigender Molekülmasse abnimmt.

Das Reaktionsverhalten der verschiedenartigen organischen Schwefelverbindungen (OSV) resultiert aus der Elektronendichteverteilung um die Schwefelatome in deren unterschiedlichen Bindungsformen (R–SH, R–S–R und R–SS–R). Die Unterschiede im chemischen Verhalten der OSV und ihrer Sauerstoffanaloga ergeben sich aus der geringeren Elektronegativität des Schwefels und der daraus resultierenden geringeren Bindungsstärke (Tabelle 2.1) sowie einer höheren Polarisierbarkeit der C–S und S–H Bindungen.

Infolgedessen unterscheiden sich Thiole von Alkoholen durch größere Acidität und geringere Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken- und Doppelbindungen.

Zusätzlich stehen die freien Elektronenpaare des Schwefels auf Grund der geringen Elektronegativität stärker für koordinative Bindungen zur Verfügung, weshalb organische Schwefelverbindungen zur Komplexbildung neigen. Ihre Wechselwirkungen mit relativ leicht polarisierbaren Metallen ergeben Komplexe hoher Stabilität [28].

Tab. 2.1: Charakteristische Kenndaten der Bindungen von Schwefel und Sauerstoff [26]

Parameter	Bindung	X=Schwefel	X=Sauerstoff
Bindungslänge (Å°)	X–H	1,33	0,96
	X–X	1,8–2,1	–
	X–C	1,82	1,43
Dissoziationsenergie (kcal/mol)	X–H	89	100
	X–X	73	40–45
	X–C	73	77
Elektronegativität (Li = 1)		2,6	3,5

Die folgenden Ausführungen dieses Kapitels konzentrieren sich ausschließlich auf die in der vorliegenden Arbeit als Testsubstanzen verwendeten Substanzklassen. Betrachtet werden dabei vorwiegend Eigenschaften und Reaktionen, welche innerhalb der angewendeten analytischen Verfahren von Bedeutung sind und so bei der Interpretation der Ergebnisse eine Rolle spielen.

Physikalische Daten der verwendeten Modellsubstanzen (wie Siedepunkt, Dichte usw.) sind, soweit in der Literatur beschrieben, in Anhang I aufgeführt.

2.1 Thiole

Thiole sind in der Natur weit verbreitet. Je nach Herkunft kommen sie in Erdöl in mehr oder weniger großem Anteil mit bis zu 10 C-Atomen vor. In Pflanzen und deren Produkten sind sie in Form von niedermolekularen Alkan- und Alkenthiole nachweisbar. Eine Schlüsselstellung im Zellstoffwechsel nimmt das Coenzym A (CoA-SH) ein, über dessen Acetylverbindung (CoA-S-COCH₃) der Abbau der Hauptnährstoffgruppen Fette, Kohlenhydrate und Eiweiße verläuft.

Verwendung finden Thiole u. a. bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen, als Polymerisationsverzögerer bzw. -beschleuniger sowie als Odorierungsmittel für Heizgas und Vulkanisationsbeschleuniger. Die technische Bedeutung aromatischer Thiole ist wesentlich geringer als die der aliphatischen [29].

Thiole bilden schwächere Wasserstoffbrückenbindungen als Alkohole. Dadurch liegen die Siedepunkte der C₁- bis C₆-Thiole unter denen der entsprechenden Alkohole. Die Siedepunktdifferenz verringert sich mit steigender Molmasse. Ab Oktanthiol sind die Siedepunkte der geradkettigen Thiole höher als die der Sauerstoffanaloga.

Für isomere Thiole steigen die Siedepunkte entsprechend der angegebenen Reihenfolge tertiär < sekundär < primär an.

Niedere Thiole entzünden sich extrem leicht. Die Flammpunkte der Homologen mit C₁ bis C₆ liegen unterhalb 20 °C [29].

Tab. 2.2: Bindungsdissoziationsenergien und Dissoziationskonstanten von H₂S und ausgewählten Thiolen [26]

Verbindung	Dissoziationsenergien der S-H-Bindung [kcal/mol]	pK _s (25 °C, H ₂ O)
H-S-H	89	7,24 14,92 *
CH ₃ S-H	89	–
CH ₃ -SH	67	–
CH ₃ CH ₂ S-H	87	10,6
CH ₃ CH ₂ -SH	63,5	–
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ S-H	–	11,51
C ₆ H ₅ S-H	–	8,3
C ₆ H ₅ CH ₂ S-H	53	–

* erste und zweite Dissoziationskonstante der zweibasigen Säure

Thiole sind wenig wasserlösliche, jedoch gut in Alkoholen, Ethern und Kohlenwasserstoffen zu lösende Verbindungen mit geringer Acidität. Während bei Alkoholen die Basizität stärker ausgeprägt ist, kommt bei den Thiolen die Nucleophilie stärker zur Geltung. Da sie

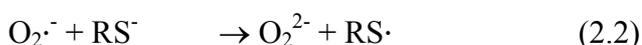
hauptsächlich als $R-S^-$ reagieren, sind die pK_s -Werte wichtige Größen für die Beschreibung des Bindungsverhaltens der Thiole in wäßrigen Lösungen (Tabelle 2.2).

Als weiche Basen bilden Thiole leicht Metallsalze mit weichen Säuren wie z. B. Cu^+ , Hg^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Die mit Hg^{2+} und Ag^+ gebildeten Mercaptide sind über die gesamte pH-Skala hinweg sehr stabil und besitzen Dissoziationskonstanten im Bereich von 10^{-40} – 10^{-44} .

Die **Oxidation** der Thiole zu den korrespondierenden Disulfiden erfolgt relativ leicht und bereits bei Anwesenheit von Luftsauerstoff. Die Reaktion bis zu den Thiosulfonsäuren, in denen Schwefel in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt, erfordert dagegen starke Oxidationsmittel.

Thiole autoxidieren **in wäßriger Lösung** nicht ohne Katalysatoren [26]. Als effektive Katalysatoren können verschiedene Metalle (Hg, Au, Pt), Metallkomplexe, Selenit und bereits Spuren von Metallionen wirken. Der Grad der Autoxidation durch Metallionen nimmt mit deren Konzentration und steigendem pH-Wert kontinuierlich zu. Die Metallionen formen zunächst Komplexe mit einigen der Thiole, um dann als eigentliche Katalysatoren wirken zu können. Neben der katalysierenden Wirkung einiger Metall-Thiol-Verbindungen sind auch Komplexe ohne oder mit inhibierendem Einfluß bekannt. Die Wirkung hängt davon ab, ob das Komplexbildungsreagenz stabilere Verbindungen als der interessierende Metall-Thiol-Komplex bildet und ob eine Komplexbildung mit Thiolen dann noch möglich ist.

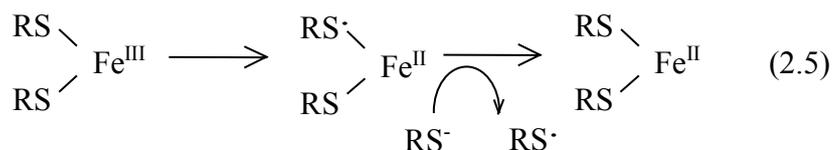
Der Mechanismus solcher metallkatalysierten Autoxidationen läßt sich nach Jocelyn [26] durch freie Radikalmechanismen erklären. Im Falle von Fe^{2+} wird vorgeschlagen, daß zuerst ein Elektron vom Metall des Thiol-Metall-Komplexes auf Sauerstoff übertragen wird (Gl. 2.1), von wo es dann zum Thiolat übergeht (Gl. 2.2).



Die Reduktion des gebildeten Fe^{3+} -Ions durch ein Thiolation ergibt ein weiteres Radikal (Gl. 2.3) und die $RS\cdot$ – Radikale beider Reaktionen können zum entsprechenden Disulfid dimerisieren (Gl.2.4).



Daher wirken Metallkomplexe sowohl bei der Erzeugung von $RS\cdot$ – Radikalen als auch $O_2\cdot$ – Radikalen katalytisch. Der Elektronentransfer (Gl. 2.5) kann dabei direkt zwischen dem Komplexmetall und einem Liganden oder einem Liganden und einem freien Thiolation ablaufen [26].



In neutraler oder alkalischer Lösung reagieren Thiole mit elementarem Schwefel [26]. Die nukleophile Spaltung des S₈-Ringes durch Thiolationen ergibt zwei Möglichkeiten. Liegt das Thiol im Überschuß vor, werden die entsprechenden Disulfide gebildet (Gl. 2.7).



Ist dies nicht der Fall, erfolgt die Reaktion zum Polysulfid (Gl. 2.8).



Die **Oxidation an Luftsauerstoff** findet bereits bei niedrigen Temperaturen statt (Gl. 2.6).



Thiole können auch durch organische Oxide oxidiert werden, wobei sich ihre Reaktionsfähigkeit mit zunehmender Acidität verstärkt.

Die Oxidation erfolgt ebenfalls an Metalloxiden und wurde an Fe₂O₃, MnO₂ und CoO/Co₃O₄ untersucht [16]. Am effektivsten wirkt MnO₂, wobei die Reaktion von der Acidität oder Struktur der Thiole im wesentlichen unbeeinflusst bleibt.

2.2 Sulfide

Sulfide kommen sowohl zahlreich in Erzen und Mineralien als auch in Materialien biologischen Ursprungs, wie z.B. Erdöl und pflanzlichen Ölen vor. Außerdem wurden sie in einigen Lebensmitteln als Aromakomponenten und in Pheromonen nachgewiesen [27]. Sulfide entstehen als Nebenprodukt bei der Zellstoffherstellung und werden u. a. als Vulkanisationsbeschleuniger und zur Herstellung von Dimethylsulfoxid verwendet.

Sie sind schwache Basen und schlecht in Wasser, teilweise in Alkohol und gut in Ether, Aceton und Chloroform löslich.

Aliphatische Sulfide tendieren unter thermischer und katalytischer Behandlung zur Spaltung der C–S–Bindung. Diese Eigenschaft nimmt mit steigender Kettenlänge, Verzweigung und Anzahl der Mehrfachbindungen zu [27].

Die Bildung von Komplexen oder Additionsprodukten mit Metallsalzen ist Grundlage einiger Isolations- und Nachweisverfahren für Sulfide. Besonders starke Komplexe werden mit Schwermetallen wie Quecksilber und Kupfer gebildet. Diese führen teilweise auch zur Spaltung der C–S–Bindung. Aliphatische Sulfide bringen im allgemeinen stärkere Komplexe

hervor als aromatische Verbindungen, da sich die freien Elektronenpaare des Schwefels in Konjugation mit dem aromatischen Ring befinden [16].

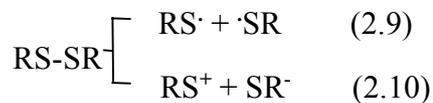
2.3 Di- und Polysulfide

Disulfide sind in unterschiedlichen Anteilen im Erdöl enthalten. Sie sind häufig auch Bestandteil biologisch aktiver Moleküle (z. B. Liponsäure, Cystamin und Holomycin), deren Wirksamkeit an das Vorhandensein von Disulfidbrücken gebunden ist.

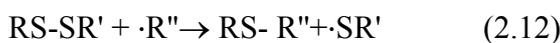
Dialkylpolysulfide werden u. a. als Hochdruckadditive für Schmierstoffe, Materialschutzwirkstoffe, Polymerisationsregulatoren, Vulkanisationsbeschleuniger und zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen verwendet.

Die Disulfide sind im Vergleich zu den Mercaptanen nicht sehr reaktiv. Als schwächste Bindung im Molekül ist die S-S-Bindung Angriffsort der meisten Reaktionen. Disulfide lassen sich leicht und vollständig zu Thiolen reduzieren. Ihre Oxidation dagegen führt letztlich zu den Sulfonsäuren.

Der Bindungsbruch an der S-S-Bindung kann homolytisch (Gl. 2.9) oder heterolytisch (Gl. 2.10) erfolgen.



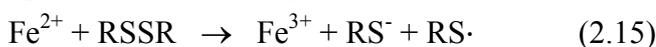
Zur homolytischen Spaltung der S-S-Bindung kommt es durch Lichteinwirkung oder Temperaturerhöhung, teilweise schon bei 80 bis 160 °C in meßbaren Raten, wobei die Reaktion unimolekular (Gl. 2.11) oder bimolekular (Gl. 2.12, 2.13) ablaufen kann.



Die Bildung freier Radikale erfolgt auch in wäßriger Lösung, wenn die Verbindungen durch Wasserstoffradikale angegriffen werden, die beispielsweise bei der Photolyse des Wassers entstehen (Gl. 2.14).



Außerdem wird die Bildung freier Radikale nach Jocelyn [26] in wäßrigen Lösungen durch Spuren von Fe^{2+} katalysiert (Gl. 2.15).



Die heterolytische Spaltung der S-S-Bindung kann als elektrophiler Angriff am Schwefel durch Metall- und H_3O^+ -Ionen nach Gleichung 2.16 erfolgen .



Die Desulfurisierung verschiedener Tetra- und Trisulfide bei erhöhten Temperaturen wird an einigen Metallen, wie z. B. Silber, Kupfer, Aluminium und Quecksilber sowie Metalloxiden (PbO, ZnO) beschrieben [27].

Disulfide sind gegenüber thermischer Zersetzung weniger stabil als Sulfide und Thiole, wobei die Stabilität aromatischer Verbindungen größer ist als die der Aliphaten [27].

2.4 Thiophosphorsäuren und -ester

Thiophosphorsäureverbindungen spielten eine wichtige Rolle in der Produktionspalette des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld. Da sie als Bestandteile der Kontamination des Grundwassers dieser Region identifiziert wurden, sollen sie hier kurz erwähnt werden. Fast alle Organophosphorpestizide besitzen Phosphorylbindungen (P=O) bzw. deren Analoge, die Thiophosphorylbindungen (P=S). Den Hauptanteil dieser Verbindungen bilden Ester oder Amide als Derivate der Phosphorsäure, deren Anhydride oder Schwefelanaloga [30]. Thiophosphorsäureester werden u. a. durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit Alkoholen oder Phenolen hergestellt [31].

Dithiophosphorsäuren sind verglichen mit Thiolen starke Säuren mit einem relativ ausgeprägten nukleophilem Charakter. Auf Grund dieser beiden Eigenschaften besitzen Dithiophosphorsäuren bei Additionsreaktionen mit ungesättigten Komponenten oder bei der Reduktion der Sulfoxide eine viel höhere Reaktivität als Thiole [16].

Auch Thio- und Dithiophosphorsäuren und deren Derivate sind in der Lage Chelate zu bilden, wobei Sauerstoff und Schwefelatome als Liganden fungieren können.

2.5 Biologische Wirkung organischer Schwefelverbindungen

Schwefel wird von verschiedenen Organismen in unterschiedlicher Art und Weise aufgenommen und genutzt. Einige von ihnen verwerten Schwefel als freies Element, andere als Sulfat oder Sulfid. Höhere Lebewesen nehmen es in Form von Cystein und Methionin als Bestandteile von Proteinen auf. Unabhängig von der Art der Nutzung des Schwefels durch die verschiedenen Organismen, kommt Schwefel in Zellen aber nur als Sulfid, Sulfat und in Form zellulärer Thiole bzw. Disulfide vor [26].

Letztere sind im menschlichen Organismus u.a. für die Übertragung von Metaboliten von Bedeutung. Durch die Mercaptogruppe werden Stoffwechselabläufe der Zelle einerseits

gehemmt und andererseits beschleunigt. Dies gilt besonders für Vorgänge, die mit einer Substratbildung an Metallen verbunden sind.

Thiophenol, Cyclohexanthiol und die aliphatischen C₈-Isomere besitzen unter den Thiolen die stärkste toxische Wirkung. Während sie erregend auf das Zentralnervensystem wirken, weisen andere Vertreter der Thiole eine dämpfende Wirkung auf [29]. Die Fähigkeit zur Auslösung lokaler primärer Reizwirkungen auf Haut und Schleimhäute ist verschieden ausgeprägt. Bei länger-kettigen Verbindungen nimmt die Toxizität ab. Die für Menschen empfohlenen Schwellenwerte im Umgang mit Thiolen schwanken sehr und sind abhängig von der betreffenden Substanz [32–34].

Die physiologische Aktivität der Sulfide steigt mit dem Molekulargewicht und ihrer Komplexität [27]. Für Diethylsulfid wurde eine Gastroenteritis erzeugende Wirkung nachgewiesen. Komplexere Verbindungen wie Allylsulfide besitzen antiseptische Eigenschaften. Polyvinylsulfide wirken bakterizid. Nitro-, Chlor- und Hydroxy- substituierte Diarylsulfide weisen außerdem insektizide Eigenschaften auf [27].

Methyldisulfid wirkt auf Ratten in geschlossenen Kammern bei 0,5 Vol % bereits nach 15 min atmungslähmend. Die orale Aufnahme von 0,1 mg Di-n-propyldisulfid pro Tag führte bei Hunden zu hemolytischer Anämie und endete nach 6 Tagen tödlich [27].

Die toxische Wirkung der Thiophosphorsäureverbindungen gegenüber Warmblütern beruht auf einer Acetylcholinesterasehemmung und ist stark von den Substituenten abhängig [36]. Für O,O,S-Trimethyldithiophosphat wird beispielsweise ein LD₅₀-Wert von 638 mg/kg (Säugetiere) angegeben [35]. Daneben wurden für einzelne Phosphorsäureester carcinogene [37,38] und mutagene [39–41] Wirkungen diskutiert.

3 Verfahren zur Anreicherung organischer Schwefelverbindungen

3.1 Überblick

Probenvorbereitungsschritte sind ein wichtiger Bestandteil analytischer Verfahren. Sie dienen einerseits der Anreicherung von Verbindungen, um diese in sehr geringen Konzentrationen nachweisen zu können. Andererseits kann die Probenvorbereitung zur Abtrennung von Matrixkomponenten genutzt werden, um z. B. bei der chromatographischen Trennung Überlagerungen von Analyt- und Matrixpeaks zu vermeiden oder zu reduzieren.

Die Auswahl geeigneter Probenvorbereitungsverfahren ist deshalb von den chemischen und physikalischen Eigenschaften und den Konzentrationen der Analyte und Matrixbestandteile abhängig.

Als Anreicherungstechniken von organischen Schwefelverbindungen aus flüssigen Proben werden in der Literatur die Flüssig/Flüssig-Extraktion, statische und dynamische Gasextraktionstechniken, die Festphasenmikroextraktion sowie die Festphasenextraktion beschrieben.

Die **Flüssig/Flüssig-Extraktion** beruht auf dem Verteilungsgleichgewicht des Analyten zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen. Anwendung findet dieses Verfahren vor allem bei mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen, wie z. B. schwefelhaltigen Pestiziden [42], Benzothiophenen und deren Abbauprodukten [43–47].

Durch Zusätze wie Komplexbildner [48–51] zum Extrakt versuchte man, die Selektivität und Effizienz der Methode zu erhöhen.

Die Flüssig/Flüssig-Extraktion verliert wegen ihrer schlechten Automatisierbarkeit und dem hohen Zeitaufwand, vor allem aber auf Grund der Handhabung und des Verbrauches großer Mengen toxischer Lösungsmittel zunehmend an Bedeutung.

Die Headspace-Technik (HS) als **statische Gasextraktionsmethode** ist speziell für die Anreicherung flüchtiger Verbindungen geeignet. Sie erlaubt in Kombination mit der Gaschromatographie (HS-GC) die Analyse aus flüssigen und festen Proben durch Probenahme aus der über der Probe befindlichen Gasphase. Die Extraktion der flüchtigen Analyten beruht dabei auf ihrer Verteilung zwischen der Matrix und der Gasphase über der Probe.

Die HS-GC wurde erfolgreich zu Bestimmung von leichtflüchtigen Schwefelverbindungen aus verschiedenen Matrices wie z. B. Blut, Pflanzen und tierischem Fettgewebe angewendet [52–57].

Die **dynamische** Headspace-Technik (Purge & Trap) ist ein Verfahren, bei dem flüchtige organische Verbindungen aus einer Matrix kontinuierlich in die Gasphase extrahiert und nachfolgend aufkonzentriert werden [58]. Die Aufkonzentrierung erfolgt an thermisch desorbierbaren Sorbentien oder durch Ausfrieren der Substanzen in Kühlfallen bzw. im Kopf analytischer Säulen zum Zwecke der Zwischenfokussierung [2].

Der Übergang der Verbindungen von der wäßrigen in die gasförmige Phase wird hauptsächlich durch ihre Flüchtigkeit bestimmt. Dadurch erreicht man zwar eine Trennung der flüchtigen von den nicht flüchtigen Komponenten, es besteht aber innerhalb dieses Purge-Schrittes keine Möglichkeit der Differenzierung zwischen einzelnen Stoffklassen der flüchtigen Verbindungen.

Eine Gelegenheit zur Differenzierung bietet dagegen der Anreicherungsschritt der Methode, bei dem durch selektive Adsorption die Analyte an geeignete Feststoffe gebunden werden. Zu diesem Zweck ist kommerziell eine breite Palette von Sorbentien erhältlich, welche in ihrem Anreicherungsvermögen gegenüber organischen Verbindungen differieren. Durch Auswahl geeigneter Sorbentien kann die Probenahme relativ selektiv erfolgen. Alternativ dazu werden Mischungen verschiedener Sorbentien verwendet, um Moleküle eines möglichst breiten Substanzspektrums zu erfassen. Die Methode ist besonders zur Anreicherung flüchtiger Verbindungen aus komplexen Proben wie Kraftstoffen, Lebens- und Arzneimitteln [59–63], Böden, Luft und Polymeren [64] geeignet.

Lösungsmittelfreies Arbeiten und das Entfallen zeitaufwendiger Probenaufbereitungsschritte sind Vorteile dieser Technik. Außerdem besteht die Möglichkeit der Anreicherung aus großen Gasmengen. Die Probenahme kann bei entsprechender Ausstattung automatisiert werden, ist aber in jedem Fall an spezielle Instrumentierungen gebunden und daher relativ kostspielig.

Nachteile dieser Methode bestehen in der Abhängigkeit der Adsorptionen an vielen Feststoffen vom Wassergehalt der Gasphase.

Die **Festphasenmikroextraktion** (SPME) ist ein Verfahren, dessen Anreicherungsschritt auf der Verteilung des Analyten zwischen einer polymerbeschichteten Faser und einer Probenmatrix basiert. Die Verteilung ist dabei vom Molekulargewicht und der Polarität der Analyten sowie von den Eigenschaften des Polymers abhängig.

Unter Beachtung der Flüchtigkeit der Analyten kann aus flüssigen, gasförmigen und festen Proben extrahiert werden. Die SPME arbeitet ohne Lösungsmittel, ist automatisierbar und erfordert keinen speziellen apparativen Aufwand. Daher stellt sie eine schnelle und unkomplizierte Alternative zu konventionellen Probenextraktionstechniken dar. Die Methode ist für viele Substanzklassen und Matrices einsetzbar.

Sie findet bei der Bestimmung von leicht- [65–69] über mittel- [70,71] bis hin zu einigen schwerflüchtigen organischen Verbindungen [72] Verwendung und wird in der

pharmazeutischen, klinischen, forensischen, Umwelt- [73–76] und Lebensmittelanalytik [77–79] genutzt.

Die SPME-Technik kommt in der vorliegenden Arbeit für einige Übersichtsuntersuchungen zum Einsatz. Um für selektivere Anreicherungsverfahren, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, als Vergleichsverfahren dienen zu können, wurde sie für die Anreicherung von Schwefelverbindungen optimiert (Kapitel 5.2).

Die **Festphasenextraktion** (SPE) beruht auf dem Verteilungsprozeß der Analyten zwischen einer flüssigen und einer festen Phase. Sobald beide Phasen miteinander in Kontakt treten, reichert sich der Analyt auf Grund seiner stärkeren Affinität zur Festphase auf dieser an und kann durch geeignete Lösungsmittel wieder von dieser entfernt werden. In Abhängigkeit vom jeweiligen Verteilungskoeffizienten ist somit nicht nur eine fraktionierte Elution der Analyte sondern auch das Entfernen unerwünschter Matrixbestandteile möglich.

Die Affinität des Analyten zum Sorbens kann auf polaren und unpolaren Wechselwirkungen sowie auf Ionenaustausch beruhen. Dabei zeigen viele Sorbentien mehr als einen dieser Mechanismen.

Die Effizienz dieser Anreicherungsart hängt von den Eigenschaften des gewählten Sorbens, der Probenmatrix, dem Lösungsmittelsystem und deren Einfluß auf den Analyten ab. Sorbentien stehen für die unterschiedlichsten Gruppen organischer Verbindungen mit verschiedenster Selektivität zur Verfügung. Sie differieren hinsichtlich Funktionalität, Partikelgröße und -form, Oberfläche, Porengröße und chemischer Inertheit. In Hinsicht auf eine verbesserte Selektivität können die Sorbentien teilweise zusätzlich modifiziert werden.

Die Festphasenextraktion ist eine der gebräuchlichsten Extraktionstechniken in der analytischen Chemie. Sie wird als „clean up“-Methode, für Fraktionierungen, zum Lösungsmittelaustausch und zur Aufkonzentrierung von mittel- und schwerflüchtigen Verbindungen eingesetzt. Als einfaches und kostensparendes Verfahren läßt sich die SPE automatisieren und verbraucht wenig Lösungsmittel.

Beim **Vergleich der einzelnen Probenvorbereitungstechniken** sind **in Hinblick auf die Entwicklung selektiver Extraktionsverfahren** für OSV die Anreicherungsverfahren besonders interessant, welche die Verwendbarkeit möglichst unterschiedlicher Sorbentien bzw. deren teilweise Modifizierung ermöglichen.

Unter diesem Gesichtspunkt werden nachfolgend die Möglichkeiten der Adsorption leicht flüchtiger organischer Schwefelverbindungen an Feststoffen diskutiert, wie sie für den Anreicherungsschritt des Purge & Trap-Verfahrens beschrieben wurden.

Im Falle der mittel- bis schwerflüchtigen Substanzen konzentrieren sich die Ausführungen auf die Verwendung der Festphasenextraktion.

3.2 Anreicherung an Feststoffen aus der Gasphase

Die Nutzung der Adsorption leichtflüchtiger Schwefelverbindungen an verschiedenen Feststoffen zum Zwecke ihrer Aufkonzentrierung erfolgte bisher vorwiegend in der Atmosphärenchemie.

Adsorbiert wurden organische leichtflüchtige Schwefelverbindungen (VSC) an graphitiertem Kohlenstoff [80], Glasperlen u. a. Glasmaterialien [81], Molekularsieben [82–84], verschiedenen Polymeren [85–89], Silicagel [90–91] und Aluminiumoxid bzw. an Mischungen dieser beiden Sorbentien [82, 86] und Metallen [91–98].

Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten organischer Schwefelverbindungen an unterschiedlichen Sorbentien wurden unter verschiedenen Gesichtspunkten [92–99], wie z. B. dem Durchbruchvolumen [2, 87] und der Temperaturabhängigkeit der Sorption [2, 99, 100], durchgeführt.

Der Einsatz von **graphitierten Kohlenstoffmaterialien** erwies sich für die Anreicherung von Methylmercaptan und CS₂ an Carbotrap als erfolgreich [89, 104]. Bei einem Vergleich von 14 verschiedenen Sorbentien zur Anreicherung aus trockener Luft zeigte Carbotrap neben Silicagel für z. B. COS mit 99,7 % die besten Wiederfindungsraten [2].

Bandy und Mitarbeiter [83] verwendeten Carbosieve B zur Anreicherung von CS₂. Sie untersuchten den Temperatureinfluß auf die Adsorption und das Durchbruchvolumen des Sorbens. Gekoppelt mit einer GC/MS-Analyse erreichten sie Nachweisgrenzen im ppt(v) –Bereich.

Zur Anreicherung von CS₂ aus Seewasserproben durch Purge & Trap wurde Kohlenstoff auch in Form von Molekularsieben eingesetzt [101–103].

Glasfasermaterialien wurden in Verbindung mit extrem niedrigen Temperaturen für die Sammlung von leichtflüchtigen Schwefelverbindungen aus Luft genutzt [2, 96, 105, 106]. Nachteil dieser Technik ist das gleichzeitige Ausfrieren von Wasser, welches neben Störungen der Chromatographie auch zu verschlechterten Wiederfindungsraten führen kann. In Hinsicht auf Lagerung und Transport bei Feldversuchen ist die Methode oft nicht praktikabel.

Leck und Bagander [81] extrahierten aus wäßriger Lösung VSC mittels „Purge & Trap“ bei –196 °C an einer Glasbettpackung. Nach Thermodesorption bei 90 °C wurden folgende Nachweisgrenzen berechnet: H₂S (1 ng/l), CS₂ (0,2 ng/l), DMS (0,2 ng/l), MSH (0,6 ng/l) und DMDS (0,4 ng/l).

Die Verwendung von **Polymeren** als Anreicherungsmaterial ist weit verbreitet. Polymere zeichnen sich durch ihre unkomplizierte Handhabung aus, da von ihnen im Gegensatz zu Aktivkohle viel einfacher desorbiert werden kann und das Anreicherungsvermögen nur wenig von der Luftfeuchte abhängt.

Häufig wurde Tenax (2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid) verwendet [82, 86, 87, 88, 99, 107–109]. Dieses Polymer besitzt eine hohe Temperaturstabilität (bis 350 °C), aber ein relativ geringes Durchbruchsvolumen [2, 87, 99]. Es wird besonders für die Analyse von Verbindungen mit mehr als sechs C-Atomen empfohlen, erwies sich aber auch für Verbindungen geringerer Molmassen als geeignet [86, 99].

Bianchi [86] testete Tenax, um Methylmercaptan, CS₂, DMS, Propanthiol, Thiophen und DMDS aus Sediment anzureichern. Tangerman [99] adsorbierte an Tenax bei –196 °C z. B. H₂S, COS, CS₂, Thiole und Sulfide aus Luft. Nach gaschromatographischer Trennung konnte er diese Verbindungen an einem flammenphotometrischen Detektor im unteren ng/l-Bereich nachweisen.

Die Anreicherung an den oben genannten Materialien erlaubt eine Trennung der Analyten nach Polaritäten und Molekülgröße. Sie erscheinen dadurch für die selektive Anreicherung organischer Schwefelverbindungen wenig geeignet. Die publizierten Nachweisgrenzen ermöglichen aber hinsichtlich der Leistungsgrenzen Vergleiche mit den in dieser Arbeit entwickelten Verfahren.

Die Anreicherung von organischen Schwefelverbindungen an **Metallen** und ihren Verbindungen basiert auf deren elektrophilen Eigenschaften, die es den Schwefelverbindungen ermöglichen, über ihre nukleophilen Zentren mit den Metallen in Wechselwirkung zu treten [91, 93, 94, 110, 111].

Diese Wechselwirkungen wurden vielfach bei der Entschwefelung von Gasen genutzt, indem man die Schwefelverbindungen an Mischungen von MnO mit La, Ce [112, 113], Pt, Pd [113, 114], Ag [114], Ti, Zr [113, 115], PdCl₃ [116], Fe oder Cu [117], Au [113], Spinellen [118], Metalloxiden von Al, Ti, Si, Zr und Mn [119], Mn- und Na-beladenen Kationenaustauschern [201] anreicherte. Auch Gemische aktivierten Kohlenstoffs mit Cu, Alkali- oder Erdalkali-Verbindungen und Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca, Pb oder/und V-Verbindungen [120] wurden in der Gasreinigung verwendet.

Weitere Untersuchungen resultierten aus Bemühungen, Vergiftungserscheinungen an verschiedenen Katalysatoren [121] wie z.B. an Platin zu erklären [122–124].

In der Atmosphärenchemie wurde die Anreicherung an Gold in Form von Wolle [92, 125, 126] und metallbeschichteten Glasperlen [93], an Metallfolien wie Pd, Pt, Au, Ag, Rh, W, Mo, Sn, Ni [91, 111] und chemisch imprägnierten (Pb(II), Hg(I), Ag(I)) Filtermaterialien [127–129, 201] getestet.

Durch die Anreicherung an Gold erreichten Braman, Ammons und Bricker in Kombination mit GC/FPD Nachweisgrenzen von $0,1 \text{ nl H}_2\text{S/m}^3$ Luft [93]. Die Möglichkeiten der beschriebenen Methode wurden durch das Trägergas H_2 begrenzt. Neben der Zersetzung einiger Mercaptane konnte auch die Reduktion von CS_2 und COS durch H_2 zu H_2S nachgewiesen werden. Ammons beschreibt an anderer Stelle jedoch, daß Gold nicht in der Lage ist, COS , DMS und CS_2 anzulagern [130]. Bei der Verwendung von Helium als Trägergas und GC/AED wird die Desorption von DMS und CS_2 von anderen Autoren an Goldwolle als quantitativ beschrieben [92]. Sie regenerierten die Wolle bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ unter H_2 . Kagel und Mitarbeiter testeten verschiedene Metallfolien zur Anreicherung von H_2S , COS , CH_3SH , CS_2 , DMS , DMDS und SO_2 [91, 131]. Die Desorptionstemperatur wurde durch Widerstandsheizung erzeugt. In Abhängigkeit vom Metall desorbierte man bei unterschiedlichen Temperaturen. Soweit angegeben variierten die Temperaturen von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für Gold, über $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ an Palladium bis hin zu $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ für Platin. Im Falle von Gold und Zinn wurde dabei das Material zu stark belastet. Von den übrigen getesteten Metallen reicherten Platin, Palladium und Silber am besten an. Die Anwendung solch extrem hoher Temperaturen läßt Reaktionen der Schwefelverbindungen untereinander und mit den Metallen erwarten, worauf die angegebenen Wiederfindungsraten ($1 - 45 \%$) hindeuten. Die Technik wurde weiterentwickelt indem man Platin mit Palladium beschichtete. Bei der Messung von COS , DMS , SO_2 , H_2S und CS_2 in Luft erlaubte das Verfahren ein Arbeiten im unteren $\mu\text{l/m}^3$ Luft-Bereich [94, 132].

Das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) schlägt vor, Methyl-, Ethyl- und n-Butylmercaptan an mit Quecksilberacetat imprägnierten Glasfaserfiltern anzureichern [201]. Nach Extraktion des Filters mit einem 1,2-Dichlorethan/Essigsäure-Gemisch und anschließender Analyse durch GC/FPD werden die Nachweisgrenzen mit $4 \mu\text{g/Probe}$ (CH_3SH), $5 \mu\text{g/Probe}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) und $7 \mu\text{g/Probe}$ (n-Butylmercaptan) angegeben. Störend wirken dabei die korrespondierenden Disulfide [202–204].

Das Anreicherungsvermögen von Metallen und einigen ihrer Verbindungen gegenüber organischen Schwefelverbindungen ist, wie aus der oben zitierten umfangreichen Literatur ersichtlich, bekannt und wurde vielfach angewendet. Aussagen zur Selektivität dieser Vorgänge existieren dagegen nur begrenzt. Gegenüber nicht nukleophilen Verbindungen wie unsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen kann jedoch eine gewisse Selektivität erwartet werden.

Die für katalytische Vorgänge gewünschte Reaktivität leichtflüchtiger Schwefelverbindungen gegenüber vielen Metallen und Metallverbindungen ist bei ihrer Verwendung als Sorbens in der Analytik von Nachteil [91, 93, 131]. Da die katalytische Wirkung jedoch von verschiedenen Parametern wie der Temperatur und dem umgebenden Medium abhängt, kann sie möglicherweise ausgeschlossen bzw. minimiert werden.

Die Verwendung von Metallen bzw. ihrer Verbindungen für die selektive Anreicherung von VSC erscheint daher gegenüber den anderen vorgestellten Materialien als besonders geeignet und wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit genutzt (Kapitel 6).

3.3 Anreicherung an Festphasenextraktionsmaterialien aus der wäßrigen Phase

Die Anreicherung von Schwefelverbindungen durch SPE wird an unterschiedlichen Sorbentien beschrieben. Neben den nachfolgend diskutierten Ionenaustauschern und Metall-beladenen Sorbentien wurden in Abhängigkeit vom Analyten z. B. Aktivkohle, gebundene Silicate und Polymere genutzt.

Angereichert wurden die Schwefelverbindungen entweder direkt [21, 133–140], in komplexierter Form als Sulfonsäuren und Sulfonate, durch Ionenpaarbildung mit Tetrabutylammoniumbromid [21, 134–136, 141–143] oder als unpolares Oxidationsprodukt [144, 145]. Ihre Detektion erfolgte einzeln [21, 133, 134–138, 144, 145] oder als Summenparameter [146].

Die Adsorption an **Aktivkohle** [22–24] erwies sich für verschiedene organische Schwefelverbindungen als Substanz- bzw. pH-spezifisch. Probleme ergaben sich jedoch durch die unvollständige Rückgewinnung der Substanzen vom Sorbens [146].

Die Anreicherung an **gebundenen Silicaten** [21, 134–136, 139] beruht auf polaren und unpolaren Wechselwirkungen. Polare Sorbentien werden für Schwefelverbindungen empfohlen, da Schwefelatome in organischen Verbindungen häufig polare Eigenschaften bedingen [147]. Diese Eigenschaft erzeugen aber auch andere Heteroatome, Doppelbindungen und aromatische Strukturen, was eine nichtselektive Anreicherung bedingt und somit zu Matrixinterferenzen bei der Bestimmung führen kann.

Auch **Polymere** fanden als Sorbentien bei der Anreicherung von Schwefelverbindungen breite Anwendung [21, 47, 133–138, 114–142, 149]. Sie können neben unpolaren Wechselwirkungen auch $\pi\pi$ -Bindungen eingehen und sind daher für die Extraktion von mittel- bis unpolaren Analyten aus polaren Proben geeignet [147]. Polymere ermöglichen die Anreicherung von Verbindungen über einen relativ breiten Polaritätsbereich. Ein weiterer Vorteil gegenüber modifizierten Silicagelen ist die Stabilität der Polymere auch bei niedrigen pH-Werten.

Für den Nachweis unpolarer Verbindungen wie Thiophenen aus Destillationsrückständen wurden Alkylpolymere getestet [47, 142]. Neben Thiophenen reicherte man auch polarere Verbindungen wie Thiole und Disulfide an Methacrylat (XAD-7) [21, 133] und Polystyrol [133] an. Methacrylat [138] und LiChrolutEN (Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol) [140]

erwiesen sich auch zur Extraktion von schwefelhaltigen Phosphorsäureestern und Pestiziden wie Malathion und Endosulfan eingesetzt.

Am bekanntesten ist die Verwendung von Divinylbenzol/Styren-Polymeren. Slobodnik [149] reicherte damit u.a. Benzothiazol, Malathion, Atrazine, Disulfoton, 2-(Methylthio)benzothiazol und N-Buthylbenzonsulfonsäureamid aus Flußwasser an. Beim Vergleich mit anderen Polymeren erreichte Przyjzyny [133] für Disulfide an Divinylbenzol/Styren die besten Extraktionsraten. Weiterhin eignet sich dieses Copolymer nach Ionenpaarbildung zur Anreicherung von Arylsulfonaten [141]. Auch für polare Substanzen wie Sulfotep, Diazinon, Prometryn, Simetryn, Dipropetryn und Dimethoate erwies es sich als brauchbar [138, 148].

Trotz guter Extraktionsraten ist die Anreicherung an Aktivkohle, gebundenen Silicaten und Polymeren in ihrer Möglichkeit zur Selektivität auf Polarität und Molekülgröße beschränkt. Für selektive Extraktionen organischer Schwefelverbindungen werden auf Grund der erhöhten Elektronendichte am Analyten wiederum besonders Metalle und metallbeladene Sorbentien als geeignet beschrieben [160].

Die Anreicherung an **Metallen und metallbeladenen Sorbentien** beruht auf der Ausbildung von koordinativen Bindungen zwischen Sorbens und Analyten.

Sie wurde vorwiegend zur Extraktion von Schwefelverbindungen aus organischen Lösungsmitteln genutzt. So dienten umfassende Versuche z. B. der Extraktion und Trennung von Thiophenen, Disulfiden, Mercaptanen und polyzyklischen aromatischen Schwefelkohlenwasserstoffen (PASH) aus Ölen und Kraftstoffen sowie der Trennung von PAH und PASH.

Kaimai und Matsunaga versuchten bereits 1978 durch Dünnschichtchromatographie, an mit verschiedenen Metallacetaten imprägniertem Silicagel, PAH und PASH zu separieren [150], wobei Quecksilberacetat die besten Ergebnisse zeigte. Diese Idee aufgreifend, wurde später die Trennung an einer mit Quecksilberacetat substituierten Phenylkieselgelsäule getestet. PASH konnten aber nicht selektiv zurückgehalten werden [151].

Gundermann und Mitarbeiter stellten 1983 die Separierung von einigen PAH und PASH an mit 5 % PdCl₂ imprägniertem Silicagel vor [152]. In einer fraktionierten Elution von PdCl₂ wurden hierbei die Schwefelverbindungen mit Diethylamin aus dem Pd-Komplex verdrängt. Probleme ergaben sich aus der katalytischen Wirkung des PdCl₂, welche insbesondere für Verbindungen mit terminalen Thiophenringen bei erhöhten Temperaturen zur teilweisen Desulfurierung führte [155]. Andersson schaltete bei der Elution deshalb eine Aminopropylsilicatschicht nach, in der die Aminogruppe mit den PASH konkurriert und somit das Pd²⁺ zurückhält [141, 155].

Neben der Festphasenextraktion wurden metallbeladene Kationenaustauschermaterialien auch in der Ligandenaustauschchromatographie genutzt. Diese Methode erwies sich als Trennmethode für Verbindungen wie Mercaptane und Disulfide nur bedingt geeignet. Die

Retention im chromatographischen System war in wenigen Fällen differenziert genug, um eine befriedigende Trennung einiger dieser Substanzen zu ermöglichen [156, 157]. Auch ergaben sich teilweise sehr schlechte Wiederfindungsraten, da einige Verbindungen auf Grund zu starker Bindungen nicht mehr aus ihren Adukten zurückgewonnen werden konnten [158–160]. Zahlreiche Versuche waren der Separation von Alkyl- und Arylsulfiden aus Petroleum [148, 156, 161] gewidmet.

Der Einsatz von Dünnschicht- und Papierchromatographie an Kationenaustauschermaterialien erfolgte innerhalb der beschriebenen Aufgabenfelder außerdem in Form von Vorversuchen als qualitative Testmethode [162–164].

In wesentlich geringerem Umfang wurden Anreicherungen von organischen Schwefelverbindungen aus wäßrigen Proben durchgeführt [165].

Generell kann der Literatur entnommen werden, daß organische Schwefelverbindungen teilweise sehr starke Bindungen zu Metallverbindungen ausbilden. Soweit diskutiert, erwies sich die Anreicherung dabei in einzelnen Fällen als selektiv, wobei diese vorwiegend bezüglich der Trennung von PASH und PAH untersucht wurde. Einflußmöglichkeiten auf die Bindungsstärke bestehen neben der Auswahl des verwendeten Metalls in der Variation des pH-Wertes.

Beschriebene Nachteile, wie schlechte Wiederfindungsraten auf Grund zu starker Wechselwirkungen, könnten durch Elutionsmittelvariationen beseitigt werden.

Im Vergleich zu anderen Sorbentien werden Metalle bzw. ihre Verbindungen in Hinsicht auf die Selektivität favorisiert und daher in der vorliegenden Arbeit für die Entwicklung einer Anreicherungstechnik genutzt. Die dazu erfolgten Untersuchungen werden in Kapitel 7 beschrieben.

4 Experimentelles

4.1 Auswahl der Modellsubstanzen

Zur Entwicklung von Methoden für die selektive Anreicherung organischer Schwefelverbindungen aus wäßrigen Proben und deren nachfolgende analytische Bestimmung wurden Vertreter verschiedener Stoffklassen ausgewählt. Zu diesen gehörten neben den bereits im Bitterfelder Grundwasser nachgewiesenen Substanzen, wie Sulfiden, Polysulfiden und Thiophosphorsäureestern auch Mercaptane und Tetrahydrothiophen.

Vertreter dieser Verbindungsklassen sind auf Grund ihres Vorkommens und ihrer Weiterverwendung (Kap. 2) Bestandteile von industriellen Abwässern (z. B. Farbstoffindustrie). Desweiteren können sie durch Havarien oder unsachgemäßen Gebrauch während Produktion, Transport und Lagerung in die Umwelt gelangen.

Die ausgewählten Substanzen eignen sich als einfach strukturierte Vertreter für allgemeine Aussagen zur Anreicherung der entsprechenden Verbindungsklassen. Verschiedene Vertreter der gleichen Stoffklassen wurden verwendet, um Rückschlüsse auf die Strukturabhängigkeit der Anreicherung zu ermöglichen.

Die Extraktion aller Substanzen einer Mischung erfolgte gleichzeitig. Definierte Mengen dieser Substanzen wurden gemischt und mit Methanol bzw. Toluol verdünnt. Die eingesetzten Mixturen enthielten folgende Verbindungen:

Mischung 1A

Tetrahydrothiophen,

n-Propylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan, n-Heptylmercaptan,

Diethylsulfid, Di-n-butylsulfid, Di-n-propylsulfid,

Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Dimethyltrisulfid

Mischung 1B

Dimethyltrisulfid, Di-n-butylsulfid, n-Heptylmercaptan,

Thiophenol, Thioanisol, Diphenylsulfid,

O,O,O-Trimethylthiophosphat, O,O,S-Trimethyldithiophosphat

Mischung 1C

Dimethyltrisulfid, Thiophenol, Thioanisol, Diphenylsulfid,

O,O,O-Trimethylthiophosphat, O,O,S-Trimethyldithiophosphat

Mischung 1D

Thioanisol, Diphenylsulfid

O,O,O-Trimethylthiophosphat, O,O,S-Trimethyldithiophosphat

Zur Bestimmung der Selektivität der Extraktionen wurden außerdem Verbindungen eingesetzt, die keinen Schwefel enthalten. Mit halogenierten Substanzen, Aromaten, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen erfolgte die Auswahl von Substanzen, die wie die organischen Schwefelverbindungen auf Grund hoher Elektronendichten nukleophiles Verhalten zeigen. Mit Hilfe dieser strukturanalogen Verbindungen sollten Aussagen zur Beeinflussung der Extraktionen durch den Halogenierungsgrad und die Art des Heteroatoms ermöglicht werden. Definierte Mengen dieser Substanzen wurden ebenfalls gemischt und in Methanol bzw. Toluol verdünnt. Zum Einsatz kamen:

Mischung 1F

1,1,2,2-Tetrachlorethan, Brombenzol, 1,4-Dichlorbenzol,
Diphenylamin, Di-n-butylamin, Anilin,
Phenol und Phenanthren

Mischung 1G

1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol,
Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol

Mischung 1H

Diethylsulfid, Diethylether,
n-Butylmercaptan, n-Butanol, Di-n-butylsulfid, Di-n-butylether
n-Hexylmercaptan, Hexanol, Hexan,
2-Chlor-2-Methylpropan

Weitere Angaben zu den verwendeten Modellsubstanzen sind in Anhang I zusammengestellt.

Neben den oben genannten Mischungen wurde die Bitterfelder Grundwasserprobe zur Optimierung einiger analytischer Parameter (Kap. 6.2 und 7.4) verwendet.

4.2. Festphasenmikroextraktion (SPME)

Für die Untersuchungen wurden Fasern unterschiedlicher Polarität verwendet, welche sich für die Anreicherung spezieller Substanzklassen eignen:

100 µm PDMS	(flüchtige bis mittelflüchtige Verbindungen)
65 µm PDMS/DVB	(polare flüchtige Substanzen)
75 µm PDMS/Carboxen	(leichtflüchtige Analyten)
85 µm PA	(stark polare Verbindungen).

Die Konditionierung der Fasern erfolgte vor der Benutzung wie vom Hersteller empfohlen.

Nach jeder Desorption wurden die Fasern 10 min bei 250 °C ausgeheizt. Dadurch konnten sowohl bei den leicht-, als auch bei den schwerer flüchtigen Verbindungen Memory-Effekte ausgeschlossen werden.

Die desorbierten Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und mittels eines massenspektrometrischen (MSD) oder gepulsten flammenphotometrischen Detektor (PFPD) analysiert.

4.2.1 Screening einer Bitterfelder Grundwasserprobe (GWM19)

Die Untersuchungen erfolgten an den 4 aufgeführten Fasertypen (Kap. 4.2). Die Proben wurden für alle Untersuchungen mit destilliertem Wasser (1:100) verdünnt, jeweils 4 ml der verdünnten Probe in Vials (5 ml) mit Na₂SO₄ gesättigt (Aussalzeffekt) und unter Rühren (1000 U/min) an jeder Faser (40 min Expositionszeit) aus der wäßrigen Phase angereichert. Zur Extraktion leichtflüchtiger Verbindungen erfolgte die Anreicherung unter gleichen Bedingungen aus der Gasphase (30 min Expositionszeit).

Für die GC/MS (GC 5890/MSD 5972, HP) Untersuchungen wurden die Verbindungen unter folgenden Bedingungen desorbiert und getrennt:

Tab. 4.1: GC/MS-Bedingungen

<i>Säule:</i>	HP5, 30 m x 250 µm x 0,25 µm
<i>Injektor:</i>	splitless, 250 °C
<i>Temperaturprogramm:</i>	2 min 40 C, 2 °C/min auf 280 °C, 1 in 280 °C
<i>Trägergas:</i>	Helium, 1,2 ml/min

Die schwefelselektiven Untersuchungen wurden an einem GC-PFPD (GC 5890, HP/PFPD 5380, OI Analytical) durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter folgenden Bedingungen:

Tab. 4.2: GC/ PFPD--Bedingungen

<i>Säule:</i>	HP5, 30 m x 250 µm x 0,25 µm
<i>Injektor:</i>	splitless, 250 °C
<i>Temperaturprogramm:</i>	2 min 40 °C, 20 °/min auf 280 °C, 1 min 280 °C
<i>Trägergas:</i>	Helium 1,5 ml/min
<i>Detektor:</i>	Temperatur 225 °C; PTM voltage = 700, Trigger level = 100, Range = 100

4.2.2 Optimierung der Extraktion organischer Schwefelverbindungen

Die Anreicherung der Verbindungen erfolgte aus SPME-Vials (5 ml). Jeder Ansatz wurde zur Erhöhung der Extrahierbarkeit mit Na_2SO_4 gesättigt und mit den verdünnten Testgemischen (in Methanol) dotiert. Eine Veränderung des pH-Wertes der Lösungen erfolgte nicht. Extrahiert wurde unter Rühren der Probe (1000 U/min) bei Raumtemperatur. Nach gaschromatographischer Trennung erfolgten alle Analysen an einem MSD 5972 (HP). Die für die Einzelmassenregistrierung (SIM) verwendeten Masse/Ladungs-Verhältnisse sind in Anhang III zusammengestellt.

4.2.2.1 Leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen

Unter Verwendung der Testmischung 1A erfolgte die Extraktion der leicht- bis mittelflüchtigen Verbindungen bei 3,6 ml Probe aus dem Dampfraum (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Anreicherungsbedingungen für leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen

	Extraktionszeit [min]	Konzentration jeder dotierten OSV pro Ansatz [nl/l]
Faservergleich	20	2,78
Optimierung der Extraktionszeit	10–50	2,78
Kalibration	30	0,03–27,78
Reproduzierbarkeit	30	2,78

Tab. 4.4: GC/MS-Bedingungen

<i>Säule:</i>	HP 624, 30 m x 0,25 mm x 1,4 μm
<i>Injektor:</i>	splitless 2 min geschlossen, 250 °C
<i>Temperaturprogramm:</i>	3 min 40°C, 10 °C/min auf 170 °C, 20 °C/min auf 220 °C, 2 min 220 °C
<i>Trägergas:</i>	Helium, 0,85 ml/min

Die Bitterfelder Grundwasserprobe (GWM19) wurde zur Quantifizierung 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt, 3,6 ml der Verdünnung mit Na_2SO_4 gesättigt und ebenfalls aus dem Dampfraum 30 min extrahiert. Die Analyse der Substanzen erfolgte nach Tabelle 4.4.

4.2.2.2 Mittel– bis schwerflüchtige Verbindungen

Die Extraktion dieser Substanzgruppe erfolgte unter den in Tabelle 4.5 angegebenen Bedingungen direkt aus 5 ml der wäßrigen Phase.

Tab.4.5: Anreicherungsbedingungen für mittel– bis schwerflüchtige Verbindungen

	Extraktionszeit [min]	Test– mischung	Konzentration jeder dotierten OSV pro Ansatz [nl/l]
Faservergleich	30	1C	2,0
Optimierung der Extraktionszeit	20–73	1B	0,2
Kalibration	40	1B	0,02–200
Reproduzierbarkeit	40	1B	0,2

Für die Quantifizierung wurde das Grundwasser 1:100 mit destilliertem Wasser verdünnt, 5 ml der verdünnten Probe wurden mit Na₂SO₄ gesättigt und 40 min extrahiert. Die Analyse der angereicherten Verbindungen erfolgte nach Tabelle 4.6.

Tab. 4.6: GC/MS-Bedingungen

<i>Säule:</i>	HP 624, 30 m x 0,25 mm x 1,4 µm
<i>Injektor:</i>	splitless 2 min geschlossen, 250 °C
<i>Temperaturprogramm:</i>	3 min 50 °C, 10 °/min auf 280 °C, 5 min 280 °C
<i>Trägergas:</i>	Helium 0,85 ml/min

4.3. Anreicherung von leicht– und mittelflüchtiger Schwefelverbindungen an Metall-oxiden und –salzen

4.3.1 Kopplung von Membranextraktion, thermischer Desorption und GC/MS

Entsprechend der Aufgabenstellung dieser Arbeit soll das zu entwickelnde Verfahren der Extraktion leichtflüchtiger Verbindungen aus wäßrigen Proben unter Verwendung von Metallverbindungen als Sorbentien dienen.

Prinzipiell wäre bei Extraktionen die Anreicherung direkt aus den wäßrigen Proben oder dem Dampfraum über der wäßrigen Phase möglich. Für die der Anreicherung folgende Analytik ist es jedoch erforderlich, das am Sorptionsmittel haftende Wasser zu beseitigen. Bedingt durch den relativ hohen Siedepunktes von Wasser kann dies auch Verluste der angereicherten leichtflüchtigen Verbindungen nach sich ziehen. Daher erschien die Trennung der Analyten von der wäßrigen Matrix vor dem Anreicherungsschritt, also die Anreicherung aus der

Unter Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit reversibler Ad- und Desorption organischer Verbindungen an Feststoffen können bei der **Thermodesorption** (TD) die aufkonzentrierten Komponenten durch Aufheizen des Thermodesorptionsröhrchens wieder freigesetzt werden.

Dazu wird das mit dem Analyten beladene Sorbens der Membranextraktionsapparatur entnommen und in das Thermodesorptionsgerät (Gerstel) überführt (Abb. 4.2).

Um die Umgebungsluft aus dem Thermodesorptionsröhrchen abzublasen, erfolgt direkt vor der thermischen Desorption bei 10 °C eine Spülung mit Helium (1 min).

Im Thermodesorptionsgerät werden die Analyten unter einem definierten Temperaturregime vom Adsorbens in den Trägergasstrom desorbiert. Mit diesem gelangen die Analyte über eine auf 300 °C beheizte Transferkapillare in das Kaltinjektionssystem, wo sie an Glaswolle bei -150 °C zwischenfokussiert werden. Nach erneutem Verdampfen erfolgen Trennung und Detektion durch **GC/MS**.

Tab. 4.7: Instrumentelle Bedingungen von ME, TD und GC/MS

<i>Membran:</i>	0,3 m Silikonhohlfaser, 0,7 mm Innendurchmesser, 0,9 mm Außendurchmesser
<i>Rührgeschwindigkeit:</i>	500 U/min
<i>Anreicherung:</i>	im N ₂ -Strom, Desorptionsröhrchen mit 6,4 mm Außendurchmesser
<i>Desorption:</i>	2 min 10 °C, 50 °C/min auf 320 °C, 6 min 320 °C, He = 42,5 ml/min
<i>Temperatur der Transferleitung:</i>	320 °C
<i>Zwischenfokussierung:</i>	splitless 1 min, -150 °C, 12 °C/min auf 350 °C, 6 min 350 °C
<i>Säule:</i>	HP 624 30 m x 0,25 mm i.D. x 1,4 µm Filmdicke,
<i>Temperatur:</i>	3 min 10 °C, 10 °C/min auf 250 °C, 6 min 250 °C
<i>GC-MS:</i>	GC 5890 II (HP), MS 5972 (HP)

In Anlehnung an die Untersuchungen von Hauser [167] zur Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe erfolgten die Messungen unter den in Tabelle 4.7 aufgeführten instrumentellen Bedingungen.

Die relativ hohen Desorptionstemperaturen für Adsorbens und Zwischenfokussierung wurden gewählt, um eine möglichst vollständige Rückgewinnung der Substanzen von den Anreicherungsmaterialien realisieren zu können.

Die Trennsäule besteht aus Cyanopropylphenyl(6%)-dimethyl(94%)siloxan und weist eine mittlere Polarität auf. Vom Hersteller wird sie speziell für die Trennung flüchtiger organischer Verbindungen in der Umweltanalytik empfohlen.

4.3.2 Auswahl der Sorbentien

Um Feststoffe als Sorbentien für die Thermodesorption einsetzen zu können, sollten diese neben der eigentlichen Fähigkeit zur Anreicherung weitere notwendige Voraussetzungen erfüllen:

1. Die Feststoffe sollten unter Anreicherungs- und Desorptionsbedingungen gegenüber Analyten und Matrixkomponenten chemisch inert sein.
2. Sie dürfen durch Ad- und Desorptionsschritte keinen Beitrag zum Untergrund der Analyse liefern, weshalb eine hohe thermische Stabilität erforderlich ist.
3. Es wird von den Materialien eine geringe Affinität gegenüber Wasser erwartet.

Letztere Bedingung ergibt sich trotz des bei der Membranextraktion minimierten Wassergehaltes im System. Da es sich um eine off-line Kopplung handelt, kommen die Sorbentien weiterhin beim Bestücken des Thermodesorptionsgerätes, der Lagerung und Handhabung mit der Laborluft in Berührung und sind daher der Luftfeuchte ausgesetzt.

Tab. 4.8: Einwaage der Sorbentien

Sorbentien	Füllmenge [g]
PdCl ₂	0,2
CuCl	0,2
Ag ₂ S	0,2 / 1,0
SnO ₂	0,34
PbS	0,2
GeO ₂	0,25
FeS	0,2
CuO	4,44
Sb ₂ O ₃	0,2

Die innerhalb dieser Arbeit getesteten Metallsalze und -oxide (Tabelle 4.8) wurden vorrangig nach den Punkten 2 und 3 ausgewählt. Die vorliegenden Informationen entsprechend Punkt 1 waren nicht umfassend genug, um Reaktionen mit Schwefelverbindungen bereits im Vorfeld mit Sicherheit ausschließen zu können.

Für die Versuche wurden die angegebenen Mengen der Substanzen in die Thermodesorptionsröhrchen eingewogen und mit Glaswolle fixiert.

Die Füllmenge variierte auf Grund der unterschiedlichen Korngrößen und Dichten der einzelnen Materialien. Vor erstmaligem Gebrauch wurde jede Metallverbindung mindestens 4 h bei 250 °C unter einem Stickstoffstrom von ca. 30 ml/min konditioniert. Äußerlich waren nach der Konditionierung keine Veränderungen der Sorbentien sichtbar. Auch bei nachfolgenden Desorptionsversuchen ohne vorherige Anreicherung konnten keine störenden Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Lagerung der gefüllten Thermodesorptionsröhrchen erfolgte in geschlossenen Teflonbehältern.

Um das Anreicherungsvermögen der Metallsalze und -oxide mit bekannten Adsorbentien vergleichen zu können, wurde außerdem Tenax zur Anreicherung genutzt (Tab. 4.9).

Tab. 4.9: Eigenschaften des Vergleichsmaterials

Adsorbens	Tenax
Adsorbenstyp	Polymer
Spezifische Oberfläche	35 m ² /g
Füllmenge	180 mg
Thermische Belastbarkeit	T _{max} = 320 °C
Besonders geeigneter Anreicherungsereich	≥ n-C ₆

4.3.3 Anreicherungsversuche

Alle Membranextraktionen wurden aus 100 ml wäßriger Lösung durchgeführt, welche jeweils mit 10 µl einer der in Abschnitt 4.1 angegebenen Mischungen von Testsubstanzen dotiert war. Die Desorption und Analytik erfolgte bei allen Messungen unter den in Abschnitt 4.3.1 angegebenen Bedingungen. Zwischen den einzelnen Extraktionen wurde die Silikonmembran mindestens 15 min mit Stickstoff gespült, um im Polymer verbliebene Substanzen zu entfernen.

Für alle Modellversuche zur **Anreicherung an Tenax** wurde destilliertes Wasser mit der Testmischung 1A dotiert. Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte wie in Tabelle 4.10 angegeben.

Die Bestimmung der Bezugswerte für die Wiederfindungsraten erfolgte durch direkte Injektion auf das Thermodesorptionsröhrchen. Injiziert wurden 10 µl einer methanolischen Verdünnung der Mischung 1A, die 0,1 nl jeder Modellsubstanz enthielt (Volumenstrom 30 ml/min, 25 °C).

Tab. 4.10: Versuchsbedingungen der Anreicherung an Tenax

	Anreicherungszeit [min]	Volumenstrom N ₂ [ml/min]	Konzentration jeder dotierten OSV pro Ansatz [nl/l]
Optimierung Anreicherungszeit	20–60	100	10
Optimierung Flußrate	40	50–100	10
Linearbereich	40	100	0,5–1000
Wiederfindungsraten	40	100	1

Der Vergleich von verschiedenen **Metallsalzen und –oxiden als Sorptionsmittel** erfolgte anhand eines dotierten Grundwassers. Das Grundwasser wurde 1:50 mit destilliertem Wasser verdünnt und anschließend 10 µl einer methanolischen Verdünnung der Mischung 1A zu 100 ml dieser Lösung addiert. Die Konzentration jeder dotierten Modellsubstanz in der wäßrigen Lösung betrug 0,1 µl/l. Die Anreicherung der Analyte erfolgte bei einem N₂-Strom von 100 ml/min und einer Extraktionsdauer von 40 min.

Die Optimierung der Extraktionsparameter zur **Anreicherung an Ag₂S** wurde unter Verwendung von destilliertem Wasser (mit Mischung 1A dotiert) an 0,2 g Ag₂S durchgeführt. Bei einer Konzentration jeder dotierten OSV pro Ansatz von 10 nl/l erfolgte die GC/MS-Datenaufnahme im SCAN-Mode.

Die Anreicherungszeit wurde bei einem Volumenstrom von 100 ml/min zwischen 20–60 min optimiert. Die Optimierung der Flußrate erfolgte zwischen 50–100 ml/min bei einer Anreicherungszeit von 40 min.

Alle weiteren Versuche wurden mit den optimierten Extraktionsparametern (100 ml/l Volumenstrom und 40 min Anreicherungszeit) unter den in Tabelle 4.11 zusammengestellten Bedingungen durchgeführt. Die Dotierung erfolgte mit einer methanolischen Verdünnung von Mischung 1A.

Untersuchungen zur Selektivität von Ag₂S erfolgten anhand von Mischung 1H ebenfalls durch direkte Dosierung auf das Desorptionsröhrchen über den unbeheizten Injektor eines Gaschromatographen. Die Konzentration jedes Analyten in der methanolischen Lösung betrug 0,01 nl/µl (Volumenstrom N₂ von ca. 30 ml/min, Raumtemperatur, 1 g Füllmenge Ag₂S).

Tab. 4.11: Anreicherungsbedingungen an Ag₂S nach Optimierung der Extraktionsparameter

	Füllmenge [g]	Konzentration jeder dotierten OSV pro Ansatz [nl/l]
Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption	0,2	0,5–1000
Kalibrierung	1	0,005–10
Reproduzierbarkeit	1	0,1

Die Anreicherungen aus der Bitterfelder Grundwasserprobe wurden aus verschiedenen Verdünnungen der Probe mit destilliertem Wasser (40 min bei einem Volumenstrom von 100 ml/min N₂) vorgenommen.

Zur semiquantitativen Bestimmung der Schwefelverbindungen (Verdünnung 1:100 bzw. 1:10) wurden Tenax und Ag₂S (1 g) verwendet. Nach Auswertung der erhaltenen Peakflächen wurde der Peakflächenanteil der einzelnen nachgewiesenen Schwefelverbindungen prozentual zur Gesamtpeakfläche bestimmt.

Die Quantifizierung von Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid erfolgte unter den gleichen Bedingungen an Ag₂S bei einer Verdünnung der Probe von 1:1000.

4.4 Festphasenextraktion

Als geeignete Festphasenmaterialien standen Metalle, Metallverbindungen und metallbeladene Ionenaustauschmaterialien für die SPE zur Verfügung. Gewählt wurden metallbeladene Kationenaustauschermaterialien, da diese durch die vollständige Benetzbarkeit des Sorbens und unkomplizierte Herstellung bei reproduzierbarer aktiver Oberfläche entscheidende Vorzüge gegenüber reinen Metallen oder Metallverbindungen besitzen.

Als Austauschermaterial diente ein vernetztes Copolymer (Divinylbenzol/N-vinylpyrrolidon) der Firma Waters mit Sulfonsäuregruppen für den Kationenaustausch. Neben starken Kationenaustauscheigenschaften weist das Material als sekundäre Wechselwirkung auch Reversed-Phase-Mechanismen auf.

Das Anreicherungsmaterial wurde in Form von OASIS-MCX-Kartuschen (30 mg) verwendet und für alle Extraktionen, wie vom Hersteller empfohlen, mit jeweils 1 ml Methanol und 1 ml Wasser konditioniert und anschließend mit 1 ml einer 0,1%-igen Metallsalzlösung (1g Metallsalz/l H₂O) beladen. Um ungebundene Metallionen zu entfernen, wurden die Kartuschen danach mit 2 ml destilliertem Wasser gewaschen.

Die Aufgabe der Testsubstanzen erfolgte in wässriger Lösung in den jeweils angegebenen Konzentrationen und Volumina. Die wässrigen Lösungen wurden durch Dotieren von destilliertem Wasser mit einer methanolischen Verdünnung der jeweiligen Testmischungen hergestellt. Die Konzentration des Methanols in jeder wässrigen Lösung betrug 0,05 Vol%.

Durch das Ansaugen von Laborluft wurden die Kartuschen 20 min getrocknet.

Die Elution der Analyten erfolgte mit 5 ml des entsprechenden Elutionsmittels. Das Eluat wurde aufgefangen und mit dem jeweiligen Elutionsmittel auf 5 ml aufgefüllt, bevor die Injektion der Aliquote zur gaschromatographischen Trennung erfolgte.

Konditionierung und Elution fanden ohne Anlegen eines äußeren Druckes statt.

4.4.1 Auswahl der Metallbeladung

Die Anreicherung organischer Schwefelverbindungen wurde an verschiedenen Metallbeladungen (Pb²⁺, Cu²⁺, Sn²⁺, Ag⁺) getestet, welche durch Konditionierung mit den jeweiligen wässrigen Metallsalzlösungen (CuSO₄, AgNO₃, SnCl₂ bzw. Pb(NO₃)₂) erzeugt werden konnten.

Zur Untersuchung des Retentionsvermögens der Metallbeladungen wurde eine mit OSV dotierte wässrige Probelösung vor und nach Durchlaufen der Kartusche durch SPME/GC/PFPD analysiert.

Das extrahierte wäßrige Probevolumen betrug 9 ml (absolute aufgegebene Menge jeder organischen Schwefelverbindung = 45 nl). Für die Dotierung kam Mischung 1D zur Anwendung.

Die Festphasenmikroextraktion erfolgte an einer DVB/PDMS-Faser (65 µm). Aus 6 ml der wäßrigen, mit Na₂SO₄ gesättigten Lösungen wurde 40 min bei Raumtemperatur und einer Rührgeschwindigkeit von ca. 1000 U/min extrahiert. Die anschließende Analyse erfolgte unter folgenden Bedingungen (Tab. 4.12).

Tab. 4.12: GC/PFPD-Bedingungen

GC 6890 (HP)/PFPD 5380 (OI-Analytical)	
Säule:	DB5-MS 60 m x 250 µm x 0,25 µm (J&W)
Injektor:	2 min splitless, 250 °C
Temperaturprogramm:	2 min 50 °C, 10 °C/min auf 280 °C, 5 min 280 °C
Flußrate:	1,3 ml/min
Detektor:	Temperatur 225 °C; PTM voltage = 700, trigger level = 100, range = 100

4.4.2 Elution

Eine erfolgreiche Extraktion von OSV an Metallverbindungen wird wesentlich durch die Wiederfindungsraten der Verbindungen bestimmt. Neben der Retention ist auch die Elution der Analyte von den Sorbentien ein wichtiger Prozeß.

Als Elutionsmittel wurden verschiedene Lösungsmittel (Methanol, Aceton, Toluol, Acetonitril, Chloroform und Dichlormethan) getestet (Kap. 7.2.1). Auf Grund auftretender Quenchingeffekte erwiesen sich Methanol und Aceton bei Verwendung des PFPD als nicht geeignet.

Da die Schwefelverbindungen durch die getesteten Lösungsmittel nicht ausreichend eluiert werden konnten, erfolgte zur Erhöhung der Elutionskraft von Toluol (Kap. 7.2.2) dessen Mischung mit Diethylamin, Dimethyldisulfid, Dimethylsulfid und CS₂ im Verhältnis 1:100 Vol%. Von diesen Verbindungen wurde ein zusätzlicher Verdrängungseffekt des Elutionsmittels erwartet.

Die Auswahl der zu testenden Schwefelverbindungen für diese Untersuchungen wurde gegenüber bereits durchgeführten Experimenten erweitert. Daher erfolgte die Anreicherung aus einer mit Mischung 1B dotierten wäßrigen Lösung (pro Ansatz 10 ml), die jede dotierte Schwefelkomponente in einer Konzentration von 0,5 µl/l enthielt.

Die Analyse aller Eluate wurde unter den in Tabelle 4.13 beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Auf Grund des relativ engen Linearbereiches des Detektors mußten die Eluate teilweise verdünnt werden.

Zur Berechnung der Wiederfindungsraten erfolgte die direkte Injektion der verdünnten Testgemische in den jeweiligen Elutionsmitteln.

4.4.3 Untersuchungen zur Selektivität

Ausgewählte Kombinationen von metallmodifizierten Sorbentien und Elutionslösungen wurden unter dem Aspekt der Selektivität analysiert. Die Auswahl erfolgte anhand der Wiederfindungsraten vorangegangener Elutionsversuche. Getestet wurden $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMDS}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{DMS}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMS}$ und $\text{Sn}^{2+}/\text{DEA}$.

Zunächst erfolgten anwendungsorientierte Untersuchungen anhand der Bitterfelder Grundwasserprobe (Kap. 7.3.1). Das Grundwasser wurde 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt, jeweils 10 ml dieser Lösung extrahiert und mittels GC/MS analysiert (Tab. 4.13).

Die zum Vergleich durchgeführte Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion erfolgte an DVB/PDMS (65 μm) 50 min aus mit destilliertem Wasser verdünnter (1:10) und durch Na_2SO_4 gesättigter Lösung bei gleichen analytischen Bedingungen.

Tab. 4.13: GC/MS–Bedingungen

GC 6890 / MSD 5973 (HP)	
Säule :	HP5-MS 30 m x 250 μm x 0,25 μm (HP)
Injektor :	2 min splitless, 250 °C
Temperaturprogramm :	2 min 50 °C, 10 °C/min auf 280 °C, 5 min 280 °C
Flußrate :	1,1 ml/min

Weiterhin wurde die Selektivität der Anreicherung einiger Sauerstoff-, Halogen- und Stickstoffverbindungen getestet, die in dem Grundwasser nicht enthalten waren, sowie die Abhängigkeit der Wiederfindungsraten vom Halogenierungsgrad der Verbindungen untersucht (Kap. 7.3.2).

Dazu erfolgte die Extraktion von 100 ml wäßriger Lösung. Diese war mit den Testsubstanzen der Mischungen 1F bzw. 1G dotiert und enthielt 193 nl/l (Mischung 1F) bzw. 71 nl/l (Mischung 1G) jeder Verbindung.

Um die Wiederfindungsraten berechnen zu können, wurden Verdünnungen der entsprechenden Mischungen von Testsubstanzen in Toluol direkt injiziert. Die Analyse der

erhaltenen Eluate erfolgte durch GC/MS ebenfalls unter den in Tabelle 4.13 genannten Bedingungen.

4.4.4 Extraktion unter Verwendung der Metall/Lösungsmittelkombination $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$

Mit der Kombination von Pb^{2+} als Metallbeladung und einer 1%-igen Lösung von CS_2 in Toluol als Elutionsmittel wurden umfangreiche Versuche hinsichtlich der analytischen Leistungsfähigkeit der gewählten Anreicherungstechnik für organische Schwefelverbindungen durchgeführt. Diese beinhalteten die Erstellung von Kalibrierfunktionen und Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der gesamten Methodik.

Die Kalibration (Kap. 7.4.1) und der Test auf Reproduzierbarkeit (Kap. 7.4.2) erfolgten aus je 100 ml Probelösung, wobei an dem mit Pb^{2+} modifizierten Ionenaustauscher bei einer Flußrate von ca. 3 ml/min angereichert wurde. Dazu erfolgte die Dotierung der Probelösung mit Mischung 1B. Die Eluate wurden, wie in Tabelle 4.12 beschrieben, an einem GC/PFPD analysiert.

Für die Quantifizierung einiger organischer Schwefelverbindungen in der Bitterfelder Grundwasserprobe (Kap. 7.4.3) konnten diese Kalibrationsfunktionen verwendet werden.

Auf Grund der Abweichungen der Ergebnisse im Vergleich mit anderen Anreicherungstechniken wurden Verdrängungsreaktionen an den Sorbentien vermutet, deren Verstärkung durch Extraktion aus unterschiedlich verdünnten Lösungen erfolgte. Mit dem Ziel Verdrängungsreaktionen nachzuweisen, wurde unter gleichen Bedingungen die Anreicherung einzelner Verbindungen in Abhängigkeit von der extrahierten Analytmenge (Kap. 7.4.4) untersucht und dazu aus 0,5 ml, 5 ml, 10 ml und 30 ml Grundwasser extrahiert.

Die Analyse der Eluate erfolgte im Falle der Quantifizierung unter den Bedingungen aus Tabelle 4.12 und beim Test auf Konkurrenzreaktionen entsprechend Tabelle 4.13.

Neben den Verdrängungsreaktionen wurde auch das Verschieben des Ad- und Desorptionsgleichgewichtes bei Extraktionen aus unterschiedlich verdünnten Lösungen untersucht (Kap. 7.4.5). Bei verschiedenen Volumina (100 ml, 250 ml, 500 ml und 1000 ml) wäßriger Lösung erfolgte die Anreicherung gleicher Absolutmengen der Analyte (5 nl jeder Schwefelverbindung der Testmischung 1B) bei einer Flußrate von ca. 3 ml/min. Die Eluate wurden durch GC/MS nach den Bedingungen in Tabelle 4.13 untersucht.

4.5 Berechnung der statistischen Kenndaten

Bevor neue kalibrierbedürftige Analysenverfahren genutzt werden können, sind nicht nur die einzelnen Verfahrensschritte festzulegen. Die Verfahren müssen auch optimiert und auf ihre Leistungsfähigkeit geprüft werden.

Dazu ist die Ermittlung statistischer Kenndaten erforderlich, die es ermöglichen, quantitative Aussagen über Präzision und Richtigkeit von Analysenverfahren und –ergebnissen zu erhalten. Außerdem bilden sie die Grundlage für eine spätere Qualitätssicherung. Zu den grundlegenden Kenndaten der Qualitätssicherung gehören u. a.

- der geprüfte Arbeitsbereich,
- im Fall der linearen Kalibrierfunktion 1. Grades ($y = bx + a$), die Steigung b als Maß für die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens und der Achsenabschnitt a ,
- die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} als absolutes Präzisionsmaß der Kalibrierung [169]
- und die Nachweisgrenze x_{NG} .

Diese Qualitätskenndaten sind in der DIN–Norm 32 645 definiert. Mit Hilfe der Kenndaten werden während der Erprobung und Einarbeitung neuer Techniken Informationen über die aktuell erreichte Analysenqualität erhalten. Dadurch bilden sie die Grundlage für die Optimierung eines neuen Analysenverfahrens. Gezielt ist es möglich, Korrekturen an einer analytischen Methode vorzunehmen.

Die DIN–Norm 32 645 wurde in der vorliegenden Arbeit angewendet. Da zu älteren Vorschriften Unterschiede bestehen, soll die Berechnung der Kenndaten nach DIN 32 645 hier kurz vorgestellt werden.

Nachweisgrenzen werden seit fast 50 Jahren definiert und berechnet. Kaiser und Specker schlugen z. B. 1956/1965 vor, sie als Summe aus dem Mittelwert der Blindwerte und deren dreifachen Standardabweichung

$$(\bar{y}_{\text{Blindwert}} + 3 \sigma_{\text{Blindwert}}) \quad (4.1)$$

zu berechnen [170, 171]. Von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wird die Nachweisgrenze als

$$(y + 3 \sigma_{\text{Blindwert}}) \quad (4.2)$$

definiert [172]. Anhand beider Formeln werden bis heute Nachweisgrenzen berechnet und publiziert. Die Verwendung von Blindwerten und deren Streuung für die Berechnung der Nachweisgrenzen beinhaltet aber einige Schwierigkeiten.

- So ist es problematisch, aus der Streuung von Blindwerten (welche die gesuchte Komponente nicht enthalten sollten) auf die Streuung realer Meßwerte der Kalibrierproben (welche die gesuchte Komponente sicher enthalten) zu schließen.
- Mögliche und auch wahrscheinliche Verteilungen von Blindwerten, die nicht der Gaußverteilung entsprechen, werden nicht berücksichtigt.

- Außerdem können subjektive bzw. systematische Fehler bei der Auswertung schwacher Blindwertsignale auftreten.

Deshalb sollte nach Damann und Mitarbeitern [173] die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens nur aus Meßwerten von Proben, welche die gesuchte Komponente sicher enthalten, ermittelt werden.

Eine solche Möglichkeit beinhaltet die Bestimmung der Nachweisgrenzen nach DIN 32 645 [174, 175] unter Verwendung der Kalibrierkurvenmethode.

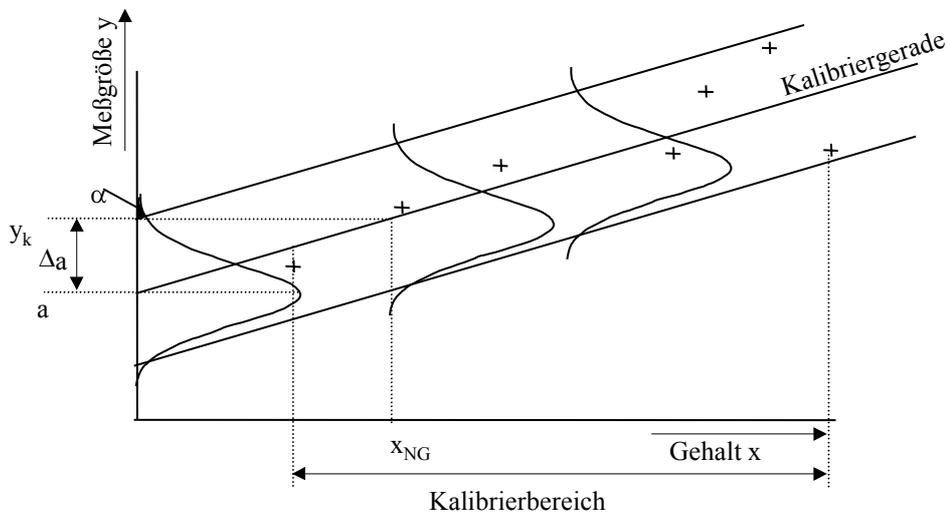


Abb. 4.3: Berechnung der Nachweisgrenzen nach DIN 32 645

Für die Kalibrierkurvenmethode werden die Konzentrationen und deren entsprechende Signalwerte, wie gewohnt, in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 4.3). Dem „Leerwert“ entspricht der sich aus der linearen Regression ergebende Achsenabschnitt a auf der y -Achse. Durch Berechnung des Prognoseintervalls Δa (Gl. 4.9) erhält man mit y_k den kritischen Wert der Meßgröße (Gl. 4.10).

Oberhalb y_k wird mit einer bestimmten Irrtumswahrscheinlichkeit (α) ein ermittelter Wert als real akzeptiert, obwohl er innerhalb der Streuung des Leerwertes liegt. Die Irrtumswahrscheinlichkeit nimmt man nach DIN 32 645 mit $\alpha = 0,01 = 0,1\%$ an. Dabei wird von einer einseitigen Fragestellung ausgegangen, d. h. es werden nur Werte oberhalb des Achsenabschnittes beachtet. Der zum kritischen Wert der Meßgröße gehörende x -Wert entspricht der Nachweisgrenze.

Die Berechnung des Prognoseintervalls erfolgt anhand aller Meßwerte. Umfaßt der gewählte Arbeitsbereich mehrere Größenordnungen, wird die absolute Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden an der oberen Arbeitsbereichsgrenze wesentlich höher sein als an der unteren. Dadurch ergeben sich höhere Reststandardabweichungen der Meßwerte bei der

Kalibrierung s_{xy} (Gl. 4.5). Über die Berechnung der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} (Gl. 4.6) werden dabei auch höhere Werte für die Nachweisgrenzen (Gl. 4.11) ermittelt, welche oft oberhalb der unteren Arbeitsbereichsgrenze liegen.

Die Meßwerte an der oberen Arbeitsbereichsgrenze beeinflussen daher die Breite der Prognosebänder (Δa) maßgeblich.

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - \frac{b}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.3)$$

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.7)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (4.4)$$

$$Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (4.8)$$

$$\Delta a = s_{x,y} \cdot t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (4.9)$$

$$s_{x,y} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - y_i)^2}{n-2}} \quad (4.5)$$

$$y_k = a + \Delta a \quad (4.10)$$

$$x_{NG} = t_{f,\alpha} \cdot s_{x0} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (4.11)$$

$$s_{x0} = \frac{s_{xy}}{b} \quad (4.6)$$

x_i	Konzentration der Kalibrierproben
y_i	Signalwert der Kalibrierproben
n	Anzahl der Kalibrierpunkte
m	Anzahl der Mehrfachbestimmungen
$t_{f,\alpha}$	Tabellenwert der Quantile der t-Verteilung
a	Schnittpunkt der Kalibriergeraden mit der y-Achse
b	Steigung der Kalibriergeraden
s_{xy}	Reststandardabweichung der Meßwerte der Kalibrierung
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
\bar{x}	Arithmetisches Mittel der Konzentrationen aller Kalibrierproben
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate von x_i

Abb. 4.4: Berechnungsgrundlagen für die Bestimmung der Nachweisgrenzen und Verfahrensstandardabweichung nach DIN 32 645

Bei der Kalibrierung über große Arbeitsbereiche ist die durch DIN 32 645 ermittelte Nachweisgrenze deshalb oft höher, als bei Berechnung durch die Gleichungen 4.1 und 4.2, auch wenn für den Korrelationskoeffizienten als Maß der Anpassung der Kalibrierdaten an das mathematische Modell sehr gute Werte bestimmt werden konnten.

5 Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion

Auf Grund der leichten Realisierbarkeit der SPME und ihrer Anwendbarkeit auf leicht- bis schwerflüchtige Verbindungen sollte die Methode innerhalb dieser Arbeit angewendet werden, um:

1. die Inhaltsstoffe, insbesondere die Schwefelverbindungen, der Bitterfelder Grundwasserprobe (GWM19) unter Verwendung verschiedener Fasern zu identifizieren und
2. die Leistungsfähigkeit der SPME zur Anreicherung von
 - a) leicht- bis mittelflüchtigen Schwefelverbindungen,
 - b) mittel- bis schwerflüchtigen Schwefelverbindungen anhand einiger Modellsubstanzen zu überprüfen. Dazu war deren Anreicherung zu optimieren und Parameter wie Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestimmen.
3. Außerdem dienten die erhaltenen Kalibrierparameter für die unter Abschnitt 6 und 7 beschriebenen Verfahren als Vergleichsgrößen.

5.1 Screening einer Bitterfelder Grundwasserprobe (GWM19)

Die Grundwasserprobe wurde als Grundlage weiterer Untersuchungen zunächst qualitativ hinsichtlich der organischen Inhaltsstoffe charakterisiert. Dabei stand neben der Identifizierung möglichst vieler Schwefelverbindungen auch die Bestimmung markanter Matrixbestandteile im Mittelpunkt.

Tab. 5.1: Charakteristische Bestandteile der Grundwasserprobe Bitterfeld (nachgewiesen durch SPME/GC/MS)

Halogenkohlenwasserstoffe

Dichlormethan, Chloroform,
1,1,2-Trichlorethan, Pentachlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Trichlorethen,
Tetrachlorethen, Dichlorpropen

Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole,
Tetrachlorbenzole, HCH-Isomere,
Chlortoluol, Dichlortoluol, Trichlortoluol, Dichlornitrobenzol
Brombenzol, Bromchlorbenzol, Bromdichlorbenzol, Bromchlortoluol

Schwefelverbindungen

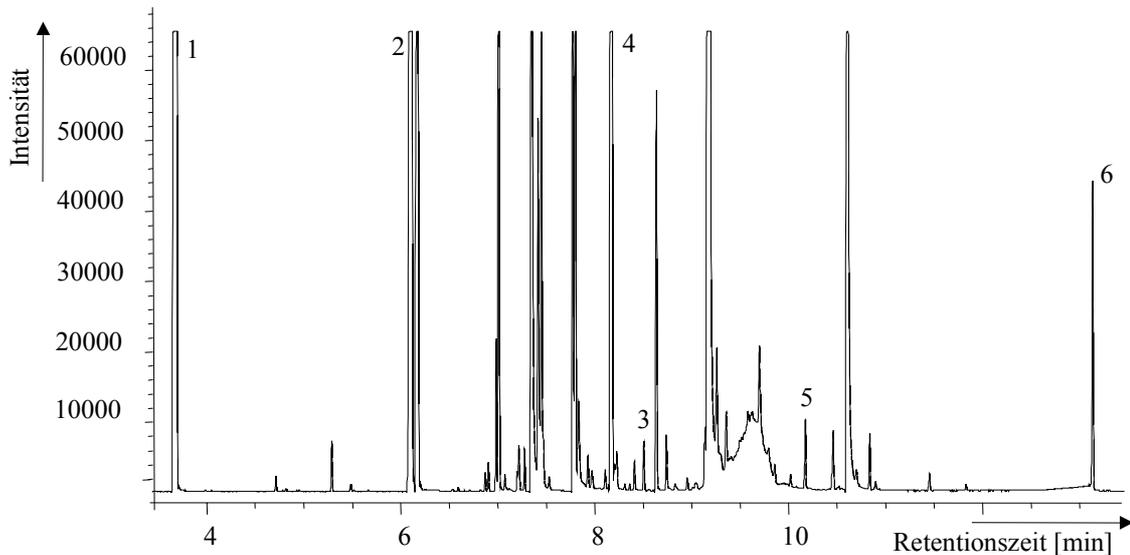
Schwefelkohlenstoff, Dimethyldisulfid, Dimethyltrisulfid, Dimethyltetrasulfid,
O,O,S-Trimethyldithiophosphat, Methyl-(methylthio)-methylsulfid,
Tetrachlorthiophen, Diphenyldisulfid, Schwefel (S₈)

Sonstige

Trimethylbenzol, Naphthalen, Benzol, Xylol,

Die Probe erwies sich als besonders stark mit Halogenkohlenwasserstoffen kontaminiert. Die Hauptkomponenten der organischen Belastung des Grundwassers waren Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und Trichlorbenzole. Außerdem wurden unhalogenierte Kohlenwasserstoffe, Schwefel- und Nitroverbindungen nachgewiesen (Tab. 5.1).

Trotz der Identifizierung zahlreicher Schwefelverbindungen zeigten Untersuchungen an einem schwefelselektiven Detektor (PFPD), daß noch viele Substanzen unerfaßt blieben (Abb. 5.1).



- 1 - Dimethyldisulfid
- 2 - Dimethyltrisulfid
- 3 - Dimethyltetrasulfid
- 4 - O,O,S Trimethyldithiophosphat
- 5 - Diphenyldisulfid
- 6 - Schwefel (S₈)

Abb. 5.1: GC/PFPD-Chromatogramm nach Anreicherung durch SPME an Polyacrylat aus wäßriger Phase

5.2 Optimierung der Extraktion organischer Schwefelverbindungen

Trotz der einfachen Handhabung der Festphasenmikroextraktion wurde über ihre Verwendung zur Bestimmung von Schwefelverbindungen bisher nur relativ wenig publiziert.

Anreicherungen leichtflüchtiger Schwefelverbindungen durch SPME sind vorwiegend aus der Lebensmittelchemie bekannt. Dort wurden sie u. a. in Bier [176], Wein [177, 178], Trüffeln [77] und Erdnußbutter [179] identifiziert.

Bei den mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen standen Benzothiophene und andere Heteroaromaten [70, 180] bzw. deren Abbauprodukte [181] im Vordergrund der Untersuchungen. Auch Anreicherungsversuche der Abbauprodukte von Kampfstoffen wurden beschrieben [182].

5.2.1 Leicht- bis mittelflüchtige Verbindungen

5.2.1.1. Vergleich der Fasern

Um die Extraktion für leichtflüchtige organische Schwefelverbindungen möglichst effektiv zu gestalten, waren für die Anreicherung aus der Gasphase zunächst die Extraktionsbedingungen zu optimieren. Von den kommerziell erhältlichen Fasermaterialien werden für flüchtige Verbindungen vom Hersteller 100 μm PDMS, 65 μm PDMS/DVB und 75 μm Carboxen/PDMS empfohlen.

Für die Anreicherung leichtflüchtiger Schwefelverbindungen wurden in der Literatur vorwiegend Carboxen/PDMS- und PDMS-Fasern verwendet. Shirey [183] erzielte unter Verwendung von Carboxen Nachweisgrenzen unterhalb des ppb-Bereiches für CS_2 , Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid.

Popp und Mitarbeiter ermittelten im Vergleich verschiedener Fasern (65 μm PDMS/DVB, 100 μm PDMS, 75 μm Carboxen/PDMS und 65 μm CW/DVB), Carboxen/PDMS als die leichtflüchtige Schwefelverbindungen am effizientesten extrahierende Faser [180]. Auch mit der PDMS/DVB-Beschichtung erreichten sie bei der Anreicherung von Sulfiden zufriedenstellende Ergebnisse.

Haberhauer-Troyer und Mitarbeiter [184] konnten in gespikten Luftproben mittels SPME/GC/AED unter Verwendung von Carboxen/PDMS niedrigere Nachweisgrenzen (0,003 – 0,06 ppb) als an 100 μm PDMS (0,7 – 4 ppb) erzielen.

Auf Grund der vorliegenden Publikationen erschien die Anreicherung von leichtflüchtigen Schwefelverbindungen an PDMS/DVB (65 μm), PDMS (100 μm) und Carboxen/PDMS (75 μm) für die folgenden Versuche am effektivsten. Bei einem Vergleich der drei Fasern dienten die Komponenten der Mischung 1A als Testsubstanzen. Sie wurden gemeinsam aus der Gasphase angereichert.

Wie zu erwarten war, reicherte die speziell für Analyte mit niedrigem Molekulargewicht geeignete Carboxenfaser die extrem leichtflüchtigen Verbindungen der Mischung 1A bevorzugt an (Abb. 5.1.2). Die Anreicherungsfähigkeit von PDMS/DVB und PDMS nahm bei

den höhersiedenden Verbindungen zu. Höhere Extraktionsraten gegenüber Carboxen/PDMS konnten aber nur für n-Hexylmercaptan an PDMS/DVB erreicht werden.

Da Carboxen/PDMS die ausgewählten VSC am besten extrahierte, wurde es für weitere Versuche als Faserbeschichtung ausgewählt.

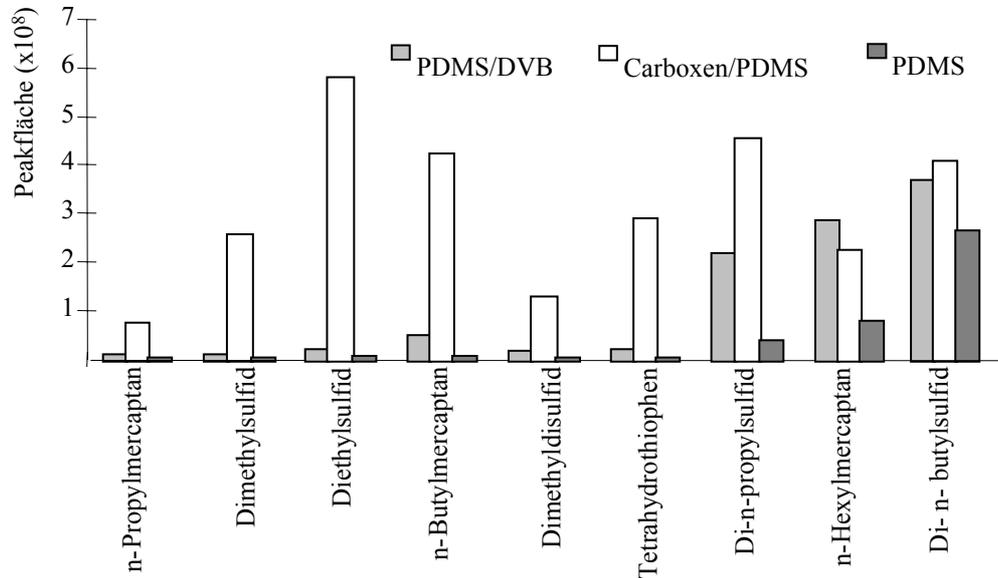


Abb.5.2: Anreicherung von VSC an verschiedenen Fasern

5.2.1.2 Optimierung der Extraktionszeit

Wesentliche Kriterien eines analytischen Verfahrens sind die Präzision und die Empfindlichkeit. Beide Größen hängen von den gewählten Extraktionsbedingungen ab. Um eine hohe Präzision und Empfindlichkeit der Messungen zu gewährleisten, sollte die Extraktion unter Gleichgewichtsbedingungen realisiert werden.

Die Anreicherung an Carboxen beruht vorwiegend auf Adsorptionsprozessen, wobei zusätzlich Kapillarkondensationsmechanismen eine Rolle spielen. Auf Grund der Kapillarkondensation können an Carboxen wesentlich längere Zeiträume zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes auftreten als an anderen kristallinen Fasermaterialien.

Sollen mehrere Verbindungen angereichert werden, so erfolgt die Gleichgewichtseinstellung meist nicht gleichzeitig für alle Substanzen. Auch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen besteht aber Proportionalität zwischen der Ausgangskonzentration und der Menge des extrahierten Analyten. Diese erlaubt quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Probenlösung, wenn die Extraktionszeit konstant gehalten wird. Unter diesen Voraussetzungen sind gegenüber Gleichgewichtsbedingungen aber stärkere Meßwertschwankungen zu beobachten.

Die Anreicherungszeit sollte deshalb unter Berücksichtigung aller zu untersuchenden Substanzen optimiert werden. Für die Komponenten der Mischung 1A wurden die in Abbildung 5.3 dargestellten extrahierten Mengen in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit bestimmt.

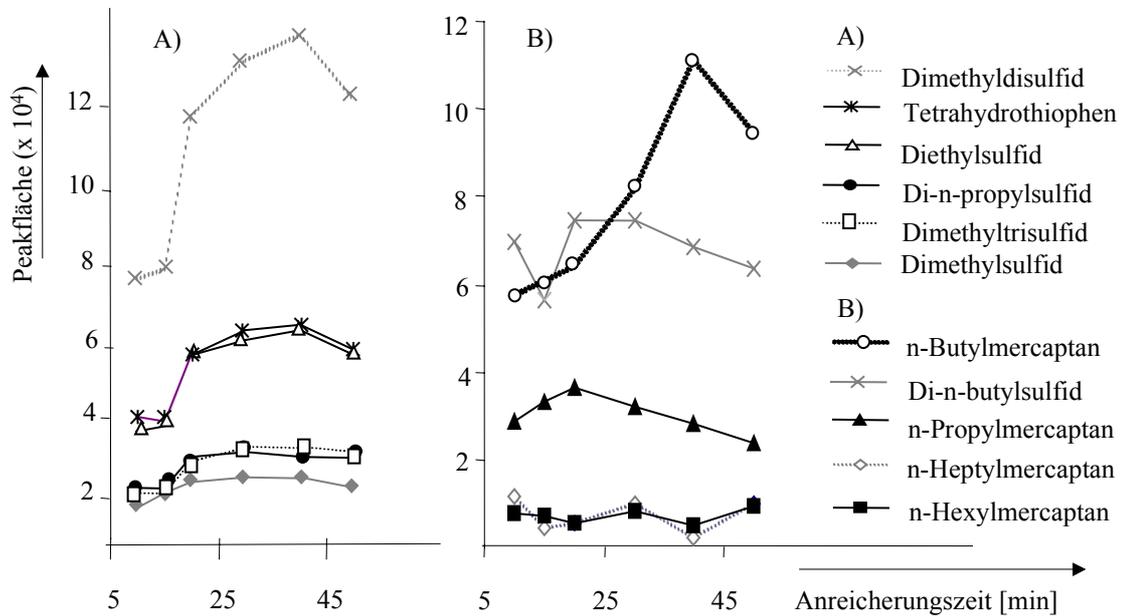


Abb.5.3: Zeitabhängigkeit der Anreicherung verschiedener VSC an Carboxen

Für die meisten der untersuchten VSC wurde zwischen 25 min und 45 min ein Anreicherungsmaximum (Abb. 5.3) erreicht. Niedrigere Extraktionszeiten ergaben sich für n-Propylmercaptan.

Bedingt durch die hohe Flüchtigkeit der Verbindungen können Analytverluste durch Undichtigkeiten am Septum kaum vermieden werden. Die Konzentrationsabnahme der Substanzen bei längerer Anreicherung wird auf diesen Effekt zurückgeführt.

Um den Anreicherungsoptima möglichst vieler der Testsubstanzen gerecht zu werden, erfolgte in nachfolgenden Versuchen die Extraktion über 30 min.

5.2.1.3 Kalibration

Die quantitative Bestimmung leichtflüchtiger Schwefelverbindungen in Wasser durch SPME-GC/MS wurde kalibriert. Dazu erfolgte die Analyse von Mischung 1A anhand 6 verschiedener Kalibrierniveaus (SIM). Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten variierten dabei zwischen 0,03 und 28 nl/l. Als Blindprobe diente eine Mischung von Methanol in Wasser.

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen erfolgte, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, nach DIN 32 645 (Tab. 5.2). Um die Kalibrierfunktionen mit denen anderer Verfahren vergleichen

zu können, wurde die relative Verfahrensstandardabweichung als relatives Präzisionsmaß berechnet. Weitere Kenndaten der Kalibrierung sind in Anhang II zusammengestellt.

Tab. 5.2: Kalibrierparameter des Verfahrens (SPME–Carboxen/GC/MSD) zur Bestimmung leicht- bis mittelflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanz	LOD [µg/l]	Korrelations- koeffizient	RVSD [%]	Meßbereich [µg/l]
Tetrahydrothiophen	0,5	0,9999	2,5	1,5–27
n–Heptylmercaptan	4,8	0,9999	1,3	14,8–23
n–Hexylmercaptan	2,1	0,9998	3,8	6,3–23
n–Butylmercaptan	2,8	0,9997	10,0	8,4–23
n–Propylmercaptan	1,5	0,9989	5,9	4,5–23
Di–n–butylsulfid	0,2	0,9999	1,2	0,6–23
Di–n–propylsulfid	0,4	0,9999	1,9	1,2–24
Diethylsulfid	0,2	0,9999	1,2	0,6–23
Dimethylsulfid	1,7	0,9996	6,5	5,1–23
Dimethyldisulfid	0,4	0,9999	1,5	1,2–29
Dimethyltrisulfid	0,3	0,9992	5,9	0,9–3

Wie die Daten in Tabelle 5.2 zeigen, besteht für alle Verbindungen mit Ausnahme von Dimethyltrisulfid Linearität im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Dimethyltrisulfid zeigt oberhalb des angegebenen Meßbereiches eine leichte Abflachung des Kurvenverlaufes, was auf Überladung des Fasermaterials hindeutet.

Die relativen Verfahrensstandardabweichungen wurden mit Werten zwischen 1,2 und 10 % berechnet und deuten bei Dimethyltrisulfid, Dimethylsulfid, n–Butylmercaptan und n–Propylmercaptan auf erhöhte Meßwertschwankungen hin.

Dimethylsulfid ist mit einem Dampfdruck von 500 mm Hg–Säule die am leichtesten flüchtige Verbindung in der analysierten Mischung (Anhang I). Analytverluste durch die erwähnten Undichtigkeiten bzw. beim Handhaben fallen bei dieser Verbindung am stärksten ins Gewicht, was sich in der RVSD widerspiegelt.

Im Fall der Mercaptane werden die erhöhten RVSD u. a. auf die oft hervorgehobene hohe Reaktivität der Verbindungen zurückgeführt [2, 27, 184]. Zu dieser gehört ihre Adsorptionsfähigkeit, welche irreversible Verluste auch innerhalb des analytischen Prozesses bedingen kann. Die Neigung zur Adsorption nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes zu [27]. Weiterhin gelten die Mercaptane als leicht oxidierbar, wobei der Kontakt mit heißen Metalloberflächen katalysierend wirkt. Das Auftreten von Oxidationsprodukten konnte innerhalb dieser Arbeit nicht beobachtet werden, ist in geringem Umfang jedoch nicht auszuschließen.

Mit zunehmender Kettenlänge korreliert auch der Dissoziationsgrad der Mercaptane. Da der pH-Wert in den Lösungen nicht verändert wurde, kann von einer teilweisen Dissoziation der Verbindungen ausgegangen werden.

Die aus den genannten Artefakten resultierenden Abweichungen der Meßwerte beeinflussen über die Prognoseintervalle auch deren Nachweisgrenzen (vgl. Kap. 4.5). Die Nachweisgrenzen für das Gesamtverfahren (SPME/GC/MS) wurden daher mit Werten zwischen 0,2 µg/l und 4,8 µg/l berechnet.

Durch Anreicherung an Carboxen und Analyse mit GC/MS konnten Popp und Mitarbeiter in wäßrigen Proben für CS₂, Dimethylsulfid, Ethylmethylsulfid, Thiophen und Dimethylsulfid LOD im Bereich von 1 bis 5 ng/l ermitteln [180].

Für die Extraktion von Sulfiden und Disulfiden aus Wein mit Carboxen wurden nach anschließender GC/MS von Mestres und Mitarbeitern [177] Nachweisgrenzen zwischen 30 ng und 100 ng angegeben (Diethydisulfid = 30 ng, CS₂ = 60 ng, DES = 100 ng, DMDS = 60 ng). Die von diesen Arbeitsgruppen publizierten Nachweisgrenzen wurden nach den Gleichungen 4.1 oder 4.2 (vgl. Kap. 4.5) berechnet und können daher nicht direkt mit den hier vorgestellten Ergebnissen verglichen werden.

Um dies an einem Beispiel zu dokumentieren, wurden die Nachweisgrenzen für Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid und n-Heptylmercaptan sowohl nach Gleichung 4.1, als auch nach DIN 32 645 berechnet (Tab. 5.3).

Die im Vergleich zu den Literaturwerten ermittelten schlechteren Nachweisgrenzen können daher nicht als Ursache einer schlechteren Anreicherung gewertet werden.

Tab. 5.3: Vergleich der Nachweisgrenzen nach unterschiedlichen Berechnungsmodellen

Substanz	Konzentrationsbereich der Datenaufnahme [µg/l]	Nachweisgrenzen [µg/l]	
		DIN 32 645	$\hat{y}_{\text{Blindwert}} + 3\sigma_{\text{Blindwert}}$
n-Hexylmercaptan	0,28-23	4,8	0,655
Dimethylsulfid	0,02-24	1,7	0,035
Dimethyldisulfid	0,03-30	0,4	0,0025

5.2.1.4 Reproduzierbarkeit

Die Unsicherheit eines Ergebnisses wird durch den Zufallsfehler des Analysenverfahrens bestimmt. Um diesen für die entwickelte Methode abschätzen zu können, wurden die relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD) einer bestimmten Anzahl Meßergebnisse (n = 6) unter Anwendung gleicher Bedingungen ermittelt (Tab. 5.4). Im Gegensatz zur Berechnung der Verfahrensstandardabweichung beziehen sich die angegebenen Werte nicht auf den gesamten Meßbereich sondern auf nur eine Konzentration.

Tab.5.4: Relative Standardabweichungen von VSC an Carboxen (Konzentration jeder Schwefelverbindung in der wäßrigen Lösung 2,78 nl/l)

Verbindung	RSD [%]	Verbindung	RSD [%]
Di-n-butylsulfid	22	n-Heptylmercaptan	10
Di-n-propylsulfid	10	n-Hexylmercaptan	36
Diethylsulfid	8	n-Butylmercaptan	15
Dimethylsulfid	9	n-Propylmercaptan	18
Dimethyldisulfid	7	Tetrahydrothiophen	8
Dimethyltrisulfid	9		

In Analogie zu den berechneten Verfahrensstandardabweichungen ergaben sich für die Sulfide und Tetrahydrothiophen mit Werten bis 10 % akzeptable Ergebnisse. Eine Ausnahme bildete Di-n-butylsulfid. Dies könnte auf die mit zunehmender Kettenlänge ansteigende Tendenz der Sulfide zurückzuführen sein, bei thermischer Behandlung die C-S-Bindung zu spalten. Als Ursachen für die erhöhten relativen Standardabweichungen bei den Mercaptanen werden die bereits unter Kapitel 5.2.1.3 diskutierten Artefakte gesehen.

Die hier vorgestellten Ergebnissen stimmen mit denen anderer Autoren überein. So wurden für Sulfide, Disulfide und CS₂ an Carboxen/PDMS mit Reproduzierbarkeiten zwischen 2 – 20 % hohe Werte ermittelt [177], die für das verwendete Fasermaterial relativ charakteristisch sind.

Da an Carboxen durch Adsorption angereichert wird, ist die Zahl der Oberflächenplätze limitiert und die Anreicherung Konkurrenzreaktionen unterworfen, was in der schlechten Reproduzierbarkeit zum Ausdruck kommt.

Haberhauer-Troyer und Mitarbeiter [184] berichten an Carboxen/PDMS außerdem von Artefakten, die aus der Oxidation von Methylmercaptan zu Dimethyldisulfid und anderer Mercaptane zu ihren korrespondierenden Disulfiden herrühren. Diese Effekte konnten in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Bei der Analyse von VSC in gespikten Luftproben erreichten Haberhauer-Troyer und Mitarbeiter bei der Bestimmung von Methylmercaptan, DMS, Isopropanthiol und Isobutanthiol dennoch relative Standardabweichungen von 3 – 15 %.

5.2.2. Mittel– bis schwerflüchtige Verbindungen

5.2.2.1 Vergleich der Fasern

In der Literatur wird zur Anreicherung von höhersiedenden Schwefelverbindungen Polyacrylat (PA) favorisiert. So fanden Popp und Mitarbeiter für Benzothiophene im Vergleich mit PDMS/DVB und PDMS die niedrigsten Nachweisgrenzen an diesem Fasermaterial [180].

Für die Analytik von Heteroaromaten in mit Kreosote kontaminiertem Grundwasser [70] wurden mehrere Fasern getestet. Die höchsten Anreicherungsraten konnten ebenfalls an Polyacrylat erzielt werden. Von guten Ergebnissen wurden in diesen Publikationen aber auch bei Verwendung der PDMS/DVB–Faser berichtet. Polyacrylat fand ebenfalls bei der Untersuchung mikrobieller Abbauprodukte von Dibenzothiophen und 2,6–Diethyldibenzothiophen aus wäßriger Lösung Anwendung [181].

Um für die ausgewählten Schwefelverbindungen die Faserbelegung mit dem günstigsten Anreicherungsverhalten zu ermitteln, wurden unter identischen Bedingungen Extraktionen an 65 µm PDMS/DVB, 100 µm PDMS und 85 µm PA mit den Komponenten der Mischung 1C durchgeführt.

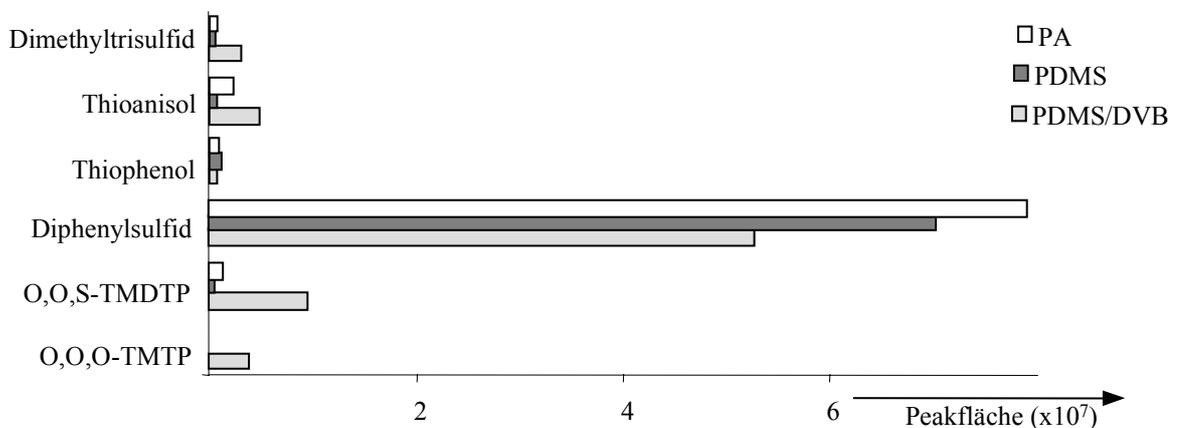


Abb. 5.4 : Anreicherung von Schwefelverbindungen an verschiedenen Fasern

Thioanisol, Dimethyltrisulfid und die Thiophosphorsäureester (O,O,O–TMTP, O,O,S–TMDTP) ließen sich am besten durch die PDMS/DVB–Beschichtung extrahieren (Abb. 5.4). Für Thiophenol erwies sich bei geringen Differenzen die PDMS–Faser am geeignetsten. Dagegen konnte für Diphenylsulfid mit Polyacrylat das beste Ergebnis erzielt werden. Für weitere Untersuchungen wurde auf Grund guter Extraktionsraten der meisten Verbindungen PDMS/DVB als Faserbelegung ausgewählt.

5.2.2.2 Optimierung der Extraktionszeit

Für die mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen wurde ebenfalls die Abhängigkeit der extrahierten Menge von der Extraktionszeit bestimmt. Als Testsubstanzen dienten neben den beim Faservergleich verwendeten Verbindungen zusätzlich n-Heptylmercaptan, n-Hexylmercaptan und Di-n-butylsulfid, um deren Anreicherungsverhalten gegenüber den Bedingungen für leicht- bis mittelflüchtige Substanzen vergleichen zu können. Daher erfolgte die Extraktion aus einer Verdünnung von Mischung 1B.

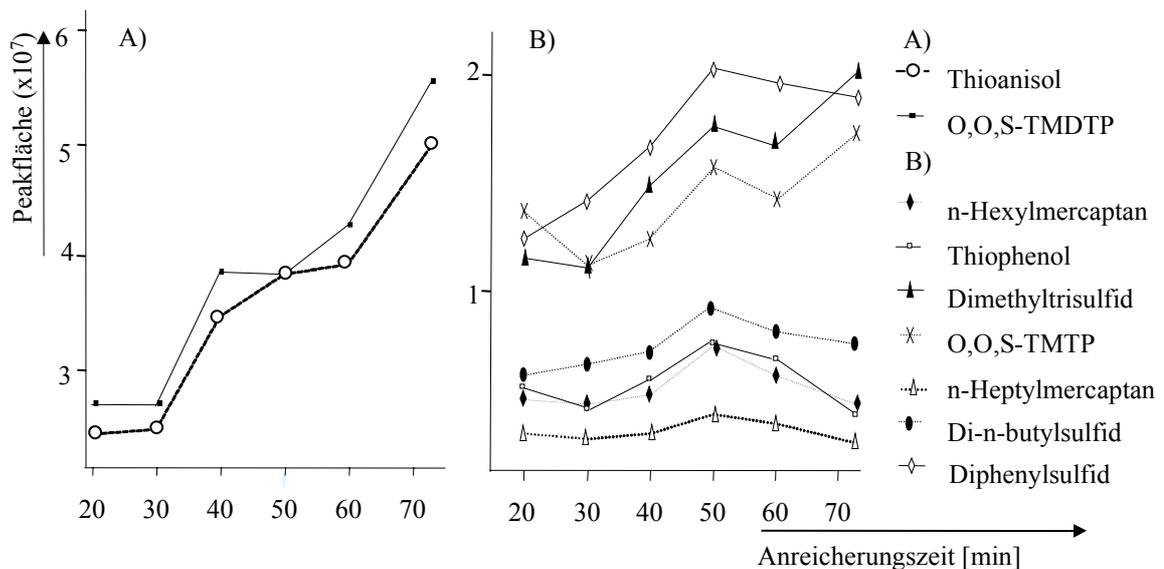


Abb. 5.5: Zeitabhängigkeit der Anreicherung an PDMS/DVB

Abbildung 5.5 illustriert das Anreicherungsverhalten der getesteten Verbindungen. Während die Phosphorsäureester, Thioanisol und Dimethyltrisulfid nach 73 min noch kein Anreicherungs-gleichgewicht erreichten, zeigten die Mercaptane und Disulfide nach 40 min Anreicherungsmaxima. Da es sich bei diesen Verbindungen um relativ polare Verbindungen der Testmischung handelt, wird dies auf Konkurrenzreaktionen zwischen den einzelnen Schwefelverbindungen an der PDMS/DVB-Oberfläche zurückgeführt. An PDMS/DVB erfolgt die Anreicherung ebenfalls vorrangig durch Adsorption. Die Extraktion aus wässriger Lösung wird neben intermolekularen auch durch hydrophobe Wechselwirkungen bestimmt [205].

Obwohl für die meisten Verbindungen bei 50 min die günstigste Anreicherungszeit ermittelt werden konnte, wurde nachfolgend eine Anreicherungszeit von 40 min gewählt, um die Analysenzeiten in einem vertretbaren Rahmen zu halten.

5.2.2.3 Kalibration

Um die mittel- bis schwerflüchtigen organischen Schwefelverbindungen quantifizieren zu können, erfolgte eine Kalibrierung. Dazu wurde aus 6 verschiedenen Verdünnungen der Mischung 1A (bei Konzentrationen jeder Testsubstanz in der wäßrigen Lösung von 0,02 nl/l bis 200 nl/l) angereichert.

Nachweisgrenzen und relative Verfahrensstandardabweichungen wurden nach DIN 32 645 berechnet. Weitere Parameter der Kalibrierung sind in Anhang II aufgeführt.

Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 5.5 ersichtlich ist, besteht im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich für alle Verbindungen Linearität.

Tab.5.5: Kalibrierparameter des Verfahrens (SPME–DVB/PDMS/GC/MSD) zur Bestimmung mittel– bis schwerflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanzen	LOD [µg/l]	Korrelations- koeffizient	RVSD [%]	Meßbereich [µg/l]
n–Heptylmercaptan	0,6	0,9999	0,4	1,8–170
n–Hexylmercaptan	2,1	0,9999	1,2	6,3–170
Thiophenol	3,4	0,9999	1,5	10,2–220
Di–n–butylsulfid	2,1	0,9999	0,6	6,3–170
Thioanisol	1,3	0,9999	0,6	3,9–210
Diphenylsulfid	1,1	0,9999	0,5	3,3–220
Dimethyltrisulfid	1,2	0,9999	0,5	3,6–200
O,O,O–Trimethylthiophosphat	1,3	0,9999	0,5	3,9–240
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	0,5	0,9999	0,2	1,5–250

Veröffentlichungen über Untersuchungen der hier verwendeten Schwefelverbindungen konnten in der Literatur nicht gefunden werden, so daß kein direkter Vergleich der Ergebnisse möglich war. Die publizierten Nachweisgrenzen für andere mittel– bis schwerflüchtige Verbindungen, welche durch SPME angereichert wurden, variieren vom unteren Nanogramm– bis in den oberen Mikrogrammbereich.

So wurden bei der Analyse von Heteroaromaten in mit Kreosote kontaminiertem Grundwasser nach Anreicherung an Polyacrylat (GC–ITMS) Nachweisgrenzen von 20 ng/l für Benzothiophen und Dibenzothiophen erreicht [70]. Popp und Mitarbeiter veröffentlichten Nachweisgrenzen für verschiedene Benzothiophene im Bereich von 0,4 – 5 ng/l durch Verwendung von PDMS/DVB (GC/MS). Rivasseau und Caude [186] berechneten nach SPME an PDMS (GC–ITMS) für t-Butylmercaptan aus wäßriger Lösung LOD–Werte von 4 µg/l. An PDMS/DVB [182] konnte nach Derivatisierung und Anreicherung aus der Gasphase auch Thiodiglycol ab 200 µg/l mittels GC/MS nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der in der Literatur genannten Nachweisgrenzen mit den in Tabelle 5.5 angegebenen Werten ist schwierig, da die Anreicherungen neben den Analyten hinsichtlich der verwendeten Fasern, Bedingungen, Matrix etc. differieren und die Berechnung der Nachweisgrenzen auf unterschiedlichen Grundlagen erfolgte. Die publizierten Ergebnisse wurden hier trotzdem aufgeführt, um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der SPME für die Anreicherung ähnlicher Verbindungen zu ermöglichen.

5.2.2.4 Reproduzierbarkeit

Für die Anreicherung mittel- bis schwerflüchtiger Verbindungen an PDMS/DVB, wurden unter Verwendung von Mischung 1B die relativen Standardabweichung ($n = 6$) der Meßergebnisse bestimmt, um die Reproduzierbarkeit der Messungen vergleichen zu können.

Tab. 5.6: RSD organischer Schwefelverbindungen an PDMS/DVB (Konzentration jeder Schwefelverbindung in der wäßrigen Lösung 0,2 nl/l)

Substanz	RSD [%]	Substanz	RSD [%]
Di-n-butylsulfid	17	n-Heptylmercaptan	15
Thioanisol	23	n-Hexylmercaptan	13
Diphenylsulfid	23	Thiophenol	7
O,O,O-Trimethylthiophosphat	8	Dimethyltrisulfid	25
O,O,S-Trimethyldithiophosphat	14		

Mit Werten von 7 % bis 25 % wurden ähnliche RSD wie für die leichtflüchtigen Schwefelverbindungen berechnet. Die schlechtere Reproduzierbarkeit der Anreicherung von Dimethyltrisulfid wird auf die bereits erwähnten Konkurrenzreaktionen während der Anlagerung zurückgeführt.

Ein Vergleich der relativen Standardabweichungen für n-Hexylmercaptan aus wäßriger Lösung unter Verwendung der PDMS/DVB-Faser mit denen, die durch Anreicherung aus der Gasphase an Carboxen erhalten wurden, zeigt deutliche Unterschiede (Carboxen = 36 %, PDMS/DVB = 13 %). Dabei muß berücksichtigt werden, daß sich die Analytkonzentrationen bei beiden Versuchsgruppen stark unterscheiden (Carboxen = 2,7 nl/l, PDMS/DVB = 0,2 nl/l). Obwohl für die Anreicherung aus der Gasphase in geringerem Maße von Konkurrenzreaktionen ausgegangen werden kann, erwies sich die Anreicherung von n-Hexylmercaptan als schlechter reproduzierbar. Ähnliche RSD mit beiden Verfahren wurden dagegen für n-Heptylmercaptan und Di-n-butylsulfid ermittelt.

5.3 Quantitative Bestimmung organischer Schwefelverbindungen in der Bitterfelder Grundwasserprobe

Die quantitative Bestimmung einzelner OSV in der Bitterfelder Grundwasserprobe dient neben der Gehaltsbestimmung der Substanzen hauptsächlich dem Vergleich mit den entwickelten selektiven Anreicherungsverfahren (vgl. Kap. 6 und 7). Eine toxikologische Bewertung des Grundwassers erfolgte deshalb nicht.

Basierend auf den in Kapitel 5.2.1.3 und 5.2.2.3 vorgestellten Kalibrationen wurden nach Verdünnung der Probe folgende Schwefelverbindungen (Tab. 5.7) quantitativ bestimmt.

Tab. 5.7: Quantifizierte OSV aus der Bitterfelder Grundwasserprobe GWM19

Substanzen	Carboxen [mg/l]	PDMS/DVB [mg/l]
Dimethyldisulfid	1,92 mg/l (\pm 0,22 mg/l)	
Dimethyltrisulfid	3,05 mg/l (\pm 0,49 mg/l)	1,24 mg/l (\pm 0,06 mg/l)
O,O,O–Trimethylthiophosphat		10,85 mg/l (\pm 0,03 mg/l)
O,O,S–Trimethyldithiophosphat		3,48 mg/l (\pm 0,07 mg/l)
Verdünnung der Probe	1:10	1:100

Weitere in dem Bitterfelder Grundwasser enthaltene schwefelhaltige Substanzen konnten nicht quantifiziert werden, da nur Kalibrierdaten für die verwendeten Modellsubstanzen vorlagen.

Dimethyltrisulfid wurde aus wässriger Phase und Gasphase analysiert. Eine Diskussion zur Eignung beider Methoden erfolgt in Abschnitt 5.4. Die Differenz zwischen den ermittelten Werten weist auf Probleme durch Konkurrenzreaktionen bei der Adsorption hin, die durch die Verwendung unterschiedlicher Verdünnungen der Probe noch verstärkt werden können. Insbesondere für die Extraktion aus flüssiger Phase sind starke Matrixeffekte durch das stark kontaminierte Grundwasser zu erwarten.

5.4 Zusammenfassung

Die SPME konnte sowohl für die Anreicherung leichtflüchtiger als auch mittel- bis schwerflüchtiger organischer Schwefelverbindungen erfolgreich eingesetzt werden.

Im Bitterfelder Grundwasser wurden neben einem hohen Anteil an halogenierten Kohlenwasserstoffen zahlreiche Kontaminationen mit organischen Schwefelverbindungen qualitativ nachgewiesen. Für einige dieser Verbindungen wie Dimethyltrisulfid, O,O,S–Tri-

methyldithiophosphat, O,O,O-Trimethylthiophosphat und Dimethyldisulfid erfolgte unter Verwendung der SPME eine Quantifizierung. Weitere der zahlreich vorhandenen Schwefelverbindungen (Abb. 5.1) konnten noch nicht identifiziert werden.

Für die Anreicherung der Modellsubstanzen aus destilliertem Wasser an Carboxen/PDMS- und PDMS/DVB-Fasern wurden in Kombination mit GC/MS unter den gewählten Analysenbedingungen Nachweisgrenzen zwischen 0,2 µg/l und 4,8 µg/l berechnet. Die bei der Kalibration erhaltenen relativen Verfahrensstandardabweichungen lagen unter 10 %.

Tab. 5.8: Vergleich der Kalibrierdaten für verschiedene Schwefelverbindungen nach Anreicherung aus Gasphase (Carboxen) und wäßriger Phase (DVB/PDMS)

Substanz	LOD [µg/l]	Meßbereich [µg/l]	RVSD [%]
<i>Carboxen</i>			
n-Heptylmercaptan	4,8	4,8–23	1,3
n-Hexylmercaptan	2,1	2,1–23	3,8
Di-n-butylsulfid	0,2	0,2–23	1,2
Dimethyltrisulfid	0,3	0,03–3	5,9
<i>DVB/PDMS</i>			
n-Heptylmercaptan	0,6	0,6–170	0,4
n-Hexylmercaptan	2,1	2,1–170	1,2
Di-n-butylsulfid	2,1	2,1–170	0,6
Dimethyltrisulfid	1,2	1,2–200	0,5

Die Anreicherung von Dimethyltrisulfid, n-Hexylmercaptan, n-Heptylmercaptan und Di-n-butylsulfid wurde aus der Gasphase an Carboxen und aus der wäßrigen Phase an DVB/PDMS getestet. Dabei erwies sich letztere Methode hinsichtlich der relativen Verfahrensstandardabweichungen als günstiger (Tab. 5.8).

Für n-Heptylmercaptan konnte die Nachweisgrenze bei Einsatz der DVB/PDMS-Faser um ca. eine Größenordnung gesenkt werden. Die Extraktion aus flüssiger Phase an DVB/PDMS weist außerdem geringere relative Verfahrensstandardabweichungen. Die Nachweisgrenzen von Di-n-butylsulfid und Dimethyltrisulfid sind an DVB/PDMS ca. eine Größenordnung schlechter, weshalb die Extraktion aus der Gasphase an Carboxen bevorzugt werden sollte. Mit n-Hexylmercaptan wurden in beiden Fällen gleiche Nachweisgrenzen erzielt, wobei die Extraktion aus der wäßrigen Phase mit geringeren relativen Verfahrensstandardabweichungen erfolgte.

6 Sorption von Schwefelverbindungen an Metallsalzen und –oxiden

Das Vermögen von Metallsalzen und –oxiden, organische Schwefelverbindungen zu adsorbieren wird, wie in Kapitel 3.2 ausgeführt, in vielfältiger Weise genutzt. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die Adsorption leicht flüchtiger Schwefelverbindungen an verschiedenen Metallsalzen und –oxiden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Adsorbentien für die Thermodesorption zu testen. Mit geeigneten Metallverbindungen sollte unter Kopplung von Membranextraktion, thermischer Desorption und GC/MS eine Technik entwickelt werden, die das selektive Extrahieren von VSC aus wäßrigen Proben ermöglicht (vgl. Kap. 4.3.1).

Die Kopplung der einzelnen Verfahren erfolgte bereits zur Anreicherung leichtflüchtiger Verbindungen, wobei Polymere und graphitierter Kohlenstoff als Adsorbentien verwendet wurden [167]. Für die Extraktion flüchtiger Schwefelverbindungen war diese Kopplung zunächst auf ihre Verwendbarkeit zu testen. Um Bezugswerte zu schaffen, wurde mit dem bekannten Adsorbens Tenax angereichert und dessen Sorptionsfähigkeit mit den einzelnen Metallverbindungen verglichen. Unter den Metallverbindungen mußten geeignete Sorbentien ausgewählt und hinsichtlich ihrer Selektivität geprüft werden. Die Extraktion war mit diesen ausgewählten Sorbentien zu optimieren und deren Leistungsfähigkeit hinsichtlich Wiederfindungsraten, Kalibrationsbereich und Verfahrensstandardabweichungen zu charakterisieren.

6.1 Anreicherung an Tenax

Die Kopplung von Membranextraktion, thermischer Desorption und GC/MS stand in Form der unter Kapitel 4.3.1 beschriebene Versuchsanordnung zur Verfügung.

Sowohl der Versuchsaufbau als auch die chromatographischen Bedingungen bewährten sich bereits bei analogen Untersuchungen der Membranextraktion flüchtiger und halbflüchtiger Verbindungen aus wäßriger Phase [167]. Über die Extraktionsparameter von leichtflüchtigen Schwefelverbindungen existierten unter gleichen Bedingungen jedoch noch keine Aussagen.

6.1.1 Optimierung der Extraktionsparameter

Der gesamte Anreicherungsprozeß setzt sich aus Transportvorgängen der Verbindungen durch die Membran und deren Adsorption am Adsorbens zusammen. Für den Übergang eines organischen Analyten aus einer wäßrigen Lösung durch die Polymermembran in einen Gasstrom kann das Lösungs–Diffusions–Modell nach Winston und Sirkar [187] zugrunde gelegt werden. Danach wird der Stofftransport von folgenden Faktoren beeinflusst:

1. Diffusion der Analyten in der wäßrigen Lösung zur Membranoberfläche
2. Affinität des Analyten zur Membran in Hinblick auf den Übergang von der wäßrigen Phase in die Membran und von der Membran in die Gasphase
3. Diffusion der Analyten durch die Membran
4. Abtransport des Analyten von der Membran in den Gasstrom.

Der Gesamtstofftransport J des Analyten aus der wäßrigen Lösung in den Gasstrom ergibt sich aus

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k_o (c_w - c_g) \quad (6.1)$$

und wird damit von der Membranfläche A und der Konzentrationsdifferenz zwischen wäßriger Phase und Gasphase ($c_w - c_g$) beeinflusst.

Als Transportkoeffizient des gesamten Überganges hängt k_o von den Koeffizienten k_w , k_m und k_g der einzelnen Medien sowie dem Verteilungskoeffizienten (K_{mw}) zwischen Membran und wäßriger Phase ab.

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_g} + \frac{1}{K_{mw} \cdot k_m} \quad (6.2)$$

Sowohl Verteilungs- und Transportkoeffizienten als auch die Membrangeometrie sind durch die Versuchsanordnung und die zu bestimmenden Analyten gegeben. Der Gesamtstofftransport kann aber durch die Konzentrationsdifferenz ($c_w - c_g$) beeinflusst werden, indem die Analytverarmung an der wäßrigen Phasengrenze und die Analytanreicherung an der gasförmigen Phasengrenze minimiert werden.

Am Übergang Wasser-Polymer erfolgt die Unterbindung der Analytverarmung durch intensives Rühren. Auf der anderen Membranseite kann eine Analytanreicherung durch den Abtransport des Gases vermindert werden, indem die Konzentration des Analyten mit ansteigendem Volumenstrom gesenkt wird.

Die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen erfolgt durch Physisorption und Chemisorption. Die auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhende Physisorption bildet relativ schwache Wechselwirkungen zwischen Analyt und Adsorbens aus. Bei der Chemisorption dagegen werden die Teilchen über eine chemische Bindung wesentlich fester an die Oberfläche gebunden. Es wird davon ausgegangen, daß während der Adsorption ständig eine gewisse Zahl von Molekülen wieder desorbiert und dafür neue Moleküle an den frei gewordenen Plätzen adsorbieren. Die Gleichgewichtskonstante der Adsorption K von Molekülen auf Oberflächen kennzeichnet daher einen Vorgang, der von den Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption (k_{ad} , k_{de}) gebildet wird.

$$K = \frac{k_{ad}}{k_{de}} \quad (6.3)$$

Beide Geschwindigkeitskonstanten werden von der Konzentration der Moleküle in der Gasphase beeinflusst, wobei sich die Gleichgewichtskonstante mit abnehmender Molekülkonzentration in Richtung der Desorption verschiebt.

Innerhalb des gesamten Anreicherungs-schrittes, welcher Membranextraktion und Adsorption umfaßt, sind daher zwei gegenläufige Prozesse zu berücksichtigen.

Da der verwendete Versuchsaufbau mit einem Batch-Ansatz arbeitet, wird die Konzentration des Analyten in der Untersuchungslösung durch die Extraktion nach einer gewissen Zeit abnehmen. Analog dazu vermindert sich auf Grund der sinkenden Konzentrationsdifferenz zwischen wäßriger und gasförmiger Phase (Gl. 6.1) die in einer Zeiteinheit zum Sorbens gelangende Analytmenge. Die Ad- und Desorption des Analyten am Sorbens erfolgt in Abhängigkeit von der Gleichgewichtseinstellung zwischen Trägergas und Feststoff.

Die Anreicherung des Analyten am Adsorbens ändert sich infolgedessen sowohl in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit als auch des Volumenstroms des Trägergases. Beide Parameter wurden daher optimiert.

6.1.1.1 Optimierung der Anreicherungszeit

Die Untersuchung der Extraktionsraten in Abhängigkeit von der Zeit erfolgte bei einem Volumenstrom des Stickstoffs von 100 ml/min zwischen 20 und 60 min.

Wie Abbildung 6.1 zeigt, unterscheiden sich die Testsubstanzen auf Grund ihrer differierenden Molekülgeometrien, -größen und -strukturen in ihren Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit, Flüchtigkeit und Adsorption, weshalb für die verschiedenen VSC kein einheitliches Verhalten beobachtet werden konnte.

Einige Verbindungen wie Dimethyldisulfid und Di-n-propylsulfid erreichen innerhalb des untersuchten Zeitintervalls ein Anreicherungsmaximum. Bei anderen wie n-Butylmercaptan und Di-n-butylsulfid führt die Erhöhung der Anreicherungszeit bis einschließlich 60 min zu einer Vergrößerung der an Tenax sorbierten Analytmenge.

Die Anreicherung von n-Hexylmercaptan und n-Heptylmercaptan ist großen Schwankungen unterworfen, was auch in den ermittelten relativen Verfahrensstandardabweichungen zum Ausdruck kommt (siehe Kapitel 6.1.2). Dadurch kann im Fall des n-Heptylmercaptans keine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit der Adsorption von der Zeit getroffen werden.

Für n-Hexylmercaptan nahm die adsorbierte Menge innerhalb der untersuchten Anreicherungszeit tendentiell ab. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß innerhalb dieser Zeitspanne die zum Adsorbens gelangende Analytmenge geringer als die desorbierte Analytmenge ist. Es permeiert also weniger Analyt durch die Membran, was auf eine Analytverarmung in der Untersuchungslösung schließen läßt.

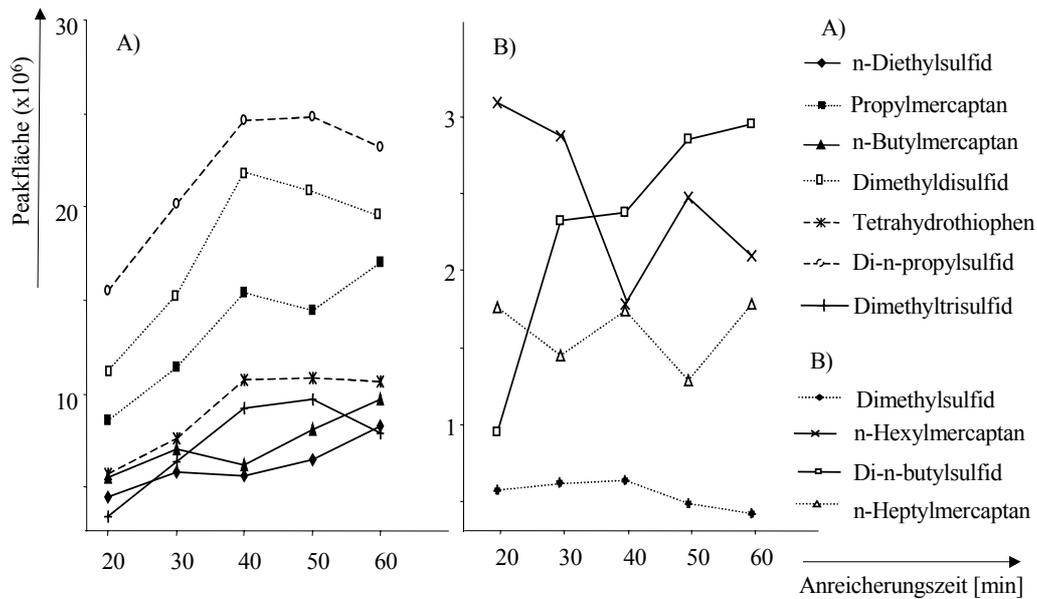


Abb. 6.1: Zeitabhängigkeit der Anreicherung an Tenax

Die Anreicherung der meisten Verbindungen konnte nach 40 bis 50 min nicht mehr wesentlich gesteigert werden. Daher wurde bei nachfolgenden Versuchen 40 min angereichert.

6.1.1.2 Optimierung der Flußrate

Wie bereits erläutert, spielt neben der Anreicherungszeit auch die Flußrate eine wesentliche Rolle im Anreicherungsprozess, da sie sowohl Einfluß auf die Desorption der Analyte von der Membran in die Gasphase als auch auf die Verweilzeit der Analyte am Sorbens hat.

Vom Hersteller der Thermodesorptionsröhrchen werden 50 ml/min Flußrate als Richtwert für die verwendeten Röhrchen mit 6,4 mm Außendurchmesser empfohlen. Generell sollten Flüsse von < 10 ml/min vermieden werden, um den Zutritt organischer Verbindungen aus der Umgebungsluft durch Diffusion zu vermeiden [80]. Als obere Grenze werden Flußraten von 200 ml/min (außer bei Kurzzeitmonitoring) empfohlen [188]. Da das zur Verfügung stehende Gerät (MKS PR4000) für Flüsse von maximal 100 ml/min ausgelegt ist, wurde im Bereich von 50 ml/min bis 100 ml/min optimiert.

Insgesamt hatte der Volumenstrom des Stickstoffs im getesteten Bereich nur einen relativ geringen Einfluß (Abb. 6.2). Durch Änderungen des Volumenstromes wurden wesentlich kleinere Effekte bezüglich der adsorbierten Menge erzielt als durch die Variation der Anreicherungszeit. Demnach bildet die Membranextraktion hinsichtlich der Menge des Adsorbates den limitierenden Schritt der Anreicherung. Daher erfolgte keine Aufnahme weiterer Meßpunkte.

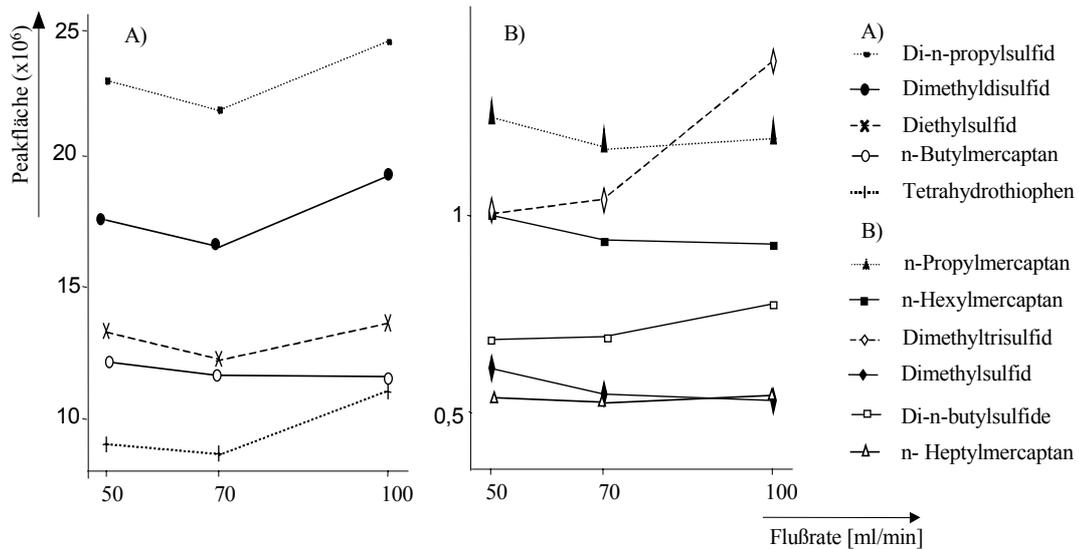


Abb. 6.2: Abhängigkeit der Anreicherung an Tenax vom Volumenstrom

Für die Mercaptane und Dimethylsulfid war eine geringe Abnahme der Peakflächen mit zunehmendem Volumenstrom zu verzeichnen, wobei sich deren Meßwerte auch hier als relativ schlecht reproduzierbar erwiesen.

Alle anderen Verbindungen wurden bei einem Volumenstrom von 100 ml/min maximal angereichert. Deshalb erfolgte die Auswahl dieser Flußrate für weitere Messungen.

6.1.2 Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches der Anreicherung

Jedes Adsorbens verfügt über eine begrenzte Kapazität, welche von der Anzahl der aktiven Zentren und damit von der Oberfläche abhängt.

Die Beladung X [kg/kg] oder n [kmol/kg] von Adsorbentien mit Analyten wird üblicherweise in Abhängigkeit vom Druck p der Komponente im Gas bei konstanter Temperatur T dargestellt.

Für die Sorptionsisotherme nach Langmuir ergibt sich der in Abbildung 6.3 dargestellte Verlauf. Bei niedrigen Drücken wird zunächst ein linearer Anstieg beobachtet, der durch das Henrysche Gesetz beschrieben werden kann. Die adsorbierte Menge nähert sich mit steigendem Druck scheinbar einer Grenzkonzentration, die nach Langmuir als monomolekulare Bedeckung der Oberfläche gedeutet wird.

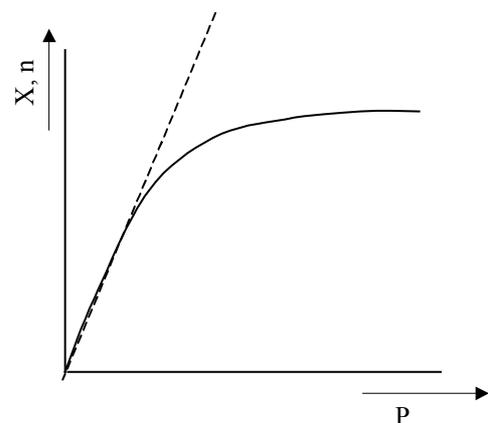


Abb. 6.3: Adsorptionsisotherme nach Langmuir

Die Überprüfung der Kapazität der Anreicherung organischer Schwefelverbindungen an Tenax unter den gegebenen Bedingungen erfolgte in Abhängigkeit der Konzentration der Analyten in der Ausgangslösung. Unter den Annahmen, daß

1. die Desorption der Analyten vollständig erfolgt und deshalb die analysierte Menge der an Tenax adsorbierten Menge entspricht,
2. durch die steigende Analytkonzentration in der Ausgangslösung mehr Analyt durch die Membran permeiert, wodurch die Partialdrücke der einzelnen Komponenten im Gasraum ansteigen und
3. sich die permeierenden Moleküle in der Membran nicht behindern,

konnte die Abhängigkeit der desorbierten Analytmenge von ihrer Ausgangskonzentration in der Untersuchungslösung dem Verlauf einer Adsorptionsisotherme genähert werden.

Zur Abschätzung der Kapazität des Sorbens war der Linearbereich zu ermitteln. Außerdem wurden für diesen Bereich die relativen Verfahrensstandardabweichungen als Präzisionsmaß der Kalibrierung nach DIN 32 645 berechnet, um die Vergleichbarkeit der Methode mit anderen Verfahren zu ermöglichen.

Die Untersuchungen erfolgten im Bereich von 0,5 – 1000 nl/l anhand 6 verschiedener Konzentrationen, wobei alle Analyten aus einem Gemisch angereichert wurden. Auf Linearität wurde entsprechend dem Anpassungstest nach Mandel geprüft (Tab. 6.1).

Tab. 6.1: Linearer Bereich der Anreicherung leicht- und mittelflüchtiger Schwefelverbindungen an Tenax

Substanz	Korrelationskoeffizient	RVSD [%]	Linearbereich (Konzentration der Analyten in Lösung) [µg/l]
Tetrahydrothiophen	0,9999	0,4	1–100
n-Heptylmercaptan	0,9992	9,1	0,8–850
n-Hexylmercaptan	0,9993	8,0	0,4–90
n-Propylmercaptan	0,9995	6,9	0,4–90
n-Butylmercaptan	0,9998	4,2	0,4–90
Di-n-butylsulfid	0,9998	4,4	0,4–90
Di-n-propylsulfid	0,9998	4,9	0,4–90
Di-n-ethylsulfid	0,9999	3,0	0,4–90
Dimethylsulfid	0,9994	0,5	4,2–90
Dimethyldisulfid	0,9999	3,6	0,5–100
Dimethyltrisulfid	0,9999	1,9	0,5–100

Für die Mehrzahl der in Tabelle 6.1 aufgeführten Verbindungen wurde im Bereich von 0,5 µg/l bis ca. 100 µg/l eine lineare Abhängigkeit der desorbierten Analytmenge von der

Ausgangskonzentration der Lösung ermittelt. Oberhalb dieser Konzentration stieg die von Tenax desorbierte Menge nicht mehr proportional, was auf eine Überschreitung der Adsorptionskapazität des Materials hinweist.

Ausnahmen bildeten Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid und n-Heptylmercaptan. Ursache dafür ist die geringe Effizienz bei der Extraktion dieser Verbindungen aus der wässrigen Lösung (vgl. Wiederfindungsraten in Kapitel 6.1.3).

Dimethylsulfid besitzt außerdem einen sehr niedrigen Siedepunkt (siehe Anhang I). Neben einer geringen Permeation durch die Membran ist Dimethylsulfid daher nicht nur leichter verdampfbar, sondern auch leichter wieder vom Adsorbens desorbierbar als andere Verbindungen. Auf Grund dieser Effekte konnte Linearität nur zwischen 4,2 – 90 µg/l beobachtet werden.

Für die verwendeten Verbindungen wurden relative Verfahrensstandardabweichungen zwischen 0,4 und 9,1 % ermittelt. Relativ hohe, mit zunehmender Kettenlänge ansteigende Werte ergaben sich auch hier für die Mercaptane. Da einerseits die Kettenlänge mit den Bindungsdissoziationsenergien dieser Verbindungsklasse korreliert und andererseits der pH-Wert der Lösungen nicht verändert wurde, kann die Beeinflussung der Verfahrensstandardabweichung durch Dissoziation der Mercaptane nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wird auch hier neben der leichten Oxidierbarkeit die ausgeprägte Adsorbierbarkeit der Verbindungen (z. B. an Gefäßwänden) als eine Ursache für die Schwankungen der Meßwerte betrachtet.

6.1.3 Bestimmung der Wiederfindungsraten der Extraktion

Wiederfindungsraten sind ein wesentliches Kriterium für quantitative Bestimmungen. Sie wurden für die verwendete Versuchsanordnung durch Vergleich der Analyseergebnisse (Flächenwerte) von Membranextraktion und direkter Injektionen der Analyten auf die Thermodesorptionsröhrchen (ohne vorherige Membranextraktion) ermittelt. Bei Verwendung der gleichen Analytkonzentration konnten unter der Annahme, daß die durch direkte Injektion erhaltenen 100 % entsprechen, die Wiederfindungsraten als prozentualer Anteil berechnet werden.

Die ermittelten Wiederfindungsraten beziehen sich somit auf den Gesamtstofftransport der Membranextraktion und die Adsorption an Tenax aus der Gasphase. Die Effektivität der Desorption konnte in diesem Zusammenhang nicht getestet werden, da am verwendeten Thermodesorptionsgerät keine Möglichkeit zur Direktinjektion auf die Trennsäule besteht. Sie wird aber als vollständig angenommen, da die Wechselwirkung der Schwefelverbindungen mit Tenax (2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid) auf Physisorption zurückgeführt werden. Die bei

der Physisorption frei werdende Energie eines Moleküls entspricht der Kondensationsenthalpie.

Tab. 6.2: Wiederfindungsraten (WDFR) der Anreicherung an Tenax ($n = 5$)

Verbindung	WDFR [%]	K_p [°C]
Dimethylsulfid	15	37,3
n-Propylmercaptan	34	67,5
Diethylsulfid	39	92,1
n-Butylmercaptan	42	98,5
Dimethyldisulfid	31	109,7
Tetrahydrothiophen	18	116–119
Di-n-propylsulfid	43	142–143
n-Hexylmercaptan	18	148–150
n-Heptylmercaptan	3	176
Dimethyltrisulfid	26	41 (6mm Hg)
Di-n-butylsulfid	21	185–186

Obwohl die Affinität von Schwefelverbindungen gegenüber der verwendeten Membran als gut beschrieben wurde [189], konnten nur Wiederfindungsraten zwischen 3 % und 43 % ermittelt werden. Da die Untersuchungen bei Konzentrationen der Analyte im unteren Linearbereich durchgeführt wurden, kann die Überschreitung der Durchbruchmenge der Analyten am Adsorbens als Ursache für die geringen Wiederfindungsraten ausgeschlossen werden.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Siedepunkt bzw. Dampfdruck und Wiederfindungsrate der einzelnen Testsubstanzen wurde nicht beobachtet (siehe Tabelle 6.2). Auch eine direkte Abhängigkeit von der Struktur konnte durch die Überlagerung verschiedener Effekte nicht festgestellt werden.

So lassen z. B. Verbindungen mit kleinerer Molekülgröße auf eine größere Beweglichkeit im Polymer schließen. Sie zeichnen sich aber im allgemeinen auch durch niedrigere Dampfdrücke als länger-kettige Homologe aus und adsorbieren folglich schlechter als Substanzen mit höheren Dampfdrücken.

Die Ursache für die geringe Wiederfindungsrate von Dimethylsulfid wird in einer unvollständigen Adsorption gesehen. Auch Dimethylsulfid läßt auf Grund des kleinen Moleküls eine hohe Beweglichkeit in der Membran erwarten. Durch den starken Dampfdruck (502.4 mm Hg bei 25 °C) der Verbindung wird einerseits der Übergang von der Membran in die Gasphase begünstigt, aber andererseits ist die Verbindung dadurch auch in der Lage sehr leicht wieder vom Adsorbens zu desorbieren.

Eine relativ starke sterische Hinderung beim Membrandurchgang kann für Di-n-butylsulfid und das ringförmige Tetrahydrothiophen angenommen werden.

Die geringen Wiederfindungsraten von n-Heptylmercaptan und n-Hexylmercaptan sind neben dem niedrigen Dampfdruck auch hier möglicherweise auf die teilweise Dissoziation der Verbindungen zurückzuführen. Die Beeinflussung der Wiederfindungsraten durch adsorptive Eigenschaften der Mercaptane kann nicht ausgeschlossen werden.

6.1.4 Zusammenfassung

Die Optimierung der Extraktion erfolgte bezüglich Extraktionszeit und Flußrate. Dabei erwiesen sich für die meisten der untersuchten Verbindungen eine Anreicherungszeit von 40 min und ein Volumenstrom des Stickstoffes von 100 ml/min als geeignet.

Nach dieser Optimierung konnten bezüglich der Extraktion Wiederfindungsraten zwischen 3 % und 43 % erzielt werden.

Eine lineare Abhängigkeit der desorbierten Analytmengen vom Gehalt der Ausgangslösung wurde für alle Testsubstanzen im Konzentrationsbereich von 1–100 nl/l beobachtet.

Die relativen Verfahrensstandardabweichungen variierten zwischen 0,4 % und 9,1 %. Dabei ergaben sich speziell für die Mercaptane vergleichsweise hohe Werte. Um diese zu beseitigen, wäre eine Optimierung der Desorptionsbedingungen sinnvoll. In den folgenden Adsorptionsversuchen an Metallverbindungen war jedoch die Anwendung der gleichen Desorptionsbedingungen geplant, um auf Grund der relativ hohen Temperaturen zunächst von einer möglichst vollständigen Desorption ausgehen zu können.

Da unter diesen Voraussetzungen eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse möglich erschien, wurde von einer weiteren Optimierung abgesehen.

6.2 Eignung verschiedener Metallsalze und -oxide als Sorptionsmittel

Nach Untersuchungen zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit der vorhandenen Versuchsanordnung unter Verwendung von Tenax wurden umfangreiche Experimente mit Metallsalzen und -oxiden als Adsorbentien durchgeführt.

Die in Abschnitt 4.3.2 diskutierte Auswahl der Sorbentien erfolgte vorrangig unter dem Aspekt der instrumentellen Erfordernisse, wie der Beständigkeit bei erhöhten Temperaturen und gegenüber Wasser. Daneben ist es aber unbedingt erforderlich, unter den gegebenen Bedingungen Aufschluß über das Reaktionsverhalten der organischen Schwefelverbindungen an den Sorbentien zu erhalten. Dabei war zu ermitteln, ob die Sorbentien überhaupt VSC anreichern, inwieweit sie Zersetzungen katalysieren bzw. selbst an chemischen Reaktionen

teilnehmen und ob sie in der Lage sind, auch Vertreter anderer Verbindungsklassen zu adsorbieren.

Es erfolgten zunächst einige Übersichtsuntersuchungen anhand einer Probelösung, die unter Beachtung der folgenden Aspekte hergestellt wurde:

1. Neben Schwefelverbindungen sollte diese Lösung auch andere Stoffklassen enthalten, um Aussagen über die Selektivität der Anreicherungen zu ermöglichen.
2. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die selektive Anreicherung von Schwefelverbindungen aus der Bitterfelder Grundwasserprobe. Diese bietet mit Substanzen wie halogenierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten Inhaltsstoffe, die auf Grund hoher Elektronendichten an Halogenen und konjugierten Doppelbindungen als nukleophile Verbindungen ebenfalls in Lage sind, mit elektrophilen Metallverbindungen in Wechselwirkung zu treten. Das Einbeziehen des Grundwassers in die Untersuchungen sollte daher zugleich Aussagen zur Selektivität gegenüber dieser eigentlichen Zielprobe bieten.

Um hinsichtlich aller dieser Punkte gleichzeitig Informationen zu erhalten, wurde eine Bitterfelder Grundwasserprobe mit leichtflüchtigen Schwefelverbindungen dotiert und diese Mischung als Testlösung für die ausgewählten Metallverbindungen eingesetzt.

Als Analysenlösung diente eine Mischung des Grundwassers mit destilliertem Wasser (1:50), zu welcher anschließend die Komponenten der Mischung 1A addiert wurden. Die Konzentration jeder zugegebenen Schwefelverbindung in der wäßrigen Lösung betrug 0,1 µl/l. Die Versuche erfolgten mit den Sorbentien PdCl₂, CuCl, Ag₂S, SnO₂, PbS, GeO₂, FeS, CuO und Sb₂O₃. Tenax diente unter identischen Bedingungen als Vergleichsmaterial. Die Anreicherung erfolgte unter den für Tenax optimierten Bedingungen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse ist zu beachten, daß für keine der Metallverbindungen eine Optimierung hinsichtlich der Anreicherung erfolgte. Unter anderen Bedingungen könnten daher u. U. neben den aufgeführten Verbindungen noch weitere adsorbiert werden. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß trotz der relativ hohen Temperaturen möglicherweise die Desorption einiger Verbindungen vom Trägermaterial auf Grund irreversibler Adsorption nicht vollständig erfolgt. Außerdem können durch die relativ hohen Konzentrationen einiger Verbindungen (auch in der 1:50 verdünnten Probe) Matrixeffekte durch Verdrängungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 6.3.2). Alle diese Effekte wurden beim nachfolgenden Vergleich der einzelnen Sorbentien zunächst vernachlässigt.

In Hinblick auf eine qualitative Auswertung wurden, wie zu erwarten war, entsprechend den Inhaltsstoffen der Grundwasserprobe mit Tenax, neben den zugesetzten VSC vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen (Tabelle 6.3).

Auch mit den eingesetzten Metallverbindungen konnten Schwefelverbindungen (grau gekennzeichnet) und halogenierte Kohlenwasserstoffe angereichert werden (Tabelle 6.3).

Dabei wurde unter Verwendung von Silbersulfid gegenüber Tenax eine der dotierten Schwefelverbindungen weniger detektiert. PdCl_2 , CuO und CuCl erwiesen sich auf Grund der Bildung von Oxidationsprodukten wie Dimethylsulfoxid und Methylsulfonylchlorid als ungeeignet und wurden deshalb bei weiteren Untersuchungen nicht mehr eingesetzt.

Neben diesen qualitativen Aussagen war es Ziel der Versuche, das Anreicherungsvermögen der Sorbentien auch semiquantitativ vergleichen zu können. Da die Kapazität eines Sorbens stark von seiner Oberfläche abhängig ist, war ein direkter Vergleich der Peakflächen in den erhaltenen Chromatogrammen wegen der aus den unterschiedlichen Korngrößen und der Porösität resultierenden Oberflächen der Sorbentien nicht möglich und konnte auch durch die unterschiedlichen Mengen Füllmaterial nicht ausgeglichen werden.

Es wurde deshalb versucht, die Chromatogramme halbquantitativ auszuwerten und die Verhältnisse der Peakflächen einzelner Verbindungen prozentual zur Gesamtpeakfläche (Summe aller Peaks = 100 %) zu berechnen.

Die dotierte Grundwasserprobe beinhaltet eine große Anzahl von Verbindungen. Um den Aufwand der Auswertung und deren Fehler möglichst zu begrenzen, wurden nur die Peaks berücksichtigt, welche mit mindestens 1 % zur Gesamtpeakfläche beitrugen. Dazu erfolgte die Auswertung des Chromatogramms im Bereich von 3 bis 30 min.

Die betreffenden Verbindungen wurden in Tabelle 6.3 aufgeführt. Hatten die gleichen Substanzen unter Verwendung anderer Sorbentien einen Anteil von $< 1\%$ an der Gesamtpeakfläche, so wurden sie in der Tabelle mit einem Kreuz gekennzeichnet.

Peaks, denen Verbindungen nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, sind in Tabelle 6.3 nicht aufgeführt. Die Summe der prozentualen Anteile liegt daher teilweise deutlich unter 100 %.

Betrachtet man alle Peaks in Tabelle 6.3, die mit mehr als 1 % zur Gesamtpeakfläche beitragen, so werden an Tenax verhältnismäßig viele Stoffe relativ gleichmäßig angereichert. Der Anteil leichtflüchtiger Schwefelverbindungen beträgt 30 %.

Demgegenüber zeigen die Metallverbindungen ein ausgeprägtes Adsorptionsverhalten für bestimmte Schwefelverbindungen. So reicherten Ag_2S , PbS , Sb_2O_3 und SnO_2 die Substanzen Di-n-propylsulfid und n-Hexylmercaptan in besonders großen Mengen an, während FeS gegenüber CS_2 eine ausgeprägte Affinität aufweist.

Bei Addition der Peakflächenanteile der Schwefelverbindungen in Tabelle 6.3 zeigt sich, daß im Vergleich zu Tenax an einigen Metallverbindungen prozentual größere Mengen dieser Substanzen nachgewiesen wurden. Während der auf Schwefelverbindungen zurückzuführende Anteil der Peakflächen bei Tenax 30 % betrug, reicherten Ag_2S , SnO_2 , PbS , und Sb_2O_3 deutlich höhere Mengen der einzelnen VSC an.

Ein besonders auffälliges Anreicherungsvermögen gegenüber leichtflüchtigen Schwefelverbindungen zeigte Ag_2S mit 96 % bei 12 nachgewiesenen Substanzen. Die unter Verwendung von Ag_2S erhaltenen Chromatogramme (Abbildung 6.4) enthielten damit den höchsten Anteil leichtflüchtiger Schwefelverbindungen. Keine andere der detektierten nicht schwefelhaltigen Substanzen wurde mit einem Anteil von mehr als 1 % bestimmt.

Tab. 6.3: Prozentualer Anteil der durch Verwendung verschiedener Sorbentien nachgewiesenen Verbindungen aus einer dotierten Grundwasserprobe

Verbindung	Tenax	Ag_2S	PbS	Sb_2O_3	SnO_2	FeS	GeO_2
Dimethylsulfid	x	x				3	
CS_2	1	x	x	x		17	
Methylenchlorid	4			x	x	x	
n-Propylmercaptan	3	3	x	x	x		
Chloroform	23	x	x	x	3	4	2
Benzol	3		x	x	5	x	
Diethylsulfid	3	6		x	x	3	x
Trichlorethylen	4			x			
n-Butylmercaptan	4	20	6	9		3	
Dimethyldisulfid	5	x	16	2	x	4	
Toluol	2	x	x	x	x		
Trichlorethan	9	x	2		x		
Tetrachlorethylen	4	x	x				
Tetrahydrothiophen	2	2	1				x
Chlorbenzol	3	x	x		x		
Di-n-propylsulfid	5	47	11	41	68		2
n-Hexylmercaptan	3	17	10	22	x		2
Tetrachlorethan	4	x	7	5	4	1	x
Dimethyltrisulfid	4				x		x
n-Heptylmercaptan	x	1	2		x		2
o-Dichlorbenzol	2	x	4	2	2		x
Metyl-n-butyldisulfid	x	x	8	1	x		
m-Dichlorbenzol	2	x	4	2	2		
p-Dichlorbenzol	x	x	2		x		x
Di-n-butyldisulfid	x	x	2	1	2		1
Anzahl detektierter VSC's	13	12	10	9	8	5	7
Prozentualer Beitrag VSC's mit Peakflächen >1%	30	96	56	76	70	30	7

Auch unter Berücksichtigung der Tatsachen, daß für jedes Sorbens in Bezug auf Volumenstrom und Anreicherungszeit andere Optima vorausgesetzt werden können und nicht erwiesen ist, ob die halogenierten Kohlenwasserstoffe nicht angereichert oder nur nicht vollständig desorbiert wurden, erschien Ag_2S für weitere Untersuchungen am geeignetsten. Daher wurde Silbersulfid für die nachfolgenden Optimierungsuntersuchungen ausgewählt.

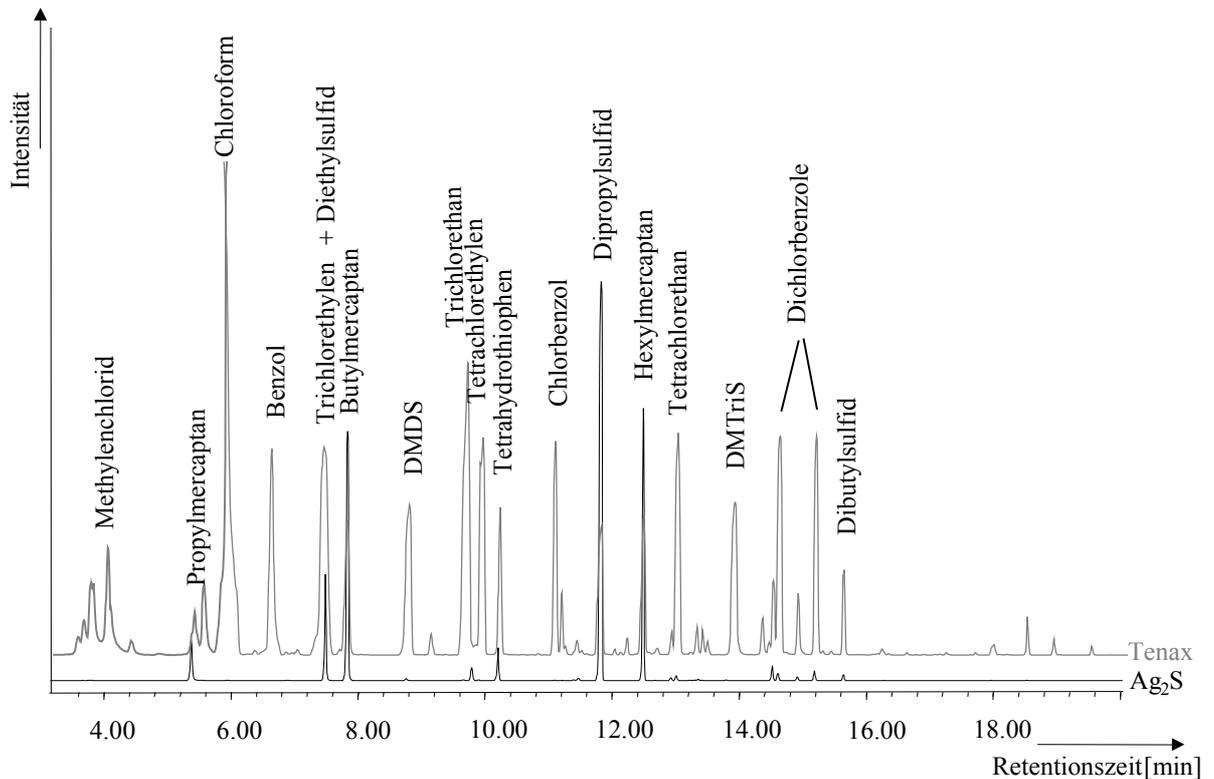


Abb. 6.4: GC/MS-Chromatogramme der gespikten Grundwasserprobe nach Anreicherung an Tenax bzw. an Ag_2S

6.3 Anreicherung an Ag_2S

6.3.1 Optimierung der Extraktionsparameter

An Ag_2S wurden in Analogie zu den Optimierungsschritten an Tenax die Anreicherungszeit und der Volumenstrom variiert. Als Testsubstanzen dienten die Schwefelverbindungen der Mischung 1A, um die Ergebnisse an beiden Adsorbentien miteinander vergleichen zu können.

6.3.1.1 Optimierung der Anreicherungszeit

Die Extraktion erfolgte zum Zweck der Optimierung über einen Zeitraum von 20 bis 60 min bei einer Konzentrationen von 0,01 $\mu\text{l/l}$ jeder dotierten Schwefelverbindung. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

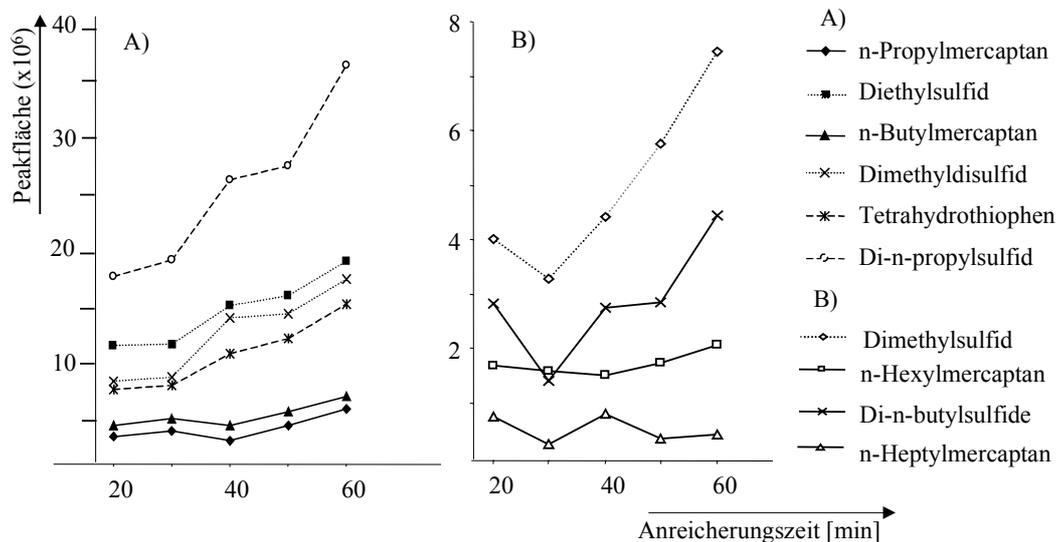


Abb. 6.5: Zeitabhängigkeit der Anreicherung an Ag_2S

Im Gegensatz zur Adsorption an Tenax zeigten die Schwefelverbindungen deutliche Unterschiede in ihrem Verhalten. Mit Ausnahme von n-Heptylmercaptan konnte im Bereich von 20 min bis 60 min mit steigender Anreicherungszeit eine Zunahme der adsorbierten Menge festgestellt werden. Auch bei der weiteren Erhöhung der Anreicherungszeit (hier nicht dargestellt) wurde eine weitere Steigerung der adsorbierten Menge beobachtet. Um die Analysenzeiten in vertretbarem Rahmen zu begrenzen, sollte die Extraktionszeit jedoch nicht weiter verlängert werden.

Dieses Anreicherungsverhalten spricht gegenüber Tenax für eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Adsorption und deutet auf stärkere Bindungen zwischen Adsorbens und Analyt hin. Infolgedessen zeigt ein Vergleich der ermittelten Peakflächen außerdem, daß nach Anreicherung an Ag_2S einige der Schwefelverbindungen in größeren Mengen detektiert wurden.

Über die Adsorptionsart kann keine Aussage getroffen werden. Nach Atkins [190] wird eine willkürliche Klassifizierung anhand der Adsorptionenthalpien vorgenommen, wobei eine Zuordnung zur Chemisorption bei mehr als 40 kJ/mol erfolgt. Genaue Aussagen über das Bindungsverhalten sind anhand der vorgestellten Versuche nicht möglich. In jedem Fall kann im Vergleich zu Tenax von stärkeren Bindungskräften der organischen Schwefelverbindungen an Ag_2S ausgegangen werden.

In Analogie zu den Versuchen an Tenax treten bei n-Heptylmercaptan starke Meßwertschwankungen auf, welche keine eindeutigen Aussagen über die Abhängigkeit der Adsorption von der Extraktionszeit erlauben.

In Hinblick auf vertretbare Analysenzeiten wurde für die folgenden Versuche eine Anreicherungszeit von 40 min gewählt.

6.3.1.2 Optimierung der Flußrate

Die Optimierung der Flußrate an Ag_2S erfolgte aus den in Kapitel 6.1.1.2 genannten Gründen bei Volumenströmen von 50–100 ml/min.

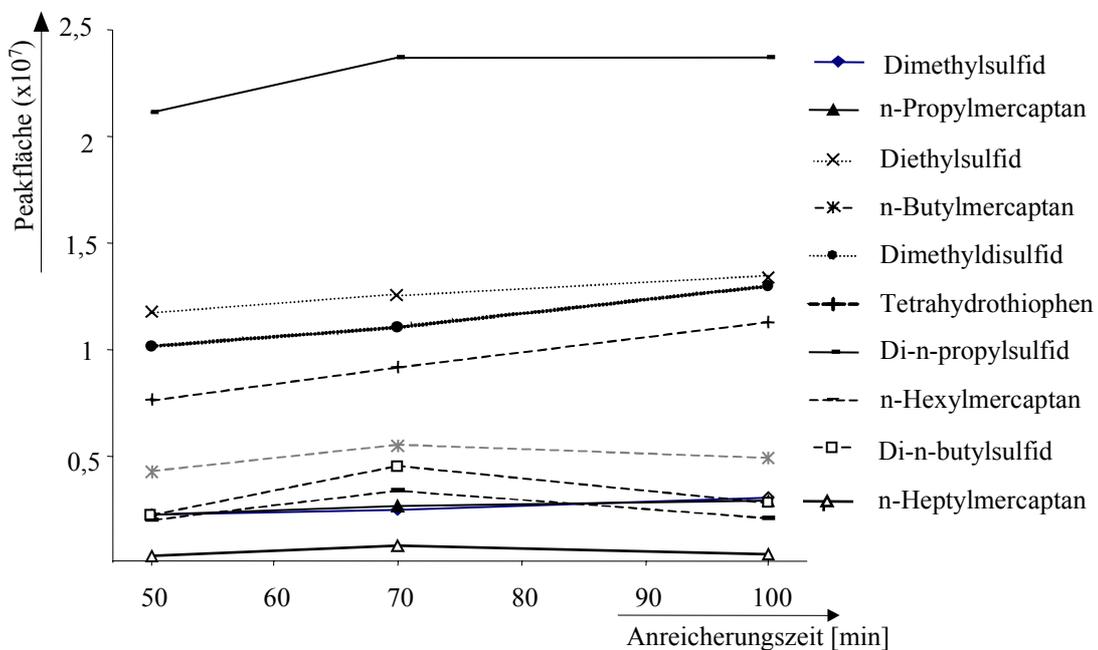


Abb. 6.6: Abhängigkeit der Anreicherung an Ag_2S vom Volumenstrom

Wie an Tenax gezeigt hatte auch unter Verwendung von Ag_2S die Flußrate von Stickstoff im getesteten Bereich nur einen relativ geringen Einfluß auf die Extraktionsausbeute (Abb. 6.6). Maximalwerte wurden für n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan und Di-n-butylsulfid bei 70 ml/min erreicht. Die meisten Substanzen konnten jedoch bei 100 ml/min am besten angereichert werden. Es wurde deshalb weiterhin bei diesem Volumenstrom gearbeitet.

6.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption

Durch die folgenden Untersuchungen sollte die Kapazität von Ag_2S abgeschätzt werden, um bei weiteren Tests Überladungen des Adsorbens zu vermeiden. Zusätzlich waren

Informationen über das Adsorptionsverhalten der Analyten bei Überladung zu erhalten. Zu ermitteln war, ob alle in der Mischung enthaltenen Komponenten unabhängig von der Konzentration adsorbieren oder ob, auf Grund einer Abstufung der Bindungsstärke vom Analyt zum Adsorbens, Konkurrenzreaktionen auftreten bzw. weitere Effekte zu beobachten sind.

Das verwendete Silbersulfid lag für die Versuche in kristalliner Form mit Bruchstücken von ca. 0,5 mm Durchmesser vor. Die dem Analyten zur Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche wurde grob mit $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ kalkuliert. Sie ist damit etwa 350 mal kleiner als die von Tenax, weshalb für Ag_2S eine wesentlich geringere Kapazität zu erwarten war.

Für Ag_2S wurde das Durchbruchvolumen wie an Tenax über den Linearbereich abgeschätzt. Die Messungen erfolgten im Konzentrationsbereich von 0,5 nl/l bis $1 \mu\text{l/l}$. Unter Verwendung der Mischung 1A wurden wiederum alle darin enthaltenen Verbindungen gemeinsam angereichert.

Die an einem mit 0,2 g Ag_2S gefüllten Thermodesorptionsröhrchen erhaltenen Ergebnisse (Abbildung 6.7) weisen einen anderen Kurvenverlauf als an Tenax auf. Man sieht, daß für alle Verbindungen eine starke Zunahme der Adsorption bis zu einer Konzentration der Analyte in der wäßrigen Lösung von 100 nl/l erfolgt. N-Heptylmercaptan, n-Hexylmercaptan und n-Butylmercaptan wurden über den gesamten Konzentrationsbereich bis 1000 nl/l mit steigenden Gehalten angereichert.

Die Abnahme der adsorbierten Menge aller anderen Verbindungen im Bereich zwischen 100 nl/l und 1000 nl/l beruht auf Verdrängungsreaktionen, d. h. fester sorbierende Verbindungen verdrängen bereits gebundene bzw. blockieren die aktiven Zentren des Ag_2S , wodurch schwächer sorbierende Substanzen nicht mehr gebunden werden können.

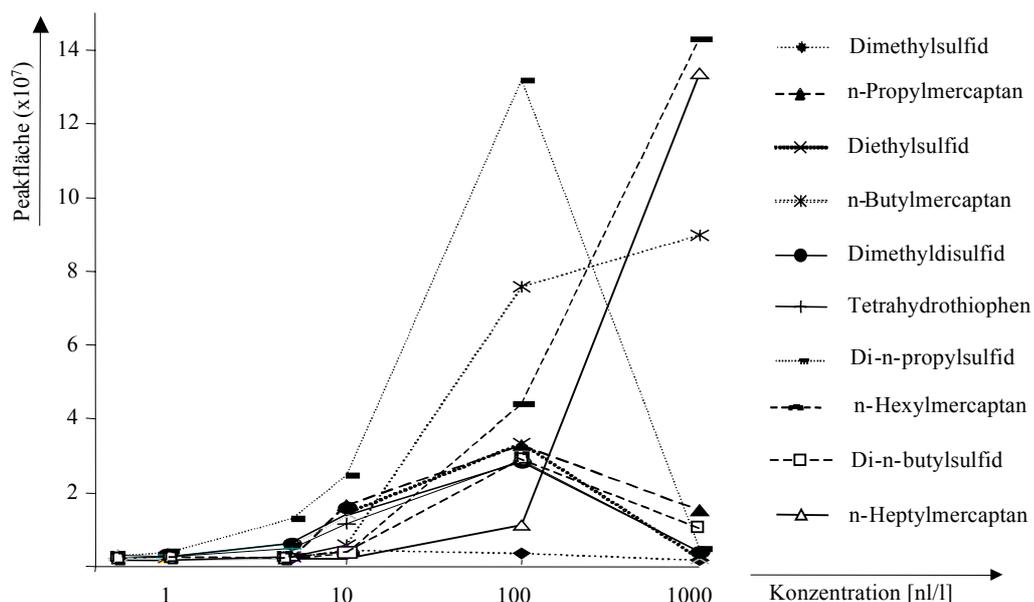


Abb. 6.7: Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption an Ag_2S

Entsprechend den Ergebnissen aus Abbildung 6.7 adsorbieren die Mercaptane demnach stärker als die Sulfide, wobei die Neigung mit steigender Kettenlänge der Mercaptane zunimmt. Die mit zunehmender Kettenlänge stärkere Bindung zum Adsorbens beruht auf dem schwachen +I-Effekt des Alkylrestes der Verbindungen.

Die Menge der desorbierten Moleküle bei 1 $\mu\text{l/l}$ nimmt mit sinkender Kettenlänge nicht nur bei den Mercaptanen ab. Im Fall der Disulfide war eine ähnliche Tendenz zu beobachten. Bei 1 $\mu\text{l/l}$ weist Di-*n*-butylsulfid eine größere Peakfläche auf, als die kurzkettigeren Sulfide (Di-*n*-propylsulfid und Diethylsulfid), obwohl diese bei kleineren Konzentrationen im Verhältnis stärker angereichert wurden.

Einerseits hat auch diese Neigung ihre Ursache in der abnehmenden Bindungsstärke zum Adsorbens. Andererseits kann beim Arbeiten mit hohen Konzentrationen nicht mehr von monomolekularer Bedeckung ausgegangen werden. Während sich die Adsorptionsenergie für die Adsorption in der ersten Schicht aus Bindungsenergie und Verdampfungsenergie zusammensetzt, entfällt die Bindungsenergie ab der zweiten Bedeckungsschicht. Die abzuführende Energiemenge wird damit kleiner und die Adsorptionsenergie entspricht dem bei der Kondensation frei werdenden Betrag. Dies begünstigt die Anlagerung höher siedender Verbindungen und korreliert direkt mit der Kettenlänge.

Auf Grund ihrer relativ geringen Wiederfindungsraten (vgl. Kapitel 6.1.3) waren *n*-Heptylmercaptan und *n*-Hexylmercaptan erst ab 5 nl/l nachweisbar.

Dimethyltrisulfid wurde nicht angereichert. Durch die periodisch gewinkelte Molekülform wäre die Wechselwirkung von einem oder zwei Schwefelatomen mit dem Adsorbens denkbar, was die Ausbildung relativ starker Bindungen vermuten läßt. Da das gesamte Molekül durch die periodisch gewinkelte Geometrie aber eher eine lineare Struktur besitzt, in deren Mitte die Schwefelatome plaziert sind, benötigt es für die Adsorption verhältnismäßig viel Raum. Es wird daher auf sterische Effekte zurückgeführt, daß die Substanz im betrachteten Konzentrationsbereich nicht angereichert wurde.

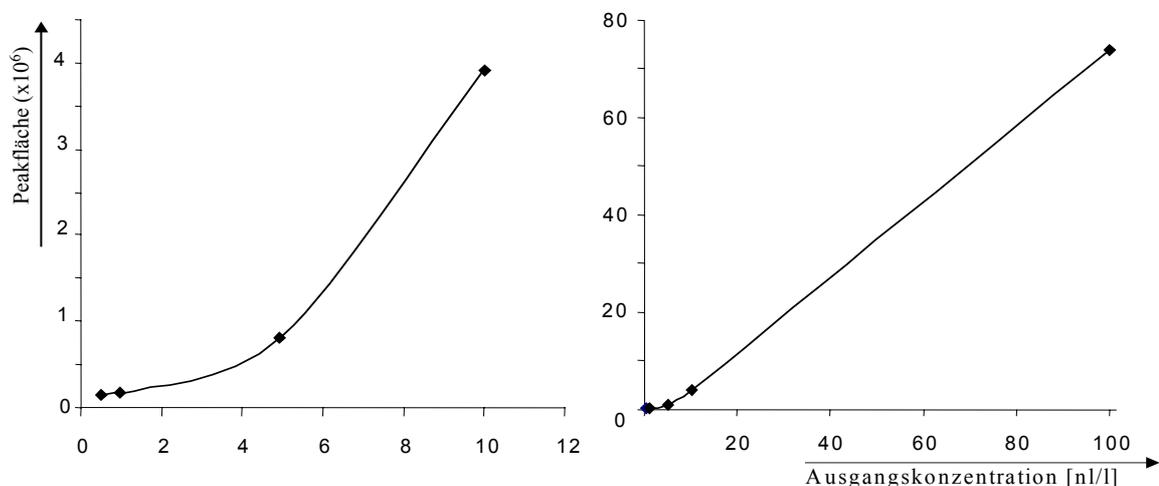


Abb. 6.8: Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption von *n*-Butylmercaptan an Ag_2S

Die Abhängigkeit der desorbierten Analytmengen von den Ausgangskonzentrationen der wäßrigen Lösungen (Konzentrationen bis 100 nl/l) ergab, wie in Abbildung 6.8 am Beispiel von n-Butylmercaptan dargestellt, für die Disulfide, Tetrahydrothiophen, n-Propylmercaptan und n-Butylmercaptan quadratische Funktionen.

Bisher wurde nur die Sorptionsisotherme für eine monomolekulare Bedeckung betrachtet (Abbildung 6.3). Bei höheren Drücken ergeben sich jedoch die in Abbildung 6.9a dargestellten Abhängigkeiten.

So steigt die Beladung nach Erreichen der scheinbaren Grenzkonzentration immer steiler an. Dieser Bereich wird nach Brunauer, Emmet und Teller auf die mehrschichtige Belegung des Adsorbens zurückgeführt.

Für einige Adsorbens/Adsorbat-Kombinationen kann bei kleinen Drücken nur eine geringe Aufnahme des Adsorbates beobachtet werden. Diese Erscheinung wird auf hydrophobes Verhalten des Adsorbens zurückgeführt und tritt z. B. bei der Adsorption von Methanol oder Wasser an Aktivkohle auf. Daraus resultierende Sorptionsisothermen entsprechen dem Verlauf in Abbildung 6.9b.

Die Abhängigkeiten aus Abbildung 6.9b für gehemmte Adsorption ähneln dem anhand eigener Messungen ermittelten Kurvenverlauf für n-Butylmercaptan in Abbildung 6.8.

Inwieweit die Adsorption von Schwefelverbindungen an Ag_2S Hemmungen unterliegt, ist ohne detaillierte Untersuchungen schwierig zu beurteilen. Da das Material ohne besondere Vorkehrungen gelagert wird und daher der Umgebungsluft ausgesetzt ist, kann auf der Oberfläche eine Schicht aus Oxidationsprodukten angenommen werden. Da Ag_2S aber eine deutliche Selektivität in der Anreicherung zeigt, wird die Bildung einer vollständigen monomolekularen Bedeckungsschicht durch diese Oxidationsprodukte ausgeschlossen.

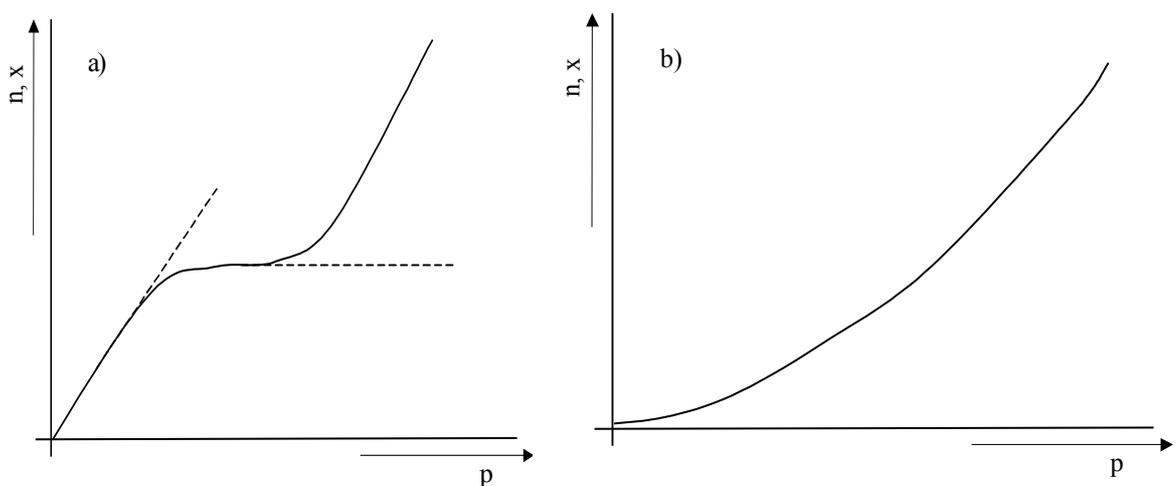


Abb. 6.9: Adsorptionsisothermen bei a) allgemeinem Verlauf und b) für kleine Drücke gehemmter Adsorption [191]

6.3.3 Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches der Anreicherung

Um zu untersuchen, inwieweit bei geringeren Konzentrationen ein linearer Zusammenhang zwischen desorbierter Analytmenge und Ausgangskonzentration der wässrigen Lösung beobachtet werden kann, wurde für die folgenden Untersuchungen die Menge des Adsorbens erhöht. Dabei war die Füllmenge auf Grund des Volumens der Thermodesorptionsröhrchen auf maximal 1 g Ag_2S limitiert. Außerdem erfolgte die Bestimmung unter empfindlicheren Bedingungen der GC/MS (SIM-Mode), um auch geringere Konzentrationsbereiche erfassen zu können.

Mit der neuen Füllmenge wurden Messungen im Bereich von 0,005 nl/l bis 10 nl/l unter Verwendung acht verschiedener Konzentrationsniveaus durchgeführt. Wiederum erfolgte die Überprüfung auf Linearität entsprechend dem Anpassungstest nach Mandel und die Berechnung der relativen Verfahrensstandardabweichungen nach DIN 32 645 (Tabelle 6.4).

Tab. 6.4: Linearbereiche der Anreicherung organischer Schwefelverbindungen an Ag_2S unter Verwendung von ME/TD/GC-MS

Substanz	RVSD [%]	Linearbereich [$\mu\text{g/l}$]	Substanz	RVSD [%]	Linearbereich [$\mu\text{g/l}$]
n-Heptylmercaptan	4,3	0,08–8,0	Di-n-butylsulfid	1,9	0,004–4,2
n-Hexylmercaptan	5,5	0,08–8,0	Di-n-propylsulfid	1,7	0,004–0,9
n-Butylmercaptan	8,8	0,08–8,0	Diethylsulfid	2,4	0,004–0,8
n-Propylmercaptan	3,6	0,08–8,0	Dimethylsulfid	5,7	0,085–0,9
Tetrahydrothiophen	1,5	0,005–1,0	Dimetyldisulfid	3,8	0,05–1,0

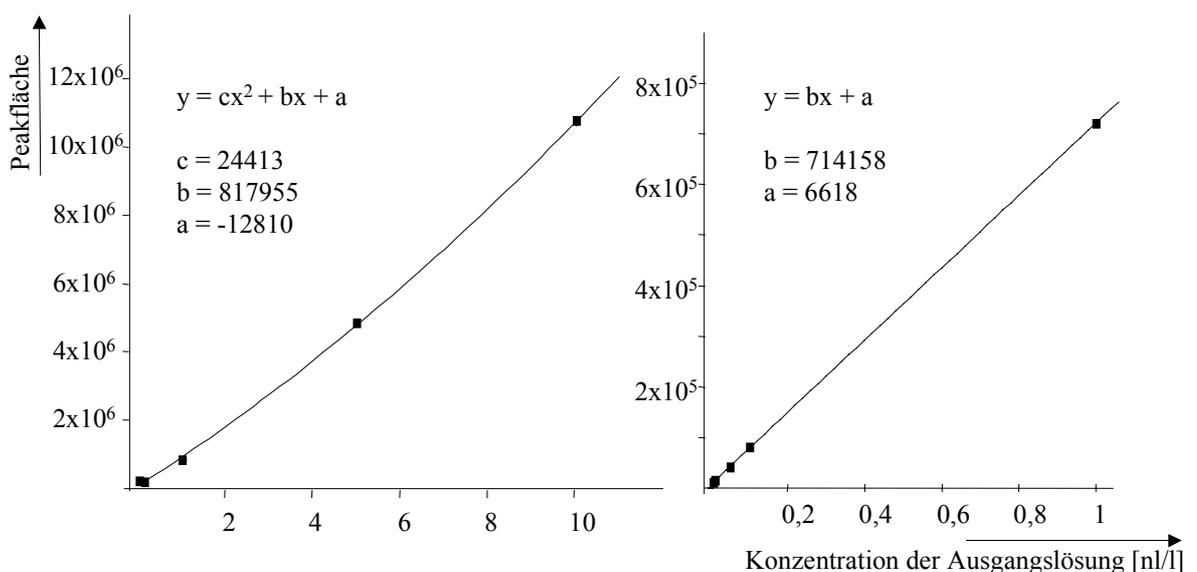


Abb.6.10: Abhängigkeit der desorbierten Menge Tetrahydrothiophen von der Ausgangskonzentration der wässrigen Lösung

Linearität bestand im untersuchten Meßbereich in Abhängigkeit von den Substanzklassen. Die Sulfide, Disulfide und Tetrahydrothiophen zeigten, wie in Abbildung 6.10 für Tetrahydrothiophen dargestellt, in den unteren Konzentrationsbereichen lineare Funktionen. Unter Einbeziehung der Werte bei höheren Konzentrationen der wäßrigen Lösung wurde mit dem Anpassungstest nach Mandel die quadratische Kalibrierfunktion als signifikant besser ermittelt.

Die Meßwerte der Mercaptane unterlagen vor allem in Konzentrationen unterhalb 0,01 nl/l starken Schwankungen. Obwohl diese Werte in die Berechnungen nicht einbezogen wurden, ergaben sich relativ hohe Verfahrensstandardabweichungen. Linearität bestand (Tabelle 6.4) bei Konzentrationen von 0,01 – 10 nl/l.

6.3.4 Untersuchungen zur Selektivität von Ag₂S

Die Selektivität der Metalloxide und -salze bei der Anreicherung von Schwefelverbindungen waren bereits Bestandteil der Übersichtsuntersuchungen in Abschnitt 6.2. Dabei standen vor allem chlorierte Kohlenwasserstoffe als Matrixbestandteile im Mittelpunkt der Untersuchungen. Hinsichtlich der Selektivität gegenüber Ag₂S sollten weitere Verbindungsklassen geprüft werden. Neben Hexan, als reinem Kohlenwasserstoff, und einer chlorierten Verbindung wurde deshalb versucht, verschiedene Sauerstoffverbindungen anzulagern. Auch diese Substanzen sind nukleophil und besitzen daher eine gewisse Affinität zu elektrophilen Metallverbindungen.

Es wurde ein vereinfachter Versuchsaufbau ohne Membranextraktionsschritt gewählt und 10 µl einer methanolischen Verdünnung des Substanzgemisches 1H über den unbeheizten Injektor eines Gaschromatographen direkt auf die Thermodesorptionsröhrchen dosiert. Die Untersuchungen erfolgten also nur hinsichtlich der Adsorption am Sorbens. Um einen Vergleich mit dem Anreicherungsverhalten von Schwefelverbindungen zu ermöglichen, waren ähnlich strukturierte Substanzen im Testgemisch enthalten. Die Untersuchungen wurden an Tenax und Ag₂S bei Konzentrationen jedes Analyten in der methanolischen Lösung von 0,01 nl/µl durchgeführt.

Da n-Hexan keine Zentren erhöhter Elektronendichte besitzt, wurde es wie erwartet, nicht an Ag₂S angereichert (Abbildung 6.11). Im Gegensatz dazu adsorbierten Hexanol und n-Hexylmercaptan auf Grund der in den Molekülen vorhandenen Heteroatome.

Auch 2-Chlor-2-methylpropan verfügt auf Grund des Halogenatoms über eine nukleophile Gruppe und damit über die Möglichkeit, mit Ag₂S in Wechselwirkung zu treten. Trotzdem konnte auch diese Verbindung nur an Tenax nachgewiesen werden. Dadurch wurde die

bereits in den Vorversuchen (Kapitel 6.2) beobachtete verminderte Adsorption chlorierter Kohlenwasserstoffe an Ag_2S bestätigt.

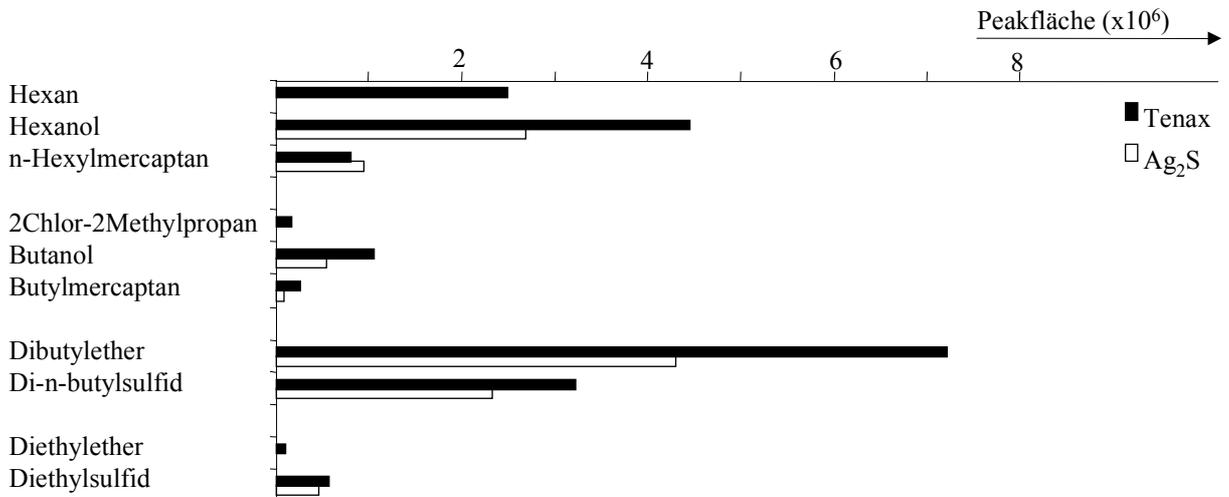


Abb. 6.11: Vergleich der Adsorption nukleophiler Verbindungen an Tenax und Ag_2S

Diethylether konnte im Gegensatz zu Dibutylether unter Verwendung von Ag_2S ebenfalls nicht angereichert werden, wobei beide entsprechenden Sulfide adsorbiert wurden. Dies beweist zum einen die stärkere Bindung von Diethylsulfid gegenüber Diethylether an Silbersulfid. Unterschiede in der Adsorption der beiden Ether sind auf ihre unterschiedlichen Siedepunkte zurückzuführen. Durch den höheren Betrag der Kondensationsenthalpie ist Dibutylether leichter zu adsorbieren als Diethylether.

Alle anderen Verbindungen wurden an Tenax und Ag_2S adsorbiert, wobei Tenax bezogen auf die Masse des Adsorbens mit Ausnahme von n-Hexylmercaptan größere Mengen anreichterte.

Silbersulfid zeigte insgesamt ein selektiveres Anreicherungsvermögen als Tenax. Es ist aber auch in der Lage, verschiedene Alkohole und Ether zu adsorbieren.

6.3.5 Reproduzierbarkeit

Um den Zufallsfehler der direkten Anreicherung von Schwefelverbindungen an Ag_2S und die anschließende Bestimmung durch GC-MS zu berechnen, wurde die relative Standardabweichung einer bestimmten Anzahl ($n = 5$) Meßergebnisse unter Anwendung gleicher Bedingungen bei einer Konzentrationen jeder Schwefelverbindung in der wäßrigen Lösung von 0,1 nl/l ermittelt (Tabelle 6.5).

Die Anreicherung der Sulfide und Tetrahydrothiophen erwies sich bei der gewählten Konzentration mit Werten von 4 % bis 7 % als gut reproduzierbar. In Analogie zur SPME waren die Ergebnisse der verwendeten Mercaptane und Di-n-butylsulfid dagegen größeren Schwankungen unterworfen.

Da sich die relativen Standardabweichungen in ähnlichen Bereichen wie bei der SPME bewegen, konnten bedeutende zusätzliche Artefakte durch katalytische Reaktionen der Schwefelverbindungen am Ag_2S ausgeschlossen werden.

Als Hauptgrund für die schlechte Reproduzierbarkeit der Meßwerte wird die allgemeine Adsorbierbarkeit insbesondere der Mercaptane gesehen, welche bei Kontakt mit Apparaturbestandteilen zur Wirkung kommt und vermutlich zusätzlich beim Membrandurchgang durch das Silikon auftritt.

Tab. 6.5: relative Standardabweichungen des Verfahrens (ME/TD- Ag_2S /GC/MS)

Verbindung	RSD [%]	Verbindung	RSD [%]
n-Heptylmercaptan	39	Di-n-butylsulfid	18
n-Hexylmercaptan	17	Di-n-propylsulfid	4
n-Butylmercaptan	14	Diethylsulfid	5
n-Propylmercaptan	20	Dimethylsulfid	7
Tetrahydrothiophen	5	Dimetyldisulfid	6

In der Literatur wird von der Beeinträchtigung der Anreicherungsfähigkeit einiger Sorbentien durch Wasserdampf berichtet [82, 84, 192]. Der Wassergehalt im System wurde durch Verwendung der hydrophoben Membran bei der Extraktion gering gehalten. Dessen Einfluß auf die Adsorption an Ag_2S wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

6.3.6 Kalibration

Um das Verfahren für die quantitative Bestimmung leicht flüchtiger Schwefelverbindungen etablieren zu können, sind insbesondere in Bezug auf die Mercaptane weitere Optimierungen vorzunehmen.

Innerhalb dieser Arbeit waren keine weiteren Untersuchungen hinsichtlich einer Verbesserung von Reproduzierbarkeiten und der Erweiterung des linearen Bereiches möglich. Um die Arbeiten abzuschließen, wurden im Sinne eines Zwischenergebnisses die Kalibrierparameter für den in Kapitel 6.3.3 ermittelten Linearbereich unter den optimierten Bedingungen bestimmt.

Die Kalibrierung erfolgte im Bereich zwischen 0,005 – 5 nl/l anhand von 7 Kalibrierniveaus (SIM). Nachweisgrenzen und relative Verfahrensstandardabweichungen wurden ebenfalls nach DIN 32 645 berechnet (Tabelle 6.6). Weitere Daten der Kalibrierung sind in Anhang II zusammengestellt.

Für die Nachweisgrenzen der Sulfide und Tetrahydrothiophen wurden Werte zwischen 0,009 $\mu\text{g/l}$ und 0,1 $\mu\text{g/l}$ berechnet. Gegenüber den in Kapitel 5.2.1.3 vorgestellten SPME-Untersuchungen konnten damit um mindestens eine Größenordnung bessere

Nachweisgrenzen erreicht werden. Dabei wurden vergleichbare relative Verfahrensstandardabweichungen und eine größere Selektivität erzielt.

Trotz der bereits beschriebenen starken Meßwertschwankungen wurden im Vergleich zur SPME für die Mercaptane niedrigere Nachweisgrenzen ermittelt.

Tab. 6.6: Kalibrierparameter des Verfahrens (ME/TD-Ag₂S/GC/MS) zur Bestimmung leicht- bis mittelflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanz	LOD [µg/l]	RVSD [%]	Korrelations- koeffizient	Meßbereich [µg/l]
Tetrahydrothiophen	0,009	1,5	0,9999	0,027–1,0
n-Heptylmercaptan	0,7	4,3	0,9995	2,1–8,4
n-Hexylmercaptan	1,6	5,5	0,9992	4,8–8,4
n-Butylmercaptan	2,4	8,2	0,9982	7,2–8,4
n-Propylmercaptan	1,0	3,6	0,9997	3,0–8,4
Di-n-butylsulfid	0,075	1,9	0,9999	0,225–4,2
Di-n-propylsulfid	0,01	1,7	0,9999	0,03–0,9
Diethylsulfid	0,015	2,4	0,9994	0,045–0,8
Dimethylsulfid	0,1	5,7	0,9995	0,3–0,9
Dimethyldisulfid	0,07	3,9	0,9998	0,21–1,1

Ein weiterer Parameter zum Vergleich verschiedener Verfahren ist die Steigung *b* der Kalibriergeraden. Die Steigung ermöglicht bei linearen Lösungsansätzen Aussagen über die Empfindlichkeit, da der Signalzuwachs (*y*) bei gleicher Änderung der Eingangsgröße (*x*) verglichen wird. Da sowohl die SPME als auch die Anreicherung an Ag₂S nachfolgend mit GC/MS analysiert wurden, ist dieser Vergleich möglich.

Wie die Werte in Tabelle 6.7 zeigen, wurden bei allen untersuchten Substanzen für das Thermodesorptionsverfahren höhere Steigungen berechnet. Das Verfahren liefert bei gleicher Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Meßpunkten deutlichere Signalgrößenunterschiede und kann daher empfindlicher als die SPME an Carboxen eingeschätzt werden.

In der Literatur wurde von der Anreicherung einiger leichtflüchtiger Schwefelverbindungen aus wäßrigen Lösungen noch bei Konzentrationen von 0,2 – 1 ng/l berichtet [81]. Die Autoren wiesen die Verbindungen nach Anreicherung bei einer Temperatur von –196 °C an einer Glasbettpackung mit GC/FPD nach. Bei den während der Anreicherung verwendeten Temperaturen wird das Adsorptionsgleichgewicht durch Unterdrückung der Desorption stark verschoben, wobei alle Substanzen kondensieren, deren Siedepunkt oberhalb der Arbeitstemperatur liegt. Der von den Autoren genutzte Anreicherungsschritt ist daher wesentlich unselektiver als die Anreicherung an Ag₂S.

Tab. 6.7: Vergleich der Empfindlichkeit (b) des Verfahrens (ME/TD-Ag₂S/GC/MS) mit SPME-Carboxen/GC/MS

Substanz	Empfindlichkeit	
	Steigung b der Kalibriergeraden ($y = bx + a$)	
	SPME (Carboxen)/GC/MS	ME/TD-Ag ₂ S/GC/MS
Tetrahydrothiophen	245 400	714 158
n-Heptylmercaptan	314	109 520
n-Hexylmercaptan	4 093	174 842
n-Butylmercaptan	28 886	123 318
n-Propylmercaptan	6 118	142 402
Di-n-butylsulfid	26 092	615 712
Di-n-propylsulfid	78 721	1 214 405
Diethylsulfid	153 105	505 322
Dimethylsulfid	28 138	611 017
Dimethyldisulfid	396 173	1 292 595

Niedrigere Nachweisgrenzen könnten neben verlängerten Extraktionszeiten durch Kühlung während der Anreicherung erzielt werden, da Adsorptionsprozesse exotherm verlaufen. Tangerman [99] und Shooter [100] untersuchten diesen Effekt für Tenax und erreichten deutlich höhere Durchbruchvolumen als bei Raumtemperatur.

Daneben wirken sich auch alle Maßnahmen, die der Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dienen sollen, positiv auf die Nachweisgrenzen aus (siehe Kapitel 4.5).

In diesem Zusammenhang sind die Senkung der Temperaturen im Thermodesorptionsgerät bei Desorption, Transfer und Zwischenfokussierung und der Einfluß des pH-Wertes der Ausgangslösung zu untersuchen.

Verluste adsorptiv besonders aktiver Substanzen wie der Mercaptane lassen sich durch den Einsatz einer inerten Trennsäule minimieren.

Zusätzlich wäre der Einfluß der Luftfeuchte auf die Adsorption zu prüfen und die Änderung der Stabilitäts- und Adsorptionseigenschaften bei einer großen Anzahl sich wiederholender Anwendungen festzustellen. Sollte sich der Einfluß der Luftfeuchte auf die Adsorption als unerheblich erweisen, so ergäbe sich außerdem die Möglichkeit der Anreicherung aus der Gasphase ohne Membranextraktionsschritt. Dies würde zu erhöhten Wiederfindungsraten führen und damit auch die Nachweisgrenzen weiter verbessern.

6.3.7 Analyse des Bitterfelder Grundwassers durch Anreicherung an Ag₂S

Ziel der **semiquantitativen Bestimmung der Schwefelverbindungen** anhand des Bitterfelder Grundwassers war der direkte Vergleich der Anreicherung organischer Verbindungen an Tenax und Ag₂S. Im Vordergrund des Interesses stand dabei, ob durch die

selektive Anreicherung an Ag₂S der Nachweis weiterer Schwefelverbindungen in der Probe möglich wird.

Das Grundwasser wurde dazu mit destilliertem Wasser verdünnt, 100 ml dieser Lösung extrahiert und an Tenax bzw. an Ag₂S angereichert.

Um Aussagen über die Selektivität zu gewinnen, wurden zunächst die identifizierten Verbindungen qualitativ verglichen. Außerdem erfolgte im Sinne einer halbquantitativen Auswertung die Bestimmung des Anteils der Schwefelverbindungen an der Gesamtmenge der detektierten Substanzen. Zu diesem Zweck wurde der Peakflächenanteil der einzelnen nachgewiesenen Schwefelverbindungen prozentual zur Gesamtpeakfläche berechnet.

Tab. 6.8: im Bitterfelder Grundwasser Unter Verwendung von Tenax bzw. Ag₂S (ME/TD/GC/MS) nachgewiesene Verbindungen, Peakflächenanteil prozentual zur Gesamtpeakfläche

R _t [min]	Verbindung	Tenax	Ag ₂ S	
		Verdünnung		
		1:100	1:100	1:10
		Prozentualer Peakflächenanteil [%]		
3,60	Dimethylsulfid	0,41	4,04	12,14
3,86	CS ₂	0,43	2,03	3,03
5,32	Ethylmethylsulfid	–	0,09	0,30
7,52	Thioessigsäure–S–methylester	–	0,04	0,08
8,70	Dimethyldisulfid	3,22	10,42	12,86
9,42	Mercaptoessigsäuremethylester	–	–	0,02
10,73	Methylethyldisulfid	0,01	0,05	0,10
12,02	2,4–Dithiapentan	–	0,08	0,38
13,76	Dimethyltrisulfid	2,44	–	0,08
14,12	1,3–Dithiolan	–	–	0,02
14,27	O,O,O–Trimethylthiophosphat	0,53	0,19	0,69
16,02	Methylthiobenzol	–	–	0,04
16,99	Methyl–(methylthio)–methylsulfid	0,04	–	–
17,92	O,O,S–Trimethyldithiophosphat	0,19	0,03	0,29
18,96	Tetrachlorthiophen	–	–	0,01

Durch Anreicherung an Tenax bzw. Ag₂S konnten die in Tabelle 6.8 aufgeführten Substanzen identifiziert werden. Ein Vergleich der Daten in Tabelle 6.8 zeigt, daß die Gegenwart einer Reihe von Schwefelorganika, die durch Anreicherungsexperimente an Tenax nicht erfaßt wurden, bei Einsatz von Ag₂S als Sorbens im Bitterfelder Grundwasser nachgewiesen werden

konnten. Es handelt sich dabei um 2,4-Dithiapentan, Ethylmethylsulfid und Thioessigsäure-S-methylester.

Bedingt durch die Tatsache, daß an Ag₂S eine Vielzahl organischer Matrixkomponenten des Bitterfelder Grundwassers nicht adsorbiert werden, ist die Gefahr der Überladung des Detektors wesentlich geringer als an Tenax. Deshalb wurde überprüft, ob die Anreicherung auch aus wesentlich geringerer Verdünnung der Probe möglich ist. Diese Annahme konnte bestätigt werden. Auch bei einer Verdünnung des Grundwassers von 1:10 war die Analyse der desorbierten Verbindungen durch GC-MS noch realisierbar. Das Arbeiten mit höheren Konzentrationen erlaubte somit bei sonst gleichen Bedingungen die zusätzliche Identifikation von Tetrachlorthiophen, Methylthiobenzol, 1,3-Dithiolan und Mercaptoessigsäure-methylester.

Methyl-(methylthio)-methylsulfid konnte nur unter Verwendung von Tenax bestimmt werden.

Die Versuche zeigen, daß an Ag₂S für leichtflüchtige Schwefelverbindungen gegenüber anderen Substanzen eine Aufkonzentrierung erfolgen kann. Dies wird durch die weitere Steigerung der Peakflächenanteile der Schwefelverbindungen deutlich.

Auf Grund der hohen Konzentrationen organischer Schwefelverbindungen in den extrahierten Lösungen können auch in diesem Fall Verdrängungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Um abzusichern, daß es sich bei den nachgewiesenen Verbindungen nicht um Reaktionsprodukte katalytischer Reaktionen an Silbersulfid handelt, wurde ihre Anwesenheit anhand von Anreicherungen durch SPME und SPE überprüft.

Wie oben diskutiert, konnte in der Grundwasserprobe eine Vielzahl von Schwefelverbindungen nachgewiesen werden. Auf Grundlage der Daten der Kalibration (siehe Kapitel 6.3.6) war die **quantitative Bestimmung** jedoch von nur zwei dieser Verbindungen möglich.

Für die Quantifizierung war die starke Verdünnung (1:1000 mit destilliertem Wasser) der Probe notwendig, um im linearen Bereich der Anreicherung (siehe Kapitel 6.3.3) arbeiten zu können.

In der Grundwasserprobe wurden Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid mit folgenden Gehalten bestimmt:

Dimethylsulfid: 4,18 mg/l (± 0,26 mg/l)

Dimethyldisulfid: 5,46 mg/l (± 0,43 mg/l)

Durch Extraktion mittels SPME wurde die Konzentration von Dimethyldisulfid mit 1,92 mg/l (± 0,22 mg/l) berechnet.

Als Ursache für die Abweichungen zwischen den beiden Anreicherungsverfahren werden für beide Methoden Verdrängungseffekte durch die verschiedenen Komponenten der stark belasteten Probe angenommen, wie sie bei der Anreicherung der Testsubstanzen aus destilliertem Wasser während der Kalibrierung nicht auftreten. Die dadurch entstehenden Fehler werden möglicherweise durch die Anreicherung aus verschiedenen Verdünnungen der Probe (SPME/GC/MS 1:10, ME/TD-Ag₂S/GC/MS 1:1000) verstärkt.

Die Genauigkeit der Quantifizierung könnte daher, insbesondere im Fall hoch kontaminierter Proben, möglicherweise durch Verwendung des Standardadditionsverfahrens verbessert werden.

6.4 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß die Anreicherung leichtflüchtiger organischer Schwefelverbindungen an Metallverbindungen möglich ist. Dabei erwies sich Silbersulfid als besonders geeignet leichtflüchtige Schwefelorganika selektiv zu adsorbieren.

Es gelang die Anreicherung der Vertreter verschiedener Verbindungsklassen von Schwefelverbindungen. Zu diesen gehören Sulfide, Disulfide, Mercaptane, Thioessigsäureester, methylierte Thiophosphate und ringförmige Schwefelkohlenstoffverbindungen.

Im Vergleich mit Tenax zeigte Ag₂S speziell gegenüber Vertretern halogener Kohlenwasserstoffe ein geringeres Adsorptionsvermögen. Da das Sorbens außerdem kein n-Hexan anreichert und in den Vorversuchen (Kapitel 6.2) eine deutlich verminderte Adsorption von Toluol und Benzol aufwies, besteht die Möglichkeit, mittels Ag₂S organische Schwefelverbindungen nicht nur in wäßrigen Proben sondern auch in diesen Lösungsmitteln mit der entwickelten Analysenmethode zu bestimmen.

Auf Grund des selektiven Anreicherungsverhaltens von Silbersulfid wird die Gesamtmenge der adsorbierten Verbindungen vermindert und daher bezüglich der Matrix das Arbeiten in breiteren Konzentrationsbereichen ermöglicht.

Für die Kopplung der adsorptiven Anreicherung an Ag₂S mit Membranextraktion, Thermodesorption und GC/MS konnten nach Optimierung der Extraktionsbedingungen für einige Sulfide, Disulfide und Tetrahydrothiophen bei relativen Verfahrensstandardabweichungen unter 6 % und guter Reproduzierbarkeit Nachweisgrenzen zwischen 9 ng/l und 100 ng/l ermittelt werden.

Insbesondere bei der Anreicherung von Mercaptanen traten im Konzentrationsbereich unterhalb von 0,08 µg/l Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf. Um

Silbersulfid als Anreicherungsmaterial etablieren zu können, muß die Anreicherungstechnik weiter optimiert werden. In diesem Zusammenhang sind die Senkung der Temperaturen für Desorption, Transfer und Zwischenfokussierung und der Einfluß des pH-Wertes der Ausgangslösung zu untersuchen sowie eine inerte Phase als Trennsäule zu verwenden. Daneben ist der Einfluß der Luftfeuchte auf die Adsorption zu prüfen und die Änderung der Stabilitäts- und Adsorptionseigenschaften bei einer großen Anzahl sich wiederholender Anwendungen zu bestimmen.

Die Anreicherung an Ag_2S ist Konkurrenzreaktionen unterworfen. Auf diese Tatsache wiesen die Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption hin (Kapitel 6.3.2). Auch die semiquantitative Bestimmung der VSC in einer Grundwasserprobe zeigte (Kapitel 6.3.7.1), daß Schwefelverbindungen in der Lage sind, weniger stark adsorbierende Substanzen von diesem Adsorbens zu verdrängen bzw. aktive Zentren am Ag_2S zu blockieren.

Daraus resultierende Differenzen bei der Quantifizierung von Inhaltsstoffen hoch kontaminierter Proben gegenüber anderen Anreicherungsverfahren (Kapitel 6.3.7.2) könnten möglicherweise durch Anwendung des Standardadditionsverfahrens vermieden werden.

Auf Grund der Leistungsfähigkeit des entwickelten Verfahrens konnte die Verwendung von Ag_2S für die Kopplung von adsorptiver Anreicherung und Thermodesorption leicht flüchtiger Schwefelverbindungen zum Patent [amtliches Aktenzeichen 100 48 645.2] angemeldet werden.

Ein Nachteil der Methode besteht in der kostspieligen apparativen Ausstattung. Um die selektive Anreicherung an Ag_2S auch ohne Thermodesorptionsschritt ermöglichen zu können, sollte die Desorption durch Elution mit Verbindungen getestet werden, welche die organischen Schwefelverbindungen auf Grund stärkerer Bindungen vom Silbersulfid verdrängen. Denkbar wäre dafür der Einsatz von CS_2 .

7 Anreicherung von Schwefelverbindungen durch Festphasenextraktion

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, sind organische schwefelhaltige Substanzen in der Lage, an Metallen und deren Verbindungen in Form koordinativer Bindungen zu adsorbieren [160]. Da solche Komplexbildungsreaktionen eine hohe Selektivität besitzen, wurde versucht, neben den bereits beschriebenen Analysenverfahren, die Metallverbindungen auch für die selektive Anreicherung mittel- bis schwerflüchtiger Schwefelverbindungen als SPE-Materialien einzusetzen.

In Hinsicht auf die Erarbeitung dieser Technik sollte getestet werden:

- welche Metallbeladungen sich zur Anreicherung organischer Schwefelverbindungen eignen,
- wie vollständig die Anreicherung erfolgt,
- unter welchen Bedingungen die Rückgewinnung vom Sorbens möglich ist und
- welche Selektivität dabei erreicht werden kann.

Auf Grundlage dieser Untersuchungen wird mit einer geeigneten Metall/Elutionsmittel-Kombination schließlich die quantitative Charakterisierung dieser Methode anhand einer Kalibrierung und der Prüfung auf Reproduzierbarkeit vorgestellt.

7.1 Auswahl des Sorbens

Als Festphasenmaterial erschien die Verwendung von Metallen, Metallverbindungen und metallbeladenen Ionenaustauschmaterialien möglich. Ausgewählt wurden metallbeladene Kationenaustauschermaterialien. Gegenüber reinen Metallen oder Metallverbindungen weisen diese entscheidende Vorzüge wie eine große Oberfläche, die vollständige Benetzbarkeit und eine unkomplizierte Herstellung bei reproduzierbarer aktiver Oberfläche auf.

Als Austauschermaterial wurde ein vernetztes Copolymer (Divinylbenzol/N-vinylpyrrolidon) mit Sulfonsäuregruppen verwendet.

7.2 Auswahl der Metallbeladung

Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Festphase und Analyt und damit die Retention ist von der Art der Metallbeladungen des Austauschermaterials abhängig. Deren Auswahl erfolgte daher in erster Linie unter dem Aspekt organische Schwefelverbindungen möglichst vollständig zurückzuhalten.

Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Auswahl der Metallionen war deren Bindungsstärke gegenüber den Sulfongruppen der Kationenaustauscher, um Austauschprozesse der zur

Modifizierung verwendeten Metallionen gegen andere möglicherweise in Proben enthaltenen Kationen zu verhindern.

In der Literatur wird im allgemeinen die Wechselwirkung von Mercaptanen mit Schwermetallen und deren Verbindungen als sehr stark beschrieben [160]. Als Metallbeladung für Kationenaustauschermaterialien wurde von der Verwendung von Hg^{2+} [158-159, 162, 193-194], Ag^+ [161, 162, 193, 196-197], Cu^{2+} [161, 162, 193, 196], Cd^{2+} [162, 193], Pb^{2+} [162] und Zn^{2+} [193] berichtet.

Dabei bildeten OSV zu Quecksilberbeladungen (Hg^{2+}) sehr starke Wechselwirkungen aus und konnten teilweise nicht oder nur schwer aus den Adukten zurückgewonnen werden [158, 159]. Cu^{2+} -Beladungen zeigten gegenüber Dialkylsulfiden starke Adsorption [196] und gute Wiederfindungsraten. Bei Untersuchungen der Mobilität von Alkylphenylsulfiden an imprägnierten DC-Platten (Hg^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+}) und in verschiedenen Lösungsmitteln traten unter Verwendung von Ag^+ die stärksten Bindungen auf [162].

Von den oben genannten Metallionen wurde aus toxikologischen Gesichtspunkten auf Quecksilber verzichtet. Auf Grund der beschriebenen starken Wechselwirkungen erfolgte die Auswahl von Cu^{2+} und Ag^+ .

Die Bindungsstärke von Sulfonsäuregruppen gegenüber verschiedenen Kationen wird von van Horne [147] in der folgenden Reihenfolge abgestuft: $\text{Ba}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{H}^+$. Auf Grund der als relativ stark klassifizierten Bindung wurden Pb^{2+} und Sn^{2+} als Metallbeladung ausgewählt.

Die Beladung des Kationenaustauschermaterials erfolgte für die Versuche mit den verschiedenen Metallionen (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} und Ag^+), wie in Abschnitt 4.4 beschrieben. Das Retentionsverhalten der Schwefelverbindungen an den gebildeten Metallsulfonaten kann nur schwer direkt untersucht werden. Der Gehalt der OSV wurde aber indirekt mittels SPME/GC/PFPD (vg. Kap. 4.4.1) bestimmt, indem der Vergleich der Konzentrationen der zu extrahierenden Lösung vor und nach Durchlaufen der Kartuschen erfolgte. Die zu extrahierende Lösung wurde dazu mit 45 nl jeder Schwefelverbindung aus Mischung 1D dotiert.

Tab. 7.1: Anteil der nach SPE im Eluat verbleibenden Schwefelverbindungen

Beladung	Konzentration [%]			
	O,O,O-TMTP	TA	O,O,S-TMDTP	DPhenS
Sn^{2+}	0,39	0,08	0,02	0,07
Pb^{2+}	0,32	0,02	0,01	0,07
Cu^{2+}	0,23	0,04	0,01	0,06
Ag^+	0,36	0,03	0,01	0,05

Die Ergebnisse zeigen, daß die in der Lösung enthaltenen OSV fast vollständig zurückgehalten wurden. Nur die in Tabelle 7.1 angegebenen relativen Konzentrationen der Verbindungen konnten in den Eluaten nachgewiesen werden. Die ermittelte Menge der einzelnen Schwefelverbindungen lag in allen Fällen unter 0,4 % der Ausgangskonzentration. Die Anreicherung wurde daher für die verwendeten Metallionen als zufriedenstellend betrachtet.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Retention von der aufgegebenen Analytkonzentration im Sinne eines Durchbruchprofils erfolgten nicht. Um Überladungen zu vermeiden, wurden daher bei allen folgenden Experimenten die zu extrahierenden Lösungen mit weniger als 45 nl jeder Schwefelverbindung dotiert.

7.3 Elution

Nachdem die Retention der Analyte sich als fast vollständig erwies, zielten weitere Untersuchungen darauf ab, die Schwefelverbindungen wieder vom Adsorbens zurückzugewinnen. Dabei wurde die Freisetzung der Analyte durch Eluenten angestrebt, die eine direkte Injektion des Extraktes in das analytische System ohne weiteren Aufarbeitungsschritt ermöglichen.

Um die organischen Schwefelverbindungen wieder vom Kationenaustauschermaterial zu eluieren, könnten sowohl die Bindungen zwischen Austauschermaterial und Metallion als auch zwischen Metallbeladung und Schwefelverbindung gelöst werden.

Im Fall der Wechselwirkung zwischen Austauschermaterial und Metallion wäre ein Ionenaustausch notwendig. Es wird hierbei empfohlen, das Metall durch einen Puffer hoher Ionenstärke, durch Ionen höherer Selektivität oder durch Änderung des pH-Wertes zu verdrängen [147]. Dabei würden ohne Einfügen eines Zwischenschrittes jedoch Metallionen mit ins Eluat gelangen. Bei ähnlichen Versuchen wies Andersson [155] die Desulfurierung von Verbindungen mit terminalen Thiophenringen durch die katalytische Wirkung von PdCl₂ im Injektor der GC nach. Da die Oxidation von Schwefelverbindungen beim Erhitzen auch durch Metallionen katalysiert wird, wurde die Variante, die RSO₃⁻/Metallion-Bindung zu trennen, zunächst nicht weiter verfolgt.

Die Bindung zwischen Metallbeladung und Schwefelverbindung kann dagegen durch Änderung des pH-Wertes, durch Zugabe von stärker bindenden Liganden oder Verwendung eines Lösungsmittels, welches das Komplexbildungsverhalten der Analyten am Sorbens gegenüber Wasser verändert, gelöst werden [153–155, 194, 198]. Das Lösen dieser Bindung und stand zunächst im Mittelpunkt der Untersuchungen.

7.3.1 Elution mit Lösungsmitteln

Zunächst wurde die einfachste dieser Möglichkeiten getestet und versucht, die Adsorption der organischen Schwefelverbindungen an den Metallbeladungen durch Elution mit verschiedenen Lösungsmitteln zu unterbinden. Schwefelverbindungen bilden vorrangig polare Wechselwirkungen gegenüber der Metallbeladung aus. Daher wird in der Literatur die Verwendung polarer Elutionsmittel empfohlen, um diese Bindungen zu lösen [147].

Elutionsversuche erfolgten mit Toluol, Acetonitril, Chloroform und Dichlormethan. Auf Grund ihrer Fähigkeit, über die Halogenatome ebenfalls Komplexe mit den Metallbeladungen zu bilden, wurde von den halogenierten Lösungsmitteln gegenüber Toluol eine höhere Elutionskraft erwartet. Gleiches galt für die Auswahl des Acetonitrils bezüglich der Bindungseigenschaften des Stickstoffs an der Metallbeladung.

Methanol und Aceton als polarere Lösungsmittel wurden nicht eingesetzt, da mit diesen Lösungsmitteln Quenching-Effekte bei der Detektion durch den PFPD auftraten.

Als Testsubstanzen kamen zusätzlich zu den in Kapitel 7.2 verwendeten Analyten *n*-Heptylmercaptan und Di-*n*-butylsulfid als aliphatische Verbindungen zum Einsatz. Auch Thiophenol wurde in die Untersuchungen einbezogen.

Für die Versuche wurden 5 nl jeder Verbindung der Mischung 1B in 10 ml destilliertem Wasser auf die beladenen Kartuschen gegeben und anschließend eluiert (Versuchsbedingungen vgl. Kap. 4.4.2). Die Menge der Schwefelverbindungen in den Eluaten wurde durch GC/PFPD ermittelt. Dazu erfolgte in jedem Lösungsmittel eine separate Kalibrierung für die OSV.

Zur Berechnung der Wiederfindungsraten wurden außerdem 5 nl jeder Verbindung in 10 µl der entsprechenden Lösungsmittel durch direkte Injektion am GC/PFPD analysiert.

Um die Stärke der einzelnen Elutionsmittel gegenüber der Gesamtheit der Testsubstanzen vergleichen zu können, wurde in Abhängigkeit von Beladung und Elutionsmittel jeweils der Durchschnitt aller Wiederfindungsraten gebildet (Tab. 7.2).

Tab. 7.2: Durchschnittliche Wiederfindungsraten aller Testsubstanzen in Abhängigkeit von Beladung und Elutionsmittel

Elutionsmittel/ Beladung	Durchschnittliche Wiederfindungsraten [%]				
	Sn ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Summe
ACN	94	-	66	92	252
Toluol	71	67	36	73	247
CHCl ₃	87	69	15	84	255
CH ₂ Cl ₂	64	53	7	60	184

Entsprechend dieser Klassifizierung lieferte Acetonitril an allen Beladungen die höchsten Wiederfindungsraten. Diese zeigten von den verwendeten Lösungsmitteln jedoch die schlechteste Reproduzierbarkeit. Die Ergebnisse von Acetonitril an $-(\text{SO}_3)_2\text{Cu}$ wurden auf Grund extrem hoher Standardabweichungen nicht zur Berechnung herangezogen.

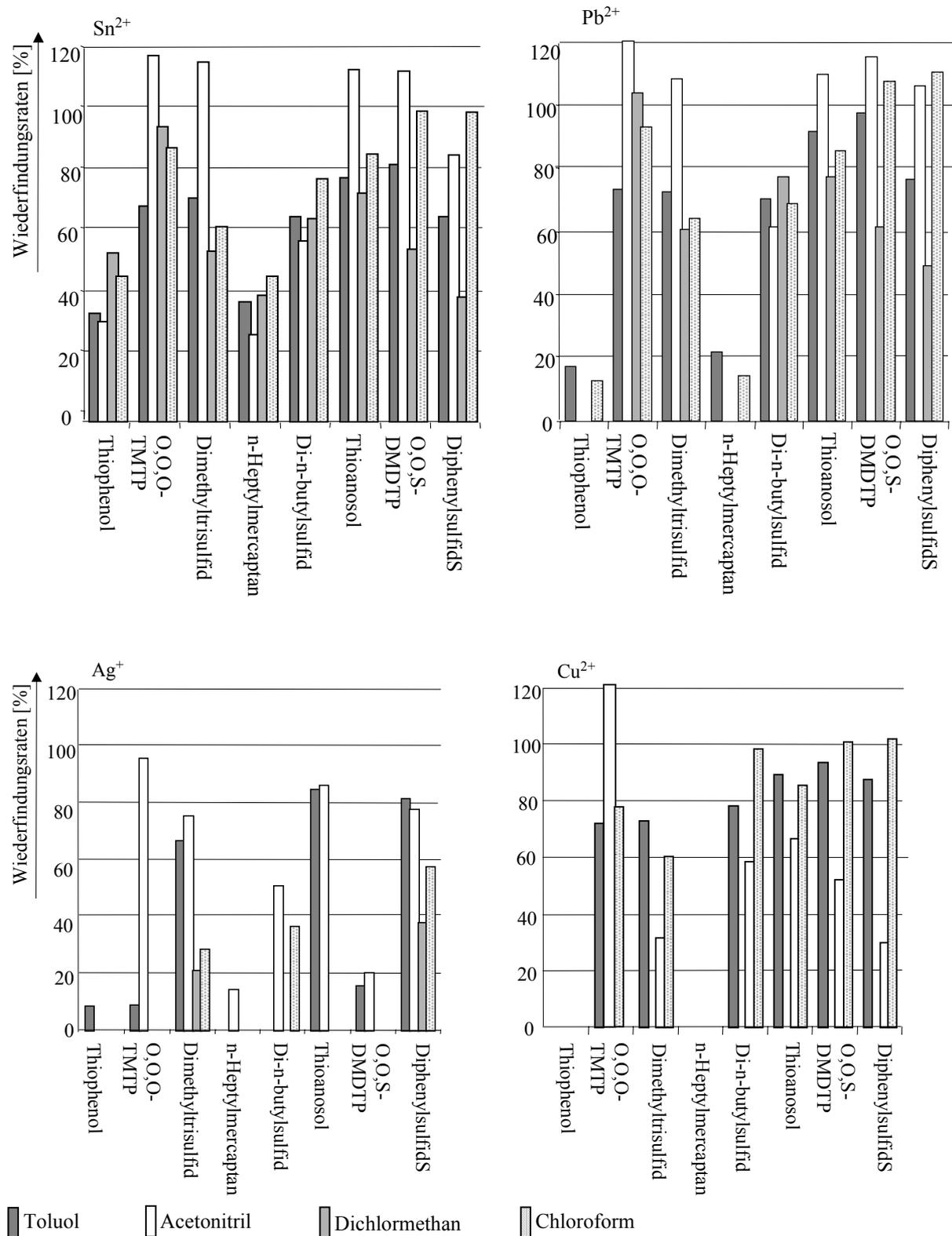


Abb. 7.1: Wiederfindungsraten [%] nach Elution mit reinen Lösungsmitteln

Beim Einsatz der anderen Eluenten differierten die Werte in Abhängigkeit der Metallbeladung. Eine verbesserte Elution durch halogenierte Lösungsmittel konnte nicht nachgewiesen werden. Toluol und Chloroform zeigten ähnlich hohe Wiederfindungsraten, wobei Dichlormethan deutlich schwächer eluierte.

Die berechneten prozentualen Wiederfindungsraten der einzelnen organischen Schwefelverbindungen in Abhängigkeit von Metallbeladung und Elutionsmittel sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

Von den verschiedenen metallischen Beladungen bildete das Adsorbens in Form von $-(SO_3)_2Sn$ die schwächsten Komplexe mit den Schwefelverbindungen aus. Alle Testsubstanzen wurden eluiert und im Umfang von 31–118 % zurückgewonnen.

Stärke Wechselwirkungen mit den Schwefelorganika zeigten $-(SO_3)_2Pb$, $-(SO_3)Ag$ und $-(SO_3)_2Cu$. Besonders von letzteren Adsorbentien wurden die Verbindungen in deutlich geringerem Umfang eluiert. Einige der Substanzen konnten nicht wieder zurückgewonnen werden. Die geringsten Wiederfindungsraten wurden dabei für Thiophenol und n-Heptylmercaptan erzielt.

Acetonitril erwies sich trotz guter Wiederfindungsraten unter Einsatz des PFPD auf Grund der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als ungeeignet. Dichlormethan eluierte im Rahmen der erfolgten Untersuchungen die Schwefelverbindungen am geringsten. Aus diesen Gründen wurden beide Lösungsmittel bei weiteren Versuche nicht mehr verwendet.

Die Elution mit Toluol und Chloroform ergab ähnliche Wiederfindungsraten. Beide Verbindungen erschienen daher in gleicher Weise für die Elution geeignet. Um Fehler bei der Analyse durch Verdunstung des Lösungsmittels so weit wie möglich zu minimieren, wurde Toluol auf Grund seines höheren Siedepunktes für weitere Versuche als Elutionsmittel ausgewählt.

7.3.2 Elution mit Verdrängungsreagenzien

In weiteren Untersuchungen sollte die Elutionskraft des Toluols durch Zugabe von Verdrängungsreagenzien gesteigert werden. Dabei wurden Verbindungen eingesetzt, die stärkere Wechselwirkungen zur Festphase ausbilden als die Analyte, diese vom Adsorbens verdrängen und somit die Wiederfindungsraten erhöhen.

In der Literatur wird der Einsatz von Cystein empfohlen, um Mercaptobenzimidazol von Hg(II)-8-Hydroxychinolin zu eluieren [194]. Bei der Trennung von PAH/PASH an $PdCl_2$ kam Ethylmercaptan als Elutionsmittel zum Einsatz [199]. Verwendung fanden auch Diethylamin [153–155] und Thioharnstoff [200].

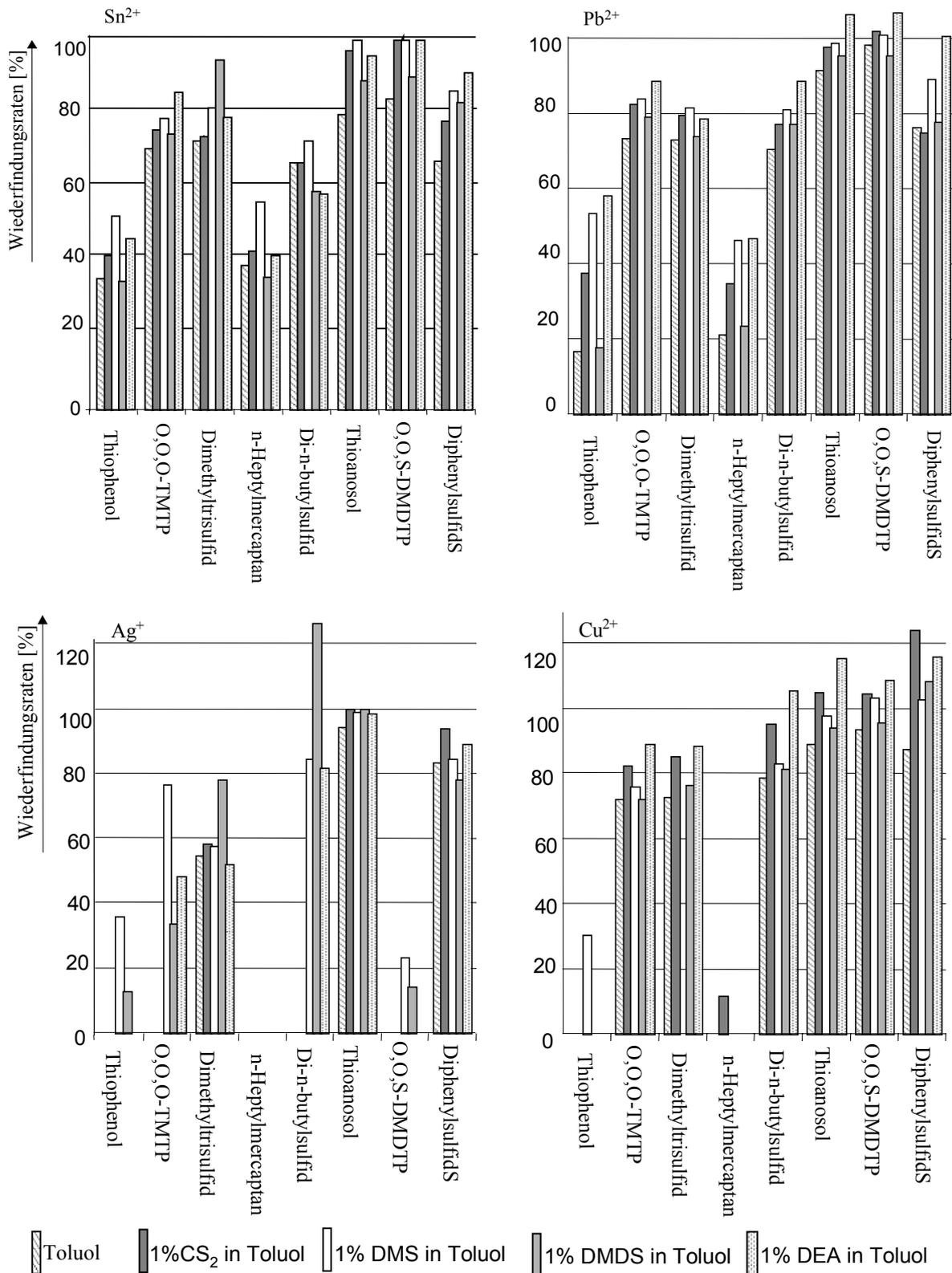


Abb. 7.2: Wiederfindungsraten [%] nach Elution mit verschiedenen Verdrängungsreagenzien

In der vorliegenden Arbeit wurden neben Diethylamin Untersuchungen mit Dimethyldisulfid, Dimethylsulfid und CS₂ durchgeführt, deren hohe Affinität zu Metallverbindungen bekannt ist. Die Auswahl erfolgte neben den enthaltenen Heteroatomen auf Grund der geringen

Molekülgröße dieser Verbindungen, um sterische Hemmungen bei der Komplexbildung zu minimieren. Für die Untersuchungen dienten 1%-ige Lösungen der Verdrängungszusätze in Toluol als Elutionsmittel.

Trotz des Einsatzes von Verdrängungsreagenzien (Abb. 7.2) war es nicht möglich, alle sorbierten Schwefelverbindungen von den mit Cu^{2+} bzw. Ag^+ modifizierten Austauschermaterialien zu eluieren. Besonders Thiophenol und n-Heptylmercaptan bildeten mit den genannten Sorbentien sehr starke Bindungen aus.

Gute Wiederfindungsraten wurden dagegen unter Verwendung von Sn^{2+} und Pb^{2+} erzielt. Von Beladungen mit diesen Metallionen wurden nicht nur alle Standards eluiert, sondern auch ähnlich hohe Werte wie mit Acetonitril an $-(\text{SO}_3)_2\text{Sn}$ erreicht.

Um die Stärke der einzelnen Elutionsmittel an den verschiedenen Metallbeladungen besser klassifizieren zu können, wurden die Wiederfindungsraten der einzelnen Testsubstanzen addiert und nach der Gesamtsumme geordnet (Tab. 7.3).

Tab. 7.3: Metall/Elutionsmittel-Kombinationen mit den höchsten Wiederfindungsraten

Metall/ Elutionsmittel	Wiederfindungsraten [%]								
	TP	O,O,O- TMTP	DMTriS	nHeptM	DButS	TA	O,O,S- TMDTP	DPhenS	Σ
$\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$	58	89	79	47	89	106	107	100	675
$\text{Sn}^{2+}/\text{ACN}$	32	121	118	28	59	115	115	87	675
$\text{Pb}^{2+}/\text{DMDS}$	53	84	81	46	81	99	101	89	634
$\text{Sn}^{2+}/\text{DMS}$	52	79	82	56	73	101	102	86	630
$\text{Cu}^{2+}/\text{CS}_2$	–	89	88	–	106	115	109	116	623
$\text{Pb}^{2+}/\text{ACN}$	–	120	108	–	61	110	115	106	621
$\text{Cu}^{2+}/\text{DMS}$	–	82	85	12	95	105	105	124	607
$\text{Sn}^{2+}/\text{DEA}$	46	86	79	42	58	96	103	91	602
$\text{Pb}^{2+}/\text{DMS}$	38	82	80	35	77	98	102	75	585
$\text{Sn}^{2+}/\text{CS}_2$	42	75	74	43	67	97	102	78	577

Die besten Ergebnisse lieferten die Metall/Elutionsmittelkombinationen $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$ -Toluol, $\text{Sn}^{2+}/\text{ACN}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMDS}$ -Toluol, $\text{Sn}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol und $\text{Sn}^{2+}/\text{DEA}$ -Toluol, da einerseits Anteile aller Verbindungen eluiert und andererseits die höchsten Wiederfindungsraten erzielt wurden.

Wie bereits erwähnt, eignet sich Acetonitril nicht als Elutionsmittel. Deshalb wurden für weitere Versuche die Metall/Elutionsmittel-Kombinationen $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$ -Toluol, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMDS}$ -Toluol, $\text{Sn}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol und $\text{Sn}^{2+}/\text{DEA}$ -Toluol ausgewählt.

Innerhalb dieser Arbeit erfolgten keine weiteren Untersuchungen zur Verbesserung der Elution. Die Suche nach geeigneten Elutionsmitteln wäre durch Wahl eines anderen Detektors (z. B. MSD) zu erleichtern, da dann auch der Einsatz polarerer Lösungsmittel wie Methanol, Acetonitril und Aceton ermöglicht werden könnte.

7.4 Untersuchungen zur Selektivität einiger Metall/Elutionsmittelkombinationen

7.4.1 Anreicherung aus einer Grundwasserprobe

Ziel der Untersuchungen war es zu ermitteln, inwieweit neben den Schwefelverbindungen auch andere zur Komplexbildung mit Metallverbindungen neigende Substanzen extrahiert werden.

Um die Selektivität von Extraktion und Elution gegenüber anderen Verbindungen zu testen, wurde das Bitterfelder Grundwasser zur Anreicherung verwendet. Wie ein SPME-Chromatogramm der gleichen Probe zeigt, enthielt es (Abb. 7.3) neben aliphatischen und aromatischen halogenierten Kohlenwasserstoffen zahlreiche Schwefelverbindungen (kursiv gekennzeichnet).

Für die SPE-Experimente wurden die Metall/Elutionsmittelkombinationen verwendet, welche alle Schwefelverbindungen des Testgemisches 1D eluieren und dabei von den in Abschnitt 7.3 getesteten Kombinationen die höchsten Wiederfindungsraten aufwiesen.

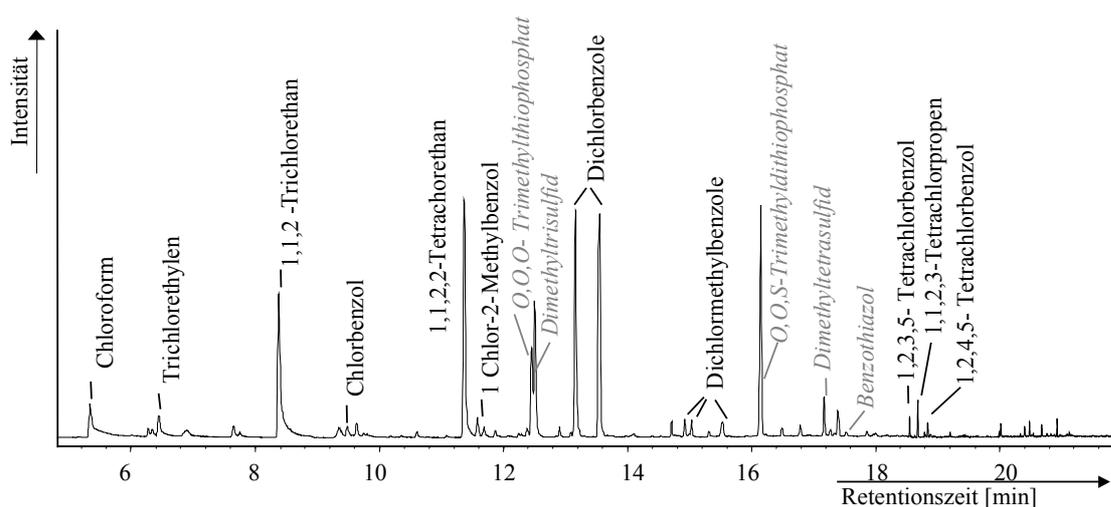


Abb. 7.3: SPME/GC/MS-Chromatogramm des Bitterfelder Grundwassers (GWM19)

Beim Vergleich der Chromatogramme, die durch Anreicherung der Probe mittels SPME (Abb. 7.3) und SPE (Abb. 7.4) erhalten wurden, zeigen sich deutliche Unterschiede.

Für die fünf verwendeten Metall/Lösungsmittelkombinationen der SPE ergaben sich ähnliche Chromatogramme. In allen Eluaten konnten Trichlorethan, Tetrachlorethan,

1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und Cyclohexanon nachgewiesen werden. Diese Verbindungen sind durch Festphasenextraktion unter den beschriebenen Bedingungen nicht von den organischen Schwefelverbindungen abzutrennen. Dagegen wurden 1-Chlor-2-methylbenzol, 1,3-Dichlor-2-methylbenzol, 1,3-Dichlor-5-methylbenzol, 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und 1,1,2,3-Tetrachlorpropen nur nach Extraktion mit SPME detektiert. Es kann daher Selektivität gegenüber einigen chlorhaltigen Verbindungen verzeichnet werden.

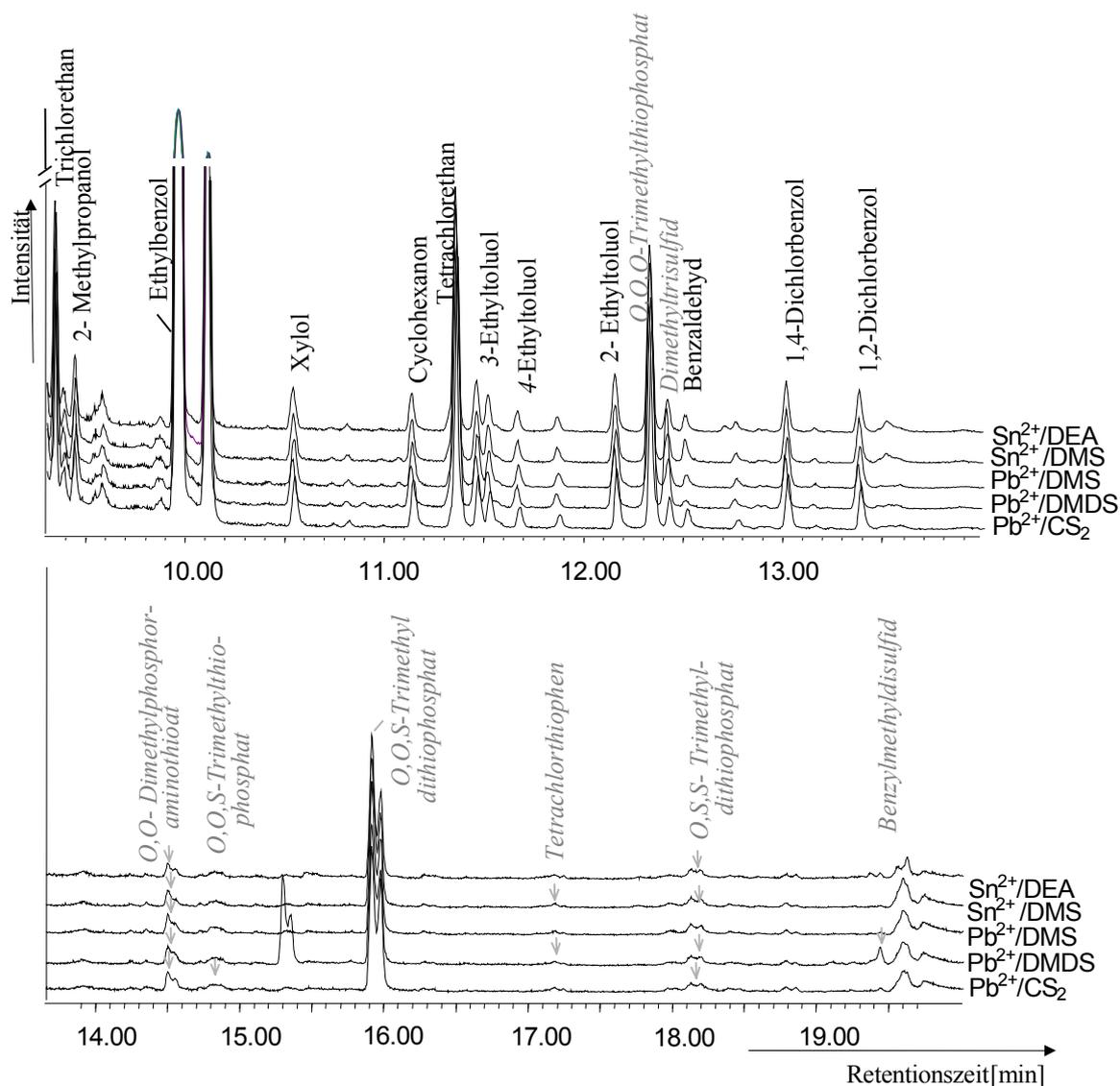


Abb. 7.4: SPE/GC/MSD-Chromatogramme des Bitterfelder Grundwassers (GWM19),
Verwendung verschiedener Metall/Lösungsmittelkombinationen

Ethylbenzol, Xylol, Benzaldehyd und die Ethyltoluole (Abb. 7.4) gelangten durch Verunreinigung der Elutionsmittel in die Eluate.

Mit allen Metall/Lösungsmittelkombinationen wurde O,O–Dimethylphosphoramidothioat (O,O–DMPAT) nachgewiesen. Weitere detektierte Schwefelverbindungen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

Tab. 7.4: Durch SPE/GC/MS analysierte OSV des Bitterfelder Grundwassers(GWM19), Verwendung verschiedener Metall/Lösungsmittelkombinationen

	Pb ²⁺ /CS ₂	Pb ²⁺ /DMDS	Pb ²⁺ /DMS	Sn ²⁺ /DMS	Sn ²⁺ /DEA
O,O,O–TMTP	x	x	x	x	x
Dimethyltrisulfid	x	x	x	x	x
O,O–DMPAT	x	x	x	x	x
O,O,S–TMTP	x	–	–	–	–
O,O,S–TMDTP	x	x	x	x	x
Tetrachlorthiophen	x	x	x	–	–
O,S,S–TMDTP	x	x	x	–	x
Benzylmethyldisulfid	–	x	–	–	–
Summe der OSV	7	7	6	4	5

Durch Verwendung von Pb²⁺/CS₂–Toluol und Pb²⁺/DMDS–Toluol wurden unter den gegebenen Bedingungen mit sieben nachgewiesenen Schwefelverbindungen die besten Ergebnisse erzielt.

Die mittels SPME aus der gleichen Probe angereicherten Verbindungen Dimethyltetrasulfid und Benzothiazol (Abb. 7.3) konnten unter den aufgeführten Bedingungen in keinem Eluat nachgewiesen werden.

7.4.2 Anreicherung nicht schwefelhaltiger nukleophiler Verbindungen

Um das Extraktionsvermögen der Metall/Lösungsmittelkombinationen gegenüber einigen nicht schwefelhaltigen nukleophilen Verbindungen quantifizieren zu können, wurde deren Anreicherung aus dotiertem destilliertem Wasser untersucht. Dazu erfolgte die Auswahl aliphatischer und aromatischer Verbindungen, die auf Grund der enthaltenen Heteroatome oder Doppelbindungen ebenfalls zur Komplexbildung neigen. Die in Tabelle 7.5 aufgeführten Verbindungen wurden dazu unter Verwendung der angegebenen Metallbeladungen und Elutionsmittel gemeinsam aus 100 ml wässriger Lösung extrahiert (Konzentration jeder Verbindung in der Lösung = 193 nl/l).

Die erhaltenen Wiederfindungsraten in Tabelle 7.5 zeigen, daß sich die ausgewählten halogenierten Verbindungen Phenanthren und Diphenylamin sehr gut an $-(SO_3)_2Pb$ sowie $-(SO_3)_2Sn$ anreichern lassen und durch die verwendeten Verdrängungsreagenzien eluiert werden können. Ein ähnliches Verhalten zeigt Phenol.

Für diese Substanzen werden damit teilweise höhere Wiederfindungsraten erreicht als für einige der organischen Schwefelverbindungen (vgl. Tab. 7.3).

Tab. 7.5: Wiederfindungsraten nukleophiler Verbindungen bei Verwendung verschiedener Metall/Elutionsmittel-Kombinationen

Substanz	Wiederfindungsraten [%]				
	Pb ²⁺ / CS ₂ -Toluol	Pb ²⁺ / DMDS-Toluol	Pb ²⁺ / DMS-Toluol	Sn ²⁺ / DMS-Toluol	Sn ²⁺ / DEA-Toluol
1,1,2,2-Tetra- chlorethan	94	88	112	83	94
1,4-Dichlor- benzol	98	92	99	106	101
Brombenzol	94	86	93	99	92
Phenol	69	64	74	70	76
Anilin	1	1	1	1	80
Di-n-butylamin	0	0	0	0	0
Diphenylamin	98	90	97	107	104
Phenanthren	99	91	94	104	101

Anilin dagegen wurde nur durch Diethylamin in größerem Umfang zurückgewonnen. In den anderen Elutionsmitteln konnte nur 1 % der Ausgangskonzentration von Anilin nachgewiesen werden. Man kann daher davon ausgehen, daß die Verbindung an $-(\text{SO}_3)_2\text{Sn}$ angereichert wird, aber DMS-Toluol nicht fähig ist, sie aus ihrem Komplex zu lösen.

Di-n-butylamin konnte in keinem der Eluate detektiert werden. Ob die Verbindung überhaupt an den Festphasen adsorbiert, wurde wie für alle anderen Substanzen aus Tabelle 7.5 nicht untersucht. Es besteht daher auch die Möglichkeit, daß die Verbindung auf Grund sehr starker Bindungen zum Adsorbens durch die verwendeten Elutionsmittel nicht eluiert wird.

Phenanthren als polyzyklischer Aromat (ohne Heteroatome) konnte durch die verwendeten Metall/Elutionsmittel-Kombinationen angereichert und eluiert werden. Es reichen demnach offensichtlich bereits konjugierte Doppelbindungen aus, um mit den Sorbentien in starke Wechselwirkung zu treten.

Die Selektivitätsuntersuchungen ergaben mit Ausnahme der Elution von Anilin durch Diethylamin keine wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Metall/Lösungsmittel-Kombinationen.

Um weitere Aufschlüsse über das Verhalten der modifizierten Sorbentien gegenüber HKW bei unterschiedlichem Halogenierungsgrad zu erhalten, wurden Untersuchungen mit verschiedenen Chloraromaten durchgeführt.

Wie die Wiederfindungsraten aus Tabelle 7.5 belegen, erfolgte die Extraktion der halogenierten Kohlenwasserstoffe für die getesteten Metall/Lösungsmittel-Kombinationen in ähnlichem Umfang. Die Anreicherung durch nur eine dieser Kombinationen erschien deshalb für eindeutige Aussagen als ausreichend. Auf Grund der erreichten hohen Wiederfindungsraten (Kap. 7.2.2) wurde die Metall/Lösungsmittelkombination $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$ für diese Versuche ausgewählt.

Die Ergebnisse zeigen (Tab. 7.6), daß die Wiederfindungsraten unter den gegebenen Bedingungen mit steigendem Chlorierungsgrad abnehmen. Es wird davon ausgegangen, daß die Bindung von Hexachlorbenzol zum Adsorbens am stärksten ausgebildet ist, da es auf Grund der sechs zur Verfügung stehenden Chloratome bei einer Komplexbildung über die meisten aktiven Zentren verfügt. In Analogie zur Anzahl der Chloratome nimmt die Möglichkeit ab, mit dem Adsorbens in Wechselwirkung zu treten. Durch die mit sinkendem Chlorierungsgrad verminderte Bindungsstärke wird außerdem die Elution erleichtert.

Tab. 7.6: Wiederfindungsraten aromatischer chlorierter Kohlenwasserstoffe (Anreicherung durch die Metall/ Lösungsmittelkombination $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$)

Substanz	Wiederfindungsraten [%]
1,2,4-Trichlorbenzol	66
1,2,3-Trichlorbenzol	67
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	59
Pentachlorbenzol	50
Hexachlorbenzol	23

Die Experimente aus Kapitel 7.4 verdeutlichen, daß neben organischen Schwefelverbindungen auch einige andere Substanzklassen unter den angewandten Bedingungen durch die verwendeten Metall/Lösungsmittel-Kombinationen angereichert werden. Die Anreicherung gegenüber Schwefelverbindungen wird daher als nicht selektiv eingeschätzt. Unter Ausnutzung der Bildung von Bindungen unterschiedlicher Stärke, wie Anilin an $\text{Sn}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol und $\text{Sn}^{2+}/\text{DEA}$ -Toluol, besteht aber die Möglichkeit einer selektiven Elution.

Wie bereits in Kapitel 7.2.2 diskutiert, wäre durch Einsatz eines anderen Detektors die Verwendung polarerer Lösungsmittel möglich. Unter der Annahme einer verbesserten Elution sind Cu^{2+} und Ag^+ als Beladung denkbar. Auf Grund der in Kapitel 7.2 erwiesenen starken Bindung der organischen Schwefelverbindungen zu diesen Sorbentien würde daraus möglicherweise eine höhere Selektivität resultieren.

Mit der vorgestellten Technik wurden einige der im Bitterfelder Grundwasser durch SPME/GC/MS nachgewiesenen halogenierten Kohlenwasserstoffe, wie die Dichlormethyl-

benzole, 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, im Gegensatz zu verschiedenen Schwefelverbindungen nicht extrahiert (vgl. Kap. 7.4.1). Da die Anreicherung von Tetrachlorbenzol aus dotiertem destilliertem Wasser gelang (vgl. Kap. 7.4.2), werden konzentrationsabhängige Konkurrenzreaktionen vermutet, welche die Schwefelverbindungen auf Grund stärkerer Bindungen in der Lage versetzen, halogenierte Kohlenwasserstoffe aus ihren Komplexen zu verdrängen.

7.5 Anreicherung organischer Schwefelverbindungen unter Verwendung der Metall/Elutionsmittel-Kombination $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$ -Toluol

Die vorgestellten Untersuchungen zeigten:

- sowohl Pb^{2+} - als auch Sn^{2+} -Ionen eignen sich als Beladung des Austauschermaterials für die Anreicherung von Schwefelorganika. Durch ihren Einsatz konnten alle Schwefelverbindungen der Mischung 1B angereichert und eluiert werden.
- Unterschiede ergaben sich bei den Wiederfindungsraten in Abhängigkeit vom Elutionsmittel.
- Unterschiede traten auch bei Anreicherung aus einer Grundwasserprobe auf. Hier konnte unter Verwendung von Pb^{2+} gegenüber Sn^{2+} eine größere Anzahl organischer Schwefelverbindungen nachgewiesen werden.
- Nach Anreicherung an dem Pb(II)-modifizierten Austauschermaterial wurden die höchsten Wiederfindungsraten durch Elution mit CS_2 in Toluol erzielt.
- Bezüglich der Selektivität zu nukleophilen, nicht schwefelhaltigen Substanzen zeigten die ausgewählten Metall/Elutionsmittel-Kombinationen $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$ -Toluol, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMDS}$ Toluol, $\text{Pb}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol und $\text{Sn}^{2+}/\text{DMS}$ -Toluol nur geringe Unterschiede. Differenzen traten unter Verwendung von $\text{Sn}^{2+}/\text{DEA}$ auf, welches sich im Vergleich zu den anderen Kombinationen als unselektiver erwies.

Auf Grund dieser Ergebnisse war die Metall/Elutionsmittel-Kombination $\text{Pb}^{2+}/\text{CS}_2$ für die Extraktion organischer Schwefelverbindungen besonders geeignet. Sie wurde daher für weitere umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich der analytischen Leistungsfähigkeit der Anreicherungstechnik ausgewählt. Zielsetzung der Versuche war es, Kalibrierfunktionen zu erstellen und auf deren Grundlage einige der schwefelhaltigen Inhaltsstoffe der Bitterfelder Grundwasserprobe zu quantifizieren sowie Aussagen zur Reproduzierbarkeit der gesamten Methodik zu erhalten.

7.5.1 Kalibration

Die Kalibration erfolgte unter Verwendung sieben verschiedener Kalibrationskonzentrationen im Bereich zwischen 1 ng/l und 50 ng/l. Diese Konzentrationsspanne wird durch den relativ engen Meßbereich des PFPD (ca. 1,5 Größenordnungen) begrenzt. Ein Arbeiten bei höheren Konzentrationen erfordert das Verdünnen der Eluate und wurde hier nicht angewendet, um Fehler zu minimieren. Die Analyse erfolgte unter den in Abschnitt 4.4.3 erläuterten Bedingungen.

Ausgewertet wurde nach DIN 32 645 (Tab. 7.7). Um den Vergleich des Verfahrens mit anderen Techniken zu ermöglichen, erfolgte die Berechnung der relativen Verfahrensstandardabweichung als relatives Präzisionsmaß der Kalibrierfunktion. Weitere Kenndaten der Kalibrierung sind in Anhang II zusammengestellt.

Tab 7.7: Kalibrierparameter der Bestimmung organischer Schwefelverbindungen (SPE–Pb²⁺, CS₂–Toluol/GC/PFPD)

Substanz	LOD [µg/l]	Korrelations- koeffizient	RVSD [%]	Meßbereich [µg/l]
Thiophenol	2,0	0,9996	1,7	6,0–32
O,O,O–Trimethylthiophosphat	0,8	0,9994	2,9	1,6–12
Dimethyltrisulfid	0,7	0,9993	3,7	2,1–11
n–Heptylmercaptan	1,5	0,9992	4,0	4,5–34
Di–n–butylsulfid	0,9	0,9993	3,7	2,7–21
Thioanisol	0,8	0,9994	3,1	2,4–21
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	0,6	0,9991	3,1	1,8–13
Diphenylsulfid	2,9	0,9994	3,5	8,7–46

Für die analysierten VOS konnten Nachweisgrenzen von 0,6 µg/l bis 2,9 µg/l bestimmt werden. Damit wurden im Vergleich zur SPME vergleichbare Größenordnungen erreicht. Bei der SPE–Technik traten jedoch größere relative Verfahrensstandardabweichungen als bei der SPME auf. Die Empfindlichkeit (Steigung b der Kalibriergeraden) beider Verfahren kann nicht miteinander verglichen werden (vgl. Anhang II), da die Analyse mit unterschiedlichen Detektoren erfolgte.

Im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen berechneten Pico und Mitarbeiter [148] mittels SPE an Styren/DVB, Elution mit Ethylacetat und GC/FPD für Benzothiazol eine Nachweisgrenze von 158 ng/l.

Weitere Werte liegen für die Bestimmung einiger strukturähnlicher Organophosphorverbindungen vor. So erreichten Aguilar, Borruil und Marce [140] nach Anreicherung an LiChrolutEN, einzelner Elution mit Hexan und Ethylacetat und massenspektrometrische

Analyse der Mischung der Eluate für Malathion Nachweisgrenzen aus Trinkwasser von 0,05 µg/l.

Bei der Festphasenextraktion von Phosphorsäureestern [137] an C18-Materialien und Elution mit Ethylacetat und Isooctan konnten Dimethoatkonzentrationen von 100 ng/l mit einem NPD schon nicht mehr detektiert werden. Die Angabe von Nachweisgrenzen erfolgte nicht.

Die Nachweisgrenzen des vorgestellten Verfahrens sind nur wenig schlechter als die aufgeführten Literaturdaten. Durch zusätzliche Schritte in der Probenvorbereitung wäre eine weitere Senkung der Nachweisgrenzen jedoch relativ einfach möglich. So ließen sich durch zusätzliches Einengen der Eluate und Anreicherung aus größeren Probenvolumina die Nachweisgrenzen ca. um zwei Zehnerpotenzen verringern.

7.5.2 Reproduzierbarkeit

Um Aussagen über die Präzision der entwickelten Methode zu erhalten, wurde der Zufallsfehler der relativen Standardabweichung ($n = 6$) bei Anwendung gleicher Bedingungen abgeschätzt. Hierzu erfolgte die Extraktion aus 100 ml wässriger Lösung. Diese enthielt 10 nl/l jeder Schwefelverbindung aus Mischung 1B.

Tab. 7.8: Relative Standardabweichungen

Substanzen	RSD [%]
Thiophenol	11
O,O,O-Trimethylthiophosphat	2
Dimethyltrisulfid	4
n-Heptylmercaptan	9
Di-n-butylsulfid	3
O,O,S-Trimethyldithiophosphat	3
Thioanisol	3
Diphenylsulfid	5

Die erhöhten RSD der Thiole werden auch hier auf die teilweise Dissoziation der Verbindungen zurückgeführt und sollten durch Ansäuern der Lösung vermieden werden können.

Alle anderen Verbindungen konnten bei relativen Standardabweichungen $\leq 5\%$ mit hoher Reproduzierbarkeit analysiert werden.

7.5.3 Quantitative Bestimmung organischer Schwefelverbindungen im Bitterfelder Grundwasser

Die Analyse der Grundwasserprobe sollte neben der Konzentrationsbestimmung ihrer Inhaltsstoffe dazu dienen, die Anwendbarkeit des erarbeiteten Verfahrens in komplexen Matrices mit anderen Verfahren vergleichen zu können.

Auf Grund des engen Meßbereiches des verwendeten Detektors und des stark differierenden Response der zu quantifizierenden Verbindungen wurde dazu aus 0,5 ml, 5 ml, 10 ml und 30 ml des unverdünnten Grundwassers angereichert. Folgende Schwefelverbindungen konnten unter Nutzung der in Abschnitt 7.4.1 erstellten Kalibration quantitativ bestimmt werden:

Dimethyltrisulfid	: 3,1 mg/l (\pm 0,05 mg/l)
O,O,O–Trimethylthiophosphat	: 5,9 mg/l (\pm 0,66 mg/l)
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	: 3,5 mg/l (\pm 0,38 mg/l).

Beim Vergleich mit der Festphasenmikroextraktion (Tab. 7.9) ergaben sich Abweichungen, welche auf Verdrängungseffekte der verschiedenen Komponenten in der stark belasteten Probe zurückgeführt werden. Diese Verdrängungseffekte beruhen auch hier auf unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen.

Tab. 7.9: Vergleich der quantifizierten organischer Schwefelverbindungen nach Extraktion durch verschiedene Anreicherungsverfahren aus einer Grundwasserprobe

Substanzen	SPE [mg/l]	SPME	
		DVB/PDM [mg/l]	Carboxen [mg/l]
Dimethyltrisulfid	3,1	1,2	3,1
O,O,O–Trimethylthiophosphat	5,9	10,8	–
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	3,5	3,5	–
Verdünnung der Probe bei der Anreicherung mit destilliertem Wasser	unverdünnt	1:100	1:10

Diese Mechanismen rufen bei gleicher Probenmatrix und gegenüber der Anreicherung aus destilliertem Wasser unterschiedliche Abweichungen hervor. Die resultierenden Differenzen können durch Extraktion aus unterschiedlicher Verdünnung der Probe noch verstärkt werden. So wird O,O,O–Trimethylthiophosphat weniger stark adsorbiert als O,O,S–Trimethyldithiophosphat, weshalb es leichter verdrängt werden kann (vgl. Kap. 7.5.6).

7.5.4 Abhängigkeit der Anreicherung von der extrahierten Analytmenge

Das Auftreten von Verdrängungsreaktionen wurde im vorangegangenen Kapitel und in Abschnitt 7.3.2 diskutiert. Die Ergebnisse zeigten, daß auch nukleophile Substanzen wie halogenierte Kohlenwasserstoffe durch die vorgestellte Methode extrahiert werden. Sie gaben Anlaß zu Überlegungen, weshalb diese Komponenten aus der untersuchten Grundwasserprobe trotzdem in geringerem Umfang angereichert wurden als durch die SPME

(Abb. 7.3. und 7.4). Die folgenden Untersuchungen zielten deshalb darauf ab, das Auftreten solcher Konkurrenzreaktionen zu überprüfen.

Dazu wurden die aus der Extraktion verschiedener Mengen der Grundwasserprobe (0,5 ml, 5 ml, 10 ml und 30 ml) in Kapitel 7.5.3 erhaltenen Eluate genutzt. Deren Analyse erfolgte zunächst mittels GC/MS auf die Anwesenheit von Schwefelverbindungen. Anhand der durch die Verbindungen hervorgerufenen Peakflächen wurde der Anteil der angereicherten OSV an der Gesamtmenge aller extrahierten Verbindungen berechnet (Tabelle 7.10).

Die qualitative Untersuchung der Eluate ergab, daß durch Extraktion nach dem vorgestellten Verfahren nicht alle Substanzen extrahiert werden konnten, deren Anreicherung die SPME ermöglicht (Tab. 7.10). So wurden Diphenylsulfid und Schwefel (S₈) nicht nachgewiesen.

Im Gegensatz dazu erfolgte die Identifizierung von O,O,O-Trimethylthiophosphat, O,O-Dimethylphosphoramidothioat, O,O,S-Trimethylthiophosphat und O,S,S-Trimethyl-dithiophosphat als weitere Inhaltstoffe der Grundwasserprobe (Tab. 7.10).

Tab. 7.10: In Abhängigkeit vom Probevolumen nachgewiesene OSV in der Grundwasserprobe GWM19 (Anteil der Peakflächen an der Gesamtpeakfläche des jeweiligen Chromatogramms)

Substanz	Probevolumen [ml]			
	0,5	5	10	30
	Peakflächenanteile [%]			
Dimethyltrisulfid	–	–	–	4,85
O,O,O-Trimethylthiophosphat	–	5,43	5,63	5,72
O,O-Dimethylphosphoramidothioat	–	0,31	0,23	–
O,O,S-Trimethylthiophosphat	–	0,13	0,14	–
CH ₃ SCH ₂ S ₂ CH ₃	–	0,11	0,07	0,19
O,O,S-Trimethyldithiophosphat	0,18	1,8	2,60	7,12
Dimethyltetrasulfid	–	0,15	0,25	1,08
Tetrachlorthiophen	–	–	–	0,13
O,S,S-Trimethyldithiophosphat	–	0,08	0,15	0,35

Der quantitative Vergleich zeigte, daß im untersuchten Konzentrationsbereich für O,O,S-Trimethyldithiophosphat, Dimethyltetrasulfid und O,S,S-Trimethyldithiophosphat gegenüber anderen Verbindungen an dem Pb(II)-modifizierten Ionenaustauscher eine Aufkonzentrierung erfolgte. Besonders deutlich wird dies im Fall des O,O,S-Trimethyldithiophosphates, dessen Beitrag zur Gesamtpeakfläche mit zunehmender Probemenge von 0,18 % auf 7,12 % steigt. O,O-Dimethylphosphoramidothioat und O,O,S-Trimethylthiophosphat wurden dagegen bei 30 ml Probevolumen nicht mehr

nachgewiesen, was auf ihre Verdrängung vom Adsorbens schließen läßt. Für die übrigen der untersuchten Verbindungen konnte keine eindeutige Tendenz im Anreicherungsverhalten beobachtet werden.

Nachgewiesen wurde damit, daß an dem getesteten Sorbens Konkurrenzreaktionen auftreten. Die Aufkonzentrierung von O,O,S-Trimethyldithiophosphat erfolgte in der analysierten Probe am deutlichsten. Offensichtlich bildet die Verbindung relativ starke Bindungen zum Sorbens aus, was auf relativ geringe Einflüsse durch Konkurrenzreaktionen mit anderen Verbindungen schließen läßt. Bei der quantitativen Bestimmung von O,O,S-Trimethyldithiophosphat durch Extraktion aus nur 0,5 ml des Grundwassers traten trotzdem relative Standardabweichungen von 11 % (n = 6) auf, was trotz der starken Bindung den Einfluß der Matrix auf das Ergebnis verdeutlicht. Um Matrixeffekte zu berücksichtigen, wird deshalb bei weiteren Kalibrierungen die Verwendung des Standardadditionsverfahrens empfohlen.

7.5.5 Abhängigkeit der Wiederfindungsraten vom Probevolumen

Neben auftretenden Konkurrenzreaktionen wurde bereits die Anreicherung aus unterschiedlichen Verdünnungen als Ursache für Abweichungen bei der Quantifizierung diskutiert. Die Adsorption des Analyten wird von seiner Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase beeinflusst und hängt von der Bindungsstärke des Analyten am Adsorbens ab. Um zu ermitteln, inwieweit die Wiederfindungsraten der Schwefelverbindungen auf Grund unterschiedlicher Bindungsstärken am Adsorbens vom Volumen der Proben abhängen, wurde die Anreicherung eines konstanten Volumens (5 nl) jeder Testsubstanz aus unterschiedlichen Verdünnungen bestimmt.

Vom Volumen relativ unbeeinflusst erwiesen sich die Adsorption von Dimethyltrisulfid, Di-n-butylsulfid, Thioanisol, O,O,S-Trimethyldithiophosphat und Diphenylsulfid (Tab. 7.11). Diese Substanzen zeigten bei allen Verdünnungen auch geringe relative Standardabweichungen. Auf Grund der hohen Wiederfindungsraten wird bei ihnen sowohl von einer vollständigen Anreicherung, als auch von kompletter Elution ausgegangen.

Mit zunehmendem Probevolumen sanken dagegen die Wiederfindungsraten für Thiophenol und O,O,O-Trimethylthiophosphat. Im Fall des O,O,O-Trimethylthiophosphat wird von der Ausbildung relativ schwacher Komplexe gegenüber der Festphase ausgegangen. Durch die geringere Konzentration des Analyten in der mobilen Phase wird das Adsorptionsgleichgewicht in Richtung Desorption verschoben. Infolgedessen erfolgt die Anreicherung geringerer Analytmengen. Die im Vergleich zum strukturanalogen

O,O,S–Trimethyldithiophosphat weniger starke Bindung gegenüber dem Adsorbens wird auf das zweite Schwefelatom in O,O,S–Trimethyldithiophosphat zurückgeführt.

Tab. 7.11: Wiederfindungsraten und RSD bei Anreicherung aus verschiedenen Volumina

Substanz	Volumen [ml]							
	100	250	500	1000	100	250	500	1000
	Wiederfindungsraten [%]				RSD (n = 4) [%]			
Thiophenol	124	109	55	32	42	18	38	49
O,O,O–Trimethylthiophosphat	99	90	76	52	4	2	3	12
Dimethyltrisulfid	113	112	105	108	6	6	3	7
n–Heptylmercaptan	58	70	61	36	29	4	10	40
Di–n–butylsulfid	101	96	86	93	4	3	5	4
Thioanisol	103	99	94	98	4	5	3	4
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	98	96	86	93	4	5	3	6
Diphenylsulfid	98	95	91	97	4	5	4	4

Mercaptane sind im Gegensatz dazu für ihre extrem starke Bindung an Schwermetallverbindungen bekannt. Im Fall des Thiophenols wird daher die verstärkte Dissoziation als Hauptursache für die mit steigendem Volumen abnehmenden Wiederfindungsraten angenommen. Als schwache Säure ($pK_a = 8,3$) [16] dissoziiert Thiophenol in Abhängigkeit von seiner Konzentration, weshalb die stärkere Verdünnung der Lösungen einen steigenden Dissoziationsgrad des Thiols mit sich bringt.

Der gleiche Grund wird für das Anreicherungsverhalten von n–Heptylmercaptan angenommen, wobei sich für diese Verbindung keine eindeutige vom Volumen abhängige Tendenz der Wiederfindungsraten zeigte. Die bei beiden Substanzen auftretenden hohen relativen Standardabweichungen werden auf Grund dessen, auf Abweichungen des pH–Wertes der ungepufferten Lösung zurückgeführt.

Um eine reproduzierbarere Extraktion der Thiole zu ermöglichen, sollte die Probe daher angesäuert werden. In diesem Zusammenhang muß aber auch die Abhängigkeit der Sorption der organischen Schwefelverbindungen vom pH–Wert untersucht werden. Die Bindung an metallbeladenen Oberflächen ist in Abhängigkeit des verwendeten Kationes stark vom pH–Wert abhängig [160], weshalb das Ansäuern der Probe zur Lockerung der Bindungen führen kann.

Die Wiederfindungsrate von O,O,O–Trimethylthiophosphat war abhängig von der Probenmenge. Von ähnlichen Tendenzen wird auch bei der Anreicherung anderer nur leicht gebundener Verbindungen ausgegangen. Quantitative Bestimmungen sollten daher bei konstantem Anreicherungs volumen erfolgen.

7.6 Zusammenfassung

Die Anreicherung organischer Schwefelverbindungen an modifizierten Kationenaustauschermaterialien wurde unter Verwendung verschiedener Sorbens/Elutionsmittelkombinationen getestet. In Hinblick auf die Wiederfindungsraten der schwefelhaltigen Modellsubstanzen eignete sich besonders die Beladung mit Pb^{2+} -Ionen und Elution durch eine 1%-ige Lösung von CS_2 in Toluol.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Technik sind zunächst auf wässrige Proben beschränkt. Für die Anreicherung einer Mischung verschiedener Sulfide, Thiophosphorsäureester und Thiole an diesem Pb(II) -modifizierten Ionenaustauschermaterial aus destilliertem Wasser konnten nach Elution mit einer 1%-igen Lösung von CS_2 in Toluol Nachweisgrenzen vom unteren Mikrogramm- bis in den oberen Nanogrammbereich bestimmt werden. Deren weitere Senkung ist durch einfache Arbeitsschritte, wie das zusätzliche Einengen der Eluate und die Anreicherung aus größeren Probenvolumina mindestens um zwei Größenordnungen möglich.

Die Wiederfindungsraten einiger Testsubstanzen sind abhängig von der Probenmatrix. Bei Quantifizierungen sollten Fehler durch das Auftreten von Konkurrenzreaktionen berücksichtigt werden, indem die Anreicherung der Proben aus gleichen Verdünnungen und bei konstanten Probemengen erfolgt. Eine Minimierung der Matrixeffekte könnte durch Anwendung des Standardadditionsverfahrens erreicht werden.

Auch Vertreter anderer nukleophiler Verbindungsklassen wie Amine und halogenierte Kohlenwasserstoffe werden durch die Methode angereichert. Trotz auftretender Konkurrenzreaktionen erfolgte die Aufkonzentrierung einiger organischer Schwefelverbindungen aus einer mit nukleophilen Substanzen stark kontaminierten Grundwasserprobe. Somit wurde der Nachweis von Substanzen ermöglicht, deren Identifizierung durch Extraktion mittels SPME nicht gelang. Andererseits konnten mit dem entwickelten Verfahren nicht alle Verbindungen nachgewiesen werden, deren Anreicherung die SPME erlaubt.

Verbesserungsmöglichkeiten für das beschriebene Verfahren bestehen u. a. durch die Verwendung stärkerer Elutionsmittel. Diese würden den Einsatz von Silber(I)- und Kupfer(II)-Ionen als Metallmodifikationen begünstigen, was auf Grund deren ausgeprägten Bindungsverhaltens gegenüber organischen Schwefelverbindungen positive Einflüsse hinsichtlich der Selektivität erwarten läßt.

Die Methode bietet trotz bestehender Entwicklungsmöglichkeiten schon jetzt eine zusätzliche, einfache und leistungsfähige Möglichkeit, unbekannte Schwefelverbindungen in wässrigen Proben zu identifizieren.

Neben der Identifizierung kann die Anreicherung schwefelhaltiger Substanzen an den modifizierten Austauschermaterialien ebenfalls zu ihrer Entfernung aus verschiedenen Extrakten dienen, um die Analyse anderer Verbindungen zu erleichtern. Außerdem ist die Nutzung in Kombination mit fraktionierter Elution zur Trennung verschiedener Verbindungsklassen denkbar.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Anreicherungsverfahren zu entwickeln, welche die selektive Extraktion von organischen Schwefelverbindungen aus stark kontaminierten wäßrigen Proben ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Möglichkeiten der selektiven Anreicherung schwefelhaltiger Substanzen erarbeitet.

Für die Anreicherung von leicht- bis mittelflüchtigen Substanzen erwies sich die Adsorption an Ag₂S aus der Gasphase als geeignet. Zur Extraktion mittel- bis schwerflüchtiger Verbindungen wurde eine Festphasenextraktionstechnik entwickelt, welche durch Modifizierung eines Kationenaustauschermaterials mit Blei(II)ionen die Anreicherung von Schwefelorganika erlaubt. Da keine normierte Methode zur Bestimmung organischer Schwefelverbindungen aus wäßrigen Proben besteht, erfolgte zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit ein Vergleich der erarbeiteten Techniken mit dem Verfahren der Festphasenmikroextraktion.

Die adsorptive **Anreicherung an Ag₂S** wurde in Kombination mit einem Membranextraktionsschritt angewendet und nachfolgend mit Thermodesorption und GC/MS gekoppelt. Wie die SPME kann sie für den Nachweis leicht- bis mittelflüchtiger Verbindungen aus flüssigen, festen und gasförmigen Proben eingesetzt werden.

Tab. 8.1: Vergleich der Kalibrierparameter von ME/TD/GC/MS und SPME/GC/MS

Substanz	ME/TD–Ag ₂ S/GC/MS			SPME-Carboxen/GC/MS		
	RVSD [%]	LOD [µg/l]	Steigung der Kalibriergeraden	RVSD [%]	LOD [µg/l]	Steigung der Kalibriergeraden
Tetrahydrothiophen	1,5	0,009	714 158	2,5	0,5	245 400
n–Heptylmercaptan	4,3	0,7	109 520	1,3	4,8	314
n–Hexylmercaptan	5,5	1,6	174 842	3,8	2,1	4 093
n–Butylmercaptan	8,2	2,4	123 318	10,0	2,8	28 886
n–Propylmercaptan	3,6	1,0	142 402	5,9	1,5	6 118
Di–n–butylsulfid	1,9	0,08	615 712	1,2	0,2	26 092
Di–n–propylsulfid	1,7	0,01	1 214 405	1,9	0,4	78 721
Diethylsulfid	2,4	0,02	505 322	1,2	0,2	153 105
Dimethylsulfid	5,6	0,1	611 017	6,5	1,7	28 138
Dimetyldisulfid	3,8	0,07	1 292 595	1,5	0,4	396 173
Dimethyltrisulfid	–	–	–	5,9	0,3	84 854

Die entwickelte Anreicherungstechnik erwies sich als selektiv gegenüber Schwefelverbindungen und erlaubt somit im Gegensatz zu anderen Verbindungsklassen eine Aufkonzentrierung dieser Substanzen. Gegenüber der Festphasenmikroextraktion ermöglicht

sie den Einsatz größerer Probenmengen, was für die adsorptive Anreicherung an Ag₂S bei vergleichbaren relativen Verfahrensstandardabweichungen in niedrigeren Nachweisgrenzen resultiert (Tab. 8.1). Diese wurden für das gesamte Verfahren (ME/TD–Ag₂S/GC/MS) mit Werten im oberen bis mittleren ng/l–Bereich berechnet. Die verwendeten Modellsubstanzen können somit unterhalb ihres Geruchsschwellwertes nachgewiesen werden (Geruchswahrnehmung z.B. für niedere Thiole im unteren ppm-Bereich).

Auch bei einem Vergleich der Steigungen der Kalibriergeraden beider Verfahren erwies sich die Adsorption an Ag₂S als empfindlicher (vgl. Tab. 8.1).

Nachteile der entwickelten Technik bilden der höhere experimentelle Aufwand und die längeren Analysenzeiten.

Das **Festphasenextraktionsverfahren** ist für die Anreicherung aus wässrigen Lösungen geeignet. Die schwefelhaltigen Substanzen adsorbieren in Form koordinativer Bindungen an dem mit Pb(II)ionen beladenen Kationenaustauscher und können mit einer 1%-igen Lösung von CS₂ in Toluol wieder von der Festphase eluiert werden.

Auch diese Methode bietet die Möglichkeit der Aufkonzentrierung organischer Schwefelverbindungen gegenüber anderen Substanzen. Durch die hohe Anreicherungskapazität der SPE-Kartuschen ist gegenüber der SPME ebenfalls eine Anwendung größerer Probenmengen und höherer Konzentrationen möglich.

Beide Verfahren zeigen vergleichbare Nachweisgrenzen (im unteren µg/l – bis oberen ng/l–Bereich) für die verwendeten Modellsubstanzen (Tab. 8.2). Geringere relative Verfahrensstandardabweichungen traten für die SPME auf.

Die Empfindlichkeiten beider Verfahren kann nicht über die Steigung der Kalibriergeraden verglichen werden, da die Kalibration unter Verwendung verschiedener Detektoren erfolgte.

Tab.8.2: Vergleich der Kalibrierparameter von SPE und SPME (DVB/PDMS)

Substanzen	SPME (DVB/PDMS)		SPE	
	RVSD [%]	LOD [µg/l]	RVSD [%]	LOD [µg/l]
n–Hexylmercaptan	1,2	2,1	–	–
n–Heptylmercaptan	0,4	0,6	4,0	1,5
Thiophenol	1,5	3,4	1,7	2,0
Di–n–butylsulfid	0,6	2,1	3,7	0,9
Dimethyltrisulfid	0,5	1,2	3,7	0,7
Thioanisol	0,6	1,3	3,1	0,9
Diphenylsulfid	0,5	1,1	3,5	2,9
O,O,O–Trimethylthiophosphat	0,5	1,3	2,9	0,8
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	0,2	0,5	3,1	0,6

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahren treten Konkurrenzreaktionen an den Anreicherungsmaterialien auf. Diese wurden u. a. bei der quantitativen Analyse einer Grundwasserprobe deutlich (Tab. 8.3).

Abweichungen zwischen den durch die einzelnen Techniken erzielten Meßwerten ergeben sich durch unterschiedliche Verdrängungseffekte der einzelnen Komponenten an den verschiedenen Adsorbentien. Ihre Stärke ist von der Matrix der Proben abhängig und wird somit auch durch Anreicherung aus unterschiedlichen Verdünnungen beeinflusst. Daher sollte bei der Quantifizierung versucht werden, diese Verdrängungseffekte durch Verwendung der Standardaddition zu minimieren.

Tab. 8.3: Konzentrationen der Inhaltsstoffe der Bitterfelder Grundwasserprobe (ermittelt unter Verwendung verschiedener Verfahren)

Substanzen	SPE/GC/PFPD [mg/l]	SPME/GC/MS		ME/TD–Ag ₂ S/ GC/MS [mg/l]
		DVB/PDMS [mg/l]	Carboxen [mg/l]	
Dimethyldisulfid	–	–	1,9	5,5
Dimethyltrisulfid	3,1	1,2	3,1	–
O,O,O–Trimethylthiophosphat	5,9	10,8	–	–
O,O,S–Trimethyldithiophosphat	3,5	3,5	–	–
Verdünnung der Probe bei der Anreicherung	unverdünnt	1:100	1:10	1:1000

Der besondere Vorteil der vorgestellten Anreicherungsverfahren besteht in ihrer Selektivität. In Kombination mit GC/MS wird im Gegensatz zur Bestimmung von Summenparametern wie DOS und AOS außerdem die Analytik von Einzelkomponenten ermöglicht. Gegenüber der selektiven Detektion können auch unbekannte Verbindungen identifiziert werden. Diese Vorzüge erlauben detailliertere Rückschlüsse auf die Toxizität der Inhaltsstoffe.

Gegenüber anderen Bestimmungsmethoden liegt der Vorteil der vorgestellten Techniken in besseren Nachweisgrenzen, geringeren Matrixeffekten und der Erfassung von weiteren Substanzklassen wie organischen Sulfiden, Polysulfiden und Thiophosphorsäureestern.

Sowohl durch die adsorptive Anreicherung an Silbersulfid als auch durch die Festphasenextraktion an Pb(II)–modifizierten Ionenaustauschmaterialien wird so die Identifizierung unbekannter organischer Schwefelverbindungen in stark belasteten Proben erheblich erleichtert. Beide Methoden bilden als einfache und leistungsfähige Techniken wirkungsvolle Ergänzungen zu bereits etablierten Anreicherungsverfahren.

Neben der Identifizierung und Analyse schwefelhaltiger Substanzen können die Techniken ebenfalls zu deren Entfernung von aus verschiedenen Matrizes dienen. Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten Methoden bestehen neben der Umweltanalytik auch in der Lebensmittelchemie.

Anhang I: Eigenschaften der verwendeten Testsubstanzen

Substanz	Siedepunkte [°C]	Dichte [20 °C]	Verteilungs- koeffizient (Octanol/ Wasser) log P	Dampfdruck [mm Hg]	Löslichkeit in H ₂ O, 25 °C [mg/l]
Anilin	184	1,0217	0,90	0,49	35000
Brombenzol	155	1,495	2,99	4,182	446
Chlorbenzol	130	1,1066	2,84	11,97	498
2-Chlor-2- methylpropan	51	0,842	2,45	302	2879
CS ₂	46,3	1,263	1,94	359	1180
Dibutylether	141	0,764	3,21	6,01	300
p-Dichlorbenzol	173,4	1,2417	3,44	1,74	81,3
o-Dichlorbenzol	180,5	1,306	3,43	1,36	156
Diethylether	34,6	0,7134	0,89	538	69000
Diethylsulfid	92,1	0,835	1,95	60,2	3130
Dimethyldisulfid	109,7	1,062	1,77	28,7	3000
Dimethylsulfid	37,3	0,847	0,92	502,4	22030
Dimethyltrisulfid	41(6mm Hg)	1,058	k.A	k.A	k.A
Di-n-butylsulfid	185-186	0,838	3,87	1,2	39,35
Di-n-propylsulfid	142-143	0,87	2,88	6,453	351,1
Diphenylamin	302	1,16	3,50	0,000806	300
Diphenylsulfid	296	1,118	4,45	0,00754	8,124
Ethylbenzol	136,2	0,867	3,15	9,6	206
n-Butanol	117	0,81	0,88	6,7	6320
n-Butyl-mercaptan	98,5	0,84	2,28	45,52	600
n-Heptyl- mercaptan	176	0,844	k.A	k.A	k.A.
Hexachlorbenzol	332	2,044	5,73	1,8x10 ⁻⁵	0,0062
n-Hexan	68	0,6548	3,90	151,3	9,5
n-Hexanol	157	0,819	2,03	0,928	5900
n-Hexyl- mercaptan	148-150	0,84	k.A	k.A	k.A.
n-Propyl- mercaptan	67,5	0,84	1,81	154	1904
O,O,O-Trime- thylthiophosphat	81-83 (20mm Hg)	1,21	1,16	1,73	7230

O,O,S-Trimethyl- dithiophosphat	103 (14mm Hg)	1,26	k.A.	k.A.	7230
1,2,3,5-Tetra- chlorbenzol	246	k.A.	4,56	0,0553	5,1
1,1,2,2 Tetra- chlorethan	146,3	1,595	2,39	4,62	2960
Tetrahydro- thiophen	116-119	0,996	1,79	18,4	3730
Thioanisol	194-196	1,057	2,74	0,4849	506
Thiophenol	168	1,078	2,52	1,93	835
1,2,3-Trichlor- benzol	219	1,69	4,05	0,21	18
1,2,4-Trichlor- benzol	214,4	1,4634	4,02	0,46	49
Pentachlorbenzol	277	1,8342	5,17	0,00101	0,000024
Phenol	181,7	1,07	1,46	0,35	82800
Phenanthren	340	1,063	4,46	0,000112	1,15

k.A.....nicht in der Literatur beschrieben

Anhang II: Kalibrierparameter

Tab. II.1: Kalibrierparameter des Verfahrens (SPME-Carboxen/GC/MSD) zur Bestimmung leicht- bis mittelflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanz	Korrelationskoeffizient	RVSD [%]	Kalibrierfunktion $y = bx + a$		LOD [$\mu\text{g/l}$]	Meßbereich [$\mu\text{g/l}$]
			b	a		
			Tetrahydrothiophen	0,9999	2,5	245400
n-Heptylmercaptan	0,9999	1,3	314	-169	4,8	14,4-23
n-Hexylmercaptan	0,9998	3,8	4093	-2262	2,1	6,3-23
n-Butylmercaptan	0,9997	5,9	28886	51419	2,8	8,4-23
n-Propylmercaptan	0,9989	10,0	6118	16202	1,5	4,5-23
Di-n-butylsulfid	0,9999	1,2	26092	4077	0,2	0,6-23
Di-n-propylsulfid	0,9999	1,9	78721	20382	0,4	1,2-24
Diethylsulfid	0,9999	1,2	153105	89077	0,2	0,6-23
Dimethylsulfid	0,9996	6,5	28138	19818	1,7	5,1-23
Dimetyldisulfid	0,9999	1,5	396173	107235	0,4	1,2-29
Dimethyltrisulfid	0,9992	5,9	84854	16956	0,3	0,9-3

Tab. II.2: Kalibrierparameter des Verfahrens (SPME-DVB/PDMS/GC/MSD) zur Bestimmung mittel- bis schwerflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanz	Korrelationskoeffizient	RVSD [%]	Kalibrierfunktion $y = bx + a$		LOD [$\mu\text{g/l}$]	Meßbereich [$\mu\text{g/l}$]
			b	a		
			n-Hexylmercaptan	0,9999	1,2	28890
n-Heptylmercaptan	0,9999	0,4	13332	10889	0,6	1,8-170
Thiophenol	0,9999	1,5	28565	-82299	3,4	10,2-220
Dimethyltrisulfid	0,9999	0,5	78379	-16086	1,2	3,6-200
O,O,O-Trimethylthiophosphat	0,9999	0,5	45657	9308	1,3	3,9-240
Di-n-butylsulfid	0,9999	0,6	37149	7047	2,1	6,3-170
Thioanisol	0,9999	0,6	182774	24737	1,3	3,9-210
O,O,S-Trimethyldithiophosphat	0,9999	0,2	182724	2294	0,5	1,5-250
Diphenylsulfid	0,9999	0,5	91211	26858	1,1	3,3-220

Tab. II.3: Kalibrierparameter des Verfahrens (ME/TD-Ag₂S/GC/MSD) zur Bestimmung leicht- bis mittelflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanz	Korrelationskoeffizient	RVSD [%]	Kalibrierfunktion $y = bx + a$		LOD [µg/l]	Meßbereich [µg/l]
			b	a		
			Tetrahydrothiophen	0,9999	1,5	714158
n-Heptylmercaptan	0,9999	4,3	109520	24461	0,7	2,1-8,4
n-Hexylmercaptan	0,9999	5,5	174842	15740	1,6	5,8-8,4
n-Butylmercaptan	0,9999	8,2	123318	-34247	2,4	7,2-8,4
n-Propylmercaptan	0,9997	3,6	142402	81260	1,0	3,0-8,4
Di-n-butylsulfid	0,9999	1,9	615712	58790	0,08	0,24-5
Di-n-propylsulfid	0,9999	1,7	1214405	11028	0,01	0,03-1
Diethylsulfid	0,9994	2,4	505322	2286	0,02	0,06-1
Dimethylsulfid	0,9995	5,6	611017	31290	0,1	0,3-1
Dimethyldisulfid	0,9998	3,9	1292595	23029	0,07	0,21-1

Tab. II.4: Kalibrierparameter des Verfahrens (SPE,Pb²⁺/CS₂-Toluol GC PFPD) zur Bestimmung mittel- bis schwerflüchtiger organischer Schwefelverbindungen

Substanz	Korrelationskoeffizient	RVSD [%]	Kalibrierfunktion $y = bx + a$		LOD [µg/l]	Meßbereich [µg/l]
			b	a		
			n-Heptylmercaptan	0,9992	4,0	4,3
Thiophenol	0,9996	1,7	5,9	8,7	2,0	6,0-32
O,O,O-Trimethylthiophosphat	0,9994	2,9	13,7	27,3	0,8	2,4-12
Dimetyltrisulfid	0,9993	3,7	18,9	32,5	0,7	2,1-10
Di-n-butylsulfid	0,9993	3,7	8,44	18,6	0,9	2,7-20
Thioanisol	0,9994	3,1	11,5	28,49	0,9	2,-20
O,O,S-Trimethyldithiophosphat	0,9991	3,1	18,1	25,5	0,6	1,8-13
Diphenylsulfid	0,9994	3,5	6,5	7,1	2,9	8,7-46

Anhang III: Im Einzelionenmodus verwendete Masse/Ladungsverhältnisse

Verbindung	m/z
n-Heptylmercaptan	55, 70, 132
n-Hexylmercaptan	56, 118
n-Butylmercaptan	56, 90
n-Propylmercaptan	47, 76, 43
Di-n-butylsulfid	146, 56, 61
Di-n-propylsulfid	89, 118
Diethylsulfid	75, 90
Dimethylsulfid	47, 62, 45
Dimethyldisulfid	94, 45, 79
Tetrahydrothiophen	60, 88
Thiophenol	110
Thioanisol	124, 109, 78
Diphenylsulfid	186, 185
Dimethyltrisulfid	126, 79
O,O,O-Trimethylthiophosphat	93, 156, 126
O,O,S-Trimethyldithiophosphat	172, 125, 93

Literaturverzeichnis

- [1] W.M. Belostozki, M.D. Golderman, Schwefel, in: I.W. Petrijanov-Sokolow (Hrsg.), Bausteine der Erde Bd.1, MIR, Moskau, 1975, 256-265
- [2] W. Wardencki, J. Chromatogr. A 793 (1998) 1
- [3] B.J. Finlayson Pitts, N.J. Pitts, Atmospheric Chemistry, Wiley, New York, 1986
- [4] M.O. Andrae, in: J.N. Galloway, R.J. Charlson, M.O Andrae, H. Rodke (Hrsg.), The Biological Cycling of Sulphur and Nitrogen in the Remote Atmosphere, Reidel, Dordrecht, 1985, 5-25
- [5] E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Hrsg.), Biogenic Sulphur in the Environment, American Chemical Society, Washington DC, 1989
- [6] A.G. Ryaboshapo, in: M.V. Ivanov, J.R. Freney (Hrsg.), The Global Geochemical Sulphur Cycle, Wiley, New York, 1983, 278-296
- [7] R.J. Charson, H. Rhode, Nature (1982) 683
- [8] M. Phan, J.F. Müller, G.P. Brasseur, C. Granier, G. Megie, Atmos. Environ. 30 (1996) 1815
- [9] J.O. Nriagu, D.A. Holdway, R.D. Coker, Science 237 (1987) 1189
- [10] D. Gradel, Science 22 (1981) 663
- [11] S. Hameed, J. Dignon, Atmos. Environ. 22 (1988) 44
- [12] P.A. Spiro, D.J. Jacob, J.A. Logan, J. Geophys. Res. 97 (1992) 6023
- [13] N. Galloway, G.E. Liken, W.C. Keene, J.M. Miller, J. Geophys. Res. 87 (1982) 8771
- [14] J.O. Nriagu, Sulphur in Environment, Wiley-Interscience, New York, 1978
- [15] J. Namiesnik, T. Gorecki, W. Wardencki, B. Zygmunt, L. Torres, Secondary Effects and Pollutants of the Environment, Research Study, Technical University of Gdansk, Gdansk, 1993
- [16] S. Oae, Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, New York, 1977
- [17] P. Karlson, Kurzes Lehrbuch der Biochemie, Georg Thieme, Stuttgart, 1977
- [18] Chemie AG Bitterfeld-Wolfen (Hrsg.), Bitterfelder Chronik, Druckhaus Dresden GmbH, 1993
- [19] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Vorschlag für ein Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (H31), 1998
- [20] Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 25.11.1992 Neufassung vom 31. Juli 1996 im Gemeinsamen Ministerialblatt Nr. 37, 47.Jg. 4.11.1996, 729-785
- [21] F. Binde, H.H. Rüttiger, Fresenius J.Anal.Chem. 357 (1997) 411
- [22] H.J. Brauch, M. Fleig, W. Kühn, K. Lindner, Bericht der Rhein-Wasserwerke e.V., 51 (1994) 22
- [23] H.J. Brauch, W. Jühlich, Rheinbericht IAWR 91-93 (1993) 77
- [24] K. Kümmerer, Analyse von in Wässern gelösten organischen Schwefelverbindungen, Dissertation. Tübingen 1990
- [25] J. Bundt, W. Herbel, J. High Resolut. Chromatogr. 14 (1991) 91
- [26] P.C. Jocelyn, Biochemistry of the SH-Group, Academic Press, London, 1972
- [27] J.H. Karchmer, The Analytical Chemistry of Sulphur and its Compounds, Part II, Wiley, 1972
- [28] R. Kellner; J.-M. Mermez; M. Otto, H.M. Widmer, Analytical Chemistry, Wiley-VCH, 1998
- [29] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 23, Verlag Chemie, Weinheim, 175-208
- [30] M. Eto, Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry, CRC Press, 1976

- [31] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 13, Verlag Chemie, Weinheim, 226
- [32] E.E. Sandmeyer, in: D.G. Clayton, F.E. Clayton (Hrsg.), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Wiley, New York, 1981, 2061
- [33] R. Kühn, H. Birett (Hrsg.), Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe, Verlag Moderne Industrie, München, 1981
- [34] DFG (Hrsg.): Maximale Arbeitsplatzkonzentration, Boldt, Boppard, 1981
- [35] W.N. Aldridge, J.W. Miles, D.L. Mount; R.D. Verschoyle, Arch. Toxicol. 42 (1997) 95
- [36] Ch. Fest, K.J. Schmidt, The Chemistry of Organophosphorus Pesticides, Springer, Berlin, 1973
- [37] US Dept. HEW, Publ. No. 77-804 (1977)
- [38] National Cancer Inst. Carcinogenesis, Techn. Rep. Ser. No. 4 (1976)
- [39] P.J. Hanna, K.F. Dyer, Mutat. Res. 28 (1975) 405
- [40] C.E Voogd, A.J. Jacobs, J.J. van der Steel, Mutat. Res. 16 (1971) 413
- [41] J.P. Seiler, Experienta 29 (1973) 622
- [42] S.M. Lee, P.L. Wylie, J. Agric. Food Chem., 39 (1991) 2192
- [43] G.K. Kropp, J.A. Goncalves, J.T. Andersson, P.M. Fedorak, Appl. Environ. Microbiol. 60 (1994) 3624
- [44] S. Saftic, P.M. Fedorak, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 1759
- [45] G.K. Kropp, J.A. Goncalves, J.T. Andersson, P.M. Fedorak, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 1348
- [46] S. Saftic, P.M. Fedorak, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 2577
- [47] S.S. Johansen, A.B. Hansen, H. Mosbaek, E. Arvin, J. Chrom. A 738 (1996) 295
- [48] I.A. Sawinowa, P.C. Min, A.N. Pljusnin, Sib. Chem. J. (1992) 8
- [49] I.Yu. Murinov, Phosphorus and Sulphur, 23 (1985) 65
- [50] B.C. Nguyen, A. Gaudry, B. Bonsang, G. Lambert, Nature (London) 275 (1978) 637
- [51] Gaudry A., Bonsang B., Nguyen B.C., Chemosphere, 10 (19981) 731
- [52] D. Barnet, E.G. Davis, J. Chromatogr. Sci. 21 (1983) 205
- [53] M. Ojala, R. Ketola, T. Mansika, T. Kotihao, R. Kostanien, J. High Resolut. Chromatogr. 20 (1997) 165
- [54] A. Przyjazny, W. Janicki, W. Chrzanowski, R. Staszewski, J. Chromatogr. 280 (1983) 249
- [55] K. Terazawa, H. Kaji, H. Akabane, T. Takatori, J. Chromatogr. 565 (1991) 453
- [56] M. Nedjma, A. Maujean, J. Chromatogr. A 704 (1995) 495
- [57] T. Ramstad, A.H. Bates, T.J. Yellig, S.J. Borchert, K.A. Mills, Analyst 120 (1995) 2775
- [58] H.J. Hübschmann, Handbuch der GC/MS, VCH, Weinheim, 1996
- [59] T.P. Wampler, W.A. Bowe, E.J. Levy; Am. Lab. 17 (1985) 76
- [60] J.L. Esteban et.al., LC/GC Int., 10 (1997) 40
- [61] S. Moon et al., Am. Lab. 18 (1986) 106
- [62] T.P. Wampler, Pharm. Manuf. 1 (1984) 21
- [63] T.P. Wampler, W.A. Bowe, E.J. Levy, J. Chrom.Sci. 23, (1985) 64
- [64] A. Hagman, S. Joccobsen, Anal. Chem. 61, (1989) 1202
- [65] M. Chai, C.L. Arthur, J. Pawliszyn, R.P. Bellardi, K.F. Pratt, Analyst, 118 (1993) 1501
- [66] Z. Zhang, J. Pawliszyn, J. High Resol. Chromatogr. 16 (1993) 689
- [67] T. Nilsson, F. Pelusio, L. Montanarella, B. Larsen, S. Facchetti, J.Ö. Madsen, J. High Resol. Chromatogr. 18 (1995) 617
- [68] I. Valor, C. Cortada, J.C. Molto, J. High Resol. Chromatogr. 19 (1996) 472
- [69] F.J. Santos, M.T. Galceran, D. Fraisse, J. Chromatogr. A 742 (1996) 181

- [70] S.S. Johansen, J. Pawliszyn, *J. High Resol. Chromatogr.* 19 (1996) 627
- [71] K.D. Buchholz, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2844
- [72] A.A. Boyd-Boland, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* 704 (1995) 163
- [73] D.W. Potter, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 298
- [74] Z. Zhang, J.M. Yang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 60 (1994) 884A
- [75] C.L. Arthur, L.M. Killam, S. Motlagh, M. Lim, D.W. Potter, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 979
- [76] P. Popp, K. Kalbitz, G. Oppermann, *J. Chromatogr.* 687 (1994) 133
- [77] F. Pelusio, T. Nilsson, L. Montanarella, R. Tilio, B. Larsen, S. Facchetti, J.Ö. Madsen, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 2138
- [78] S. Hawthorne, D. Miller, J. Pawliszyn, C. Arthur, *J. Chromatogr.* 603 (1992) 185
- [79] L. Pan, M. Adams, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 67 (1995) 4396
- [80] Compendium Method TO-17, Center of Environmental Research and Development, US Environmental Protection Agency Cincinnati, 1997
- [81] C. Leck; L.E. Bagander, *Anal. Chem.* 71 (1988) 58
- [82] P.A. Steudler, W. Kijowski, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1432
- [83] A.R. Bandy, B.J. Tucker, P.J. Maroulis, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1310
- [84] M.S. Black, R.P. Herbst, D.R. Hitchcock, *Anal. Chem.* 50 (1978) 848
- [85] L. Torres, M. Frikha, J. Mathieu, M. Riba, J. Namiesnik, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 13 (1983) 155
- [86] A.P. Bianchi, M.S. Varney, Philips J., *J. Chromatogr.* 542 (1991) 413
- [87] A. Pryjazny, *J. Chromatogr.* 33 (1985) 327
- [88] A. Yasuhara, F. Keeichiro, *Chemosphere* 10 (1978) 833
- [89] I. Devai, R.D. Delaune, *Anal. Lett.* 30 (1997) 187
- [90] D.F. Adams, R.K. Koppe, D.M. Jungroth, *Tappi* 43 (1980) 602
- [91] R.A. Kagel, S.O. Farwell, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1197
- [92] H.B. Swan, J.P. Ivey, *J. High Resol. Chromatogr.* 17 (1994) 814
- [93] R.S. Braman, J.W. Ammons, J.L. Bricker, *Anal. Chem.* 50 (1978) 92
- [94] S.O. Farwell, R.A. Kagel, C.J. Barinaga, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 1983
- [95] M. Buck, H. Gies, *Staub-Reinhalt. Luft* 26 (1966) 27
- [96] P.J. Maroulis, A.L. Torres, A.R. Bandy, *Geophys. Res. Lett.* 4 (1977) 510
- [97] T.L.C. de Souza, S.P. Bhatia, *Anal. Chem.* 48 (1976) 2234
- [98] S.O. Farwell, D.P. Liebowitz, R.A. Kagel, D.F. Adams, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2370
- [99] A. Tangerman, *J. Chromatogr.* 366 (1986) 205
- [100] D. Shooter, S.J. deMora, A. Grout, D.J. Wylie, H. Zhi-Yun, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 47 (1992) 239
- [101] B.J. Tucher, P.J. Moroulis, A.R. Banbury, *Geophys. Res. Lett.* 12 (1985) 9
- [102] A.R. Bandy, B.J. Tucher, P.J. Moroulis, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1310
- [103] K.H. Kim, M.O. Andrae, *J. Geophys. Res.* 92 (1987) 1473
- [104] I. Devai, R.D. Delaune, *Org. Geochim.* 24 (1996) 941
- [105] S.O. Farwell, S.J. Gluck; W.L. Bamesberger; T.M. Schutte; D.F. Adams, *Anal. Chem.* 51 (1979) 609
- [106] F.J. Sandalls, S.A. Penkett, *Atmos. Environ.* 11 (1977) 197
- [107] D. Claus, B. Geypens; Y. Ghooos, P. Rutgeerts, J. Ghyselen, K. Hoshi, G. Delanghe, *J. High Resol. Chromatogr.* 20 (1997) 94
- [108] R.A. Cole, *J. Sci. Food Agr.* 31 (1980) 1242
- [109] Y. Yokouchi, H. Bandow, H. Akimoto, *J. Chromatogr.* 642 (1993) 401
- [110] W.R. Barnard, M.O. Andrae; W.E. Watkins, H. Bingemer, H.W. Georgii, *J. Geophys.* 87 (1982) 8787
- [111] R.J. Ferek, R.B. Chatfield, M.O. Andrae, *Nature* 320 (1986) 514
- [112] Veröffentlichung beim Deutschen Patent- und Markenamt Nr. JP10165805

- [113] Veröffentlichung beim Deutschen Patent- und Markenamt Nr. JP10151341
- [114] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. JP10165804
- [115] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. JP9085077
- [116] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. JP8173795
- [117] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. JP9024271
- [118] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. EP0244243
- [119] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. JP6063393
- [120] Veröffentlichung beim Deutschen Patent -und Markenamt Nr. US4666856
- [121] D.M. Hercules, S.H. Hercules, *J. Chem. Educ.* 61 (1984) 483
- [122] T.E. Fischer, S.R. Kelemen, *Surf. Sci.* 69 (1977) 1
- [123] U. Kohler, H.W. Wassmuth, *Surf. Sci.* 117 (1982) 668
- [124] J. Billy, M. Abon, *Surf. Sci.* 146 (1984) L525
- [125] B.M. Davision, A.G. Allen, *Atmos. Environ.* 28 (1994) 1721
- [126] B. Davidson, C. O'Dowd, C.N. Hewitt, M.H. Smith, R.M. Harrison, D.A. Peel, E. Wolf, R. Mulvaney, M. Schwikowsky, U. Baltensperger, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 1895
- [127] D.F.S Natusch, H.B. Klonis, H.D. Axelrodt, R.J. Teck, J.P. Lodge, *Anal. Chem.* 44 (1972) 2067
- [128] B.J. Slatt, D.F.S Natusch, J.M. Prospero, D.L. Savoic, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 981
- [129] W. Jaeschke, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 715
- [130] J.M. Ammons, Master Thesis, University of South Florida, Tampa, Florida, 1976
- [131] R.A. Kagel, Ph.D. Thesis, University of Idaho, Moscow, ID, 1983
- [132] S.O. Farwell, L.D. MacTaggart, W.H. Chatham, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 7223
- [133] A. Przyjazny, *J. Chromatogr.* 346 (1985) 61
- [134] S. Schullerer, F.H. Frimmel, *Anal. Chim. Acta* 283 (1993) 251
- [135] S. Schullerer, G. Koschenz, H.J. Brauch, F.H. Frimmel, *Vom Wasser* 78 (1992) 229
- [136] S. Fichtner, Th.F. Lange, W. Schmidt, H.J. Brauch, *Fresenius J. Anal. Chem.* 353 (1995) 57
- [137] M.E. Baez, M. Rodriguez, O. Lastra, P. Contreras, *J. High Resol. Chromatogr.* 20 (1997) 591
- [138] J.W. Tolosa, L.D. Readman, J. Mee, *J. Chromatogr. A* 725 (1996) 93
- [139] J. Slobodnik, A.J.H. Louter, J.J. Vreuls, I. Liska, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 768 (1997) 239
- [140] Aguilar, C., Borull, F. *J. Chromatogr. A* 771 (1997) 221
- [141] JT-Baker (Hrsg.), *SPE-Application Note EN-517*
- [142] C.E. Rostad, W.E. Pereira, S.M. Ratcliff, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2856
- [143] B. Altenbach, W. Giger, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2325
- [144] M. Okumura, N. Yano, K. Fujinaga, Y. Seike, S. Matsuo, *Anal. Sci.* 15 (1999) 427
- [145] B. Fowler, A.J. Robins, *J. Chromatogr.*, 72 (1972) 105
- [146] C.H. Randt, R. Altenbeck, *Vom Wasser* 88 (1997) 217
- [147] K.C. van Horne, *Handbuch zur Festphasenextraktion*, ict GmbH, Basel, 1993
- [148] Y. Pico, A.J.H. Louter, *Analyst* 119 (1994) 2025
- [149] J. Slobodnik, A.J.H. Louter, J.J. Vreuls, I. Liska, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 768 (1997) 239
- [150] T. Kaimai, A. Matsunaga, *Anal. Chem.* 50 (1978) 268
- [151] J.T. Andersson, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326 (1987) 425
- [152] K.D. Gundermann, H.P. Ansteeg, Glitsch A. in: *Proceedings of the International Conference on Coal Science*, Pittsburgh, 1983, 631
- [153] M. Nishioka, Campbell R.M., M.L. Lee, R.N. Castle, *Fuel* 65 (1998) 270
- [154] M. Nishioka, *Fuel*, 2 (1988) 214
- [155] J.T. Andersson, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2209

- [156] W.L. Orr, *Anal.Chem.* 39(1967) 1163
- [157] W.L. Orr, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1558
- [158] H.T Rall., C.J. Thompson, H.J. Coleman, R.L. Hopkins, *U.S.Bur.Mines Bull.* (1972) 659
- [159] L.R. Snyder, *Anal. Chem.* 41 (1969) 314
- [160] V.A. Davankov, A.V. Semechkin, *J. Chromatogr.* 11 (1977) 313
- [161] J.W. Vogh, J.E.Dooley, *Anal.Chem.* 47 (1975) 816
- [162] V. Horak, M. Guzman, G. Weeks, *Anal.Chem.* 51 (1979) 2248
- [163] J. Sherma, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1497
- [164] A.K. De, C.R. Bhattacharyya, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1686
- [165] M. Nielen, R. Bleeker, R. Frei, U.J. Brinkman, *Chromatogr.* 358 (1986) 393
- [166] *Operator's Manual Model 5380 Pulsed Flame Photometric Detector*, O.I.Analytical, Texas, 1997
- [167] B. Hauser, *Dissertation, Universität Leipzig*, 2000
- [168] A. Baudot, M. Marin, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers C*, (1997) 117
- [169] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1992
- [170] H. Kaiser, H. Specker, *Z. Analyt. Chem.* 149 (1956) 46
- [171] H. Kaiser, *Z. Analyt. Chem.* 209 (1965) 1
- [172] IUPAC, *Spectrochim. Acta B* 33 (1978) 242
- [173] V. Damman, W. Funk, G. Marchard, G. Papke, D. Rinne, *Vom Wasser*, 66 (1986) 97
- [174] W. Huber, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 39 (1991) 1007
- [175] DIN 32 645, *Beuth Verlag Berlin*
- [176] Z. Penton, *Varian SPME Application Note* 16, 1998
- [177] M. Mestres, C. Sala, M.P. Marti,; O. Busto, *J. Guasch, J. Chromatogr. A* 835 (1999) 137
- [178] M. Mestres, O. Busto, J. Guasch, *J. Chromatogr. A*, 808 (1998) 211
- [179] R.T. Marsili, *SPME, Supelco - Information*, Winter 1998/99
- [180] P. Popp, I. McCann, M. Moeder, in: J. Pawliszyn (Hrg.), *Applications of SPME*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999
- [181] F. Macpherson, W.C. Greer, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 421
- [182] M.T. Sng, W.F.Ng, *J. Chromatogr. A* 832 (1999) 173
- [183] R. Shirey, *The Reporter* 16 (1997) 7
- [184] C. Haberhauer-Troyer, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A* 848 (1999) 305
- [185] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction*, Wiley-VCH, New York, 1997
- [186] C. Rivasseau, M. Caude, *Chromatographia* 41 (1995) 462
- [187] W.S. Winston Ho, K.K. Sirkar, *Membrane Handbook*, van Norstrand Reinhold, New York, 1992
- [188] R.H. Brown; C.J. Purnell, *J. Chromatogr.* 178 (1987) 79
- [189] A. Dercksen, J. Laurens, P. Torline, B.C. Axcell, E. Rohwer, *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 54 (1996) 228
- [190] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1987
- [191] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH, Weinheim, 1988
- [192] J.L.M. Vidal, F.J.E. Gonzales, C.R. Glass, M.M. Galera, M.L.C. Cano, *J. Chromatogr. A* 765 (1997) 99
- [193] A.V. Uhina, A.A. Komissarenkov, A.P. Ushina, S.V. Semenov, in: V.Meleshko (Hrsg.), *Ion Exchange and Chromatography*, Voronezh State University, Voronezh, 1976, 211

- [194] M. Nielen, R. Bleeker, R. Frei, U. Brinkman, *J. Chromatogr.* 358 (1986) 393
- [195] R. Gatermann, K. Bester, S. Franke, H. Hühnerfuss, *Chemosphere* 32 (1996) 1907
- [196] N. Ishibashi, S. Kamata, M. Matsuura, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70 (1967) 1036
- [197] W.F. Joyce, P.C. Uden, *Anal. Chem.* 55 (1983) 540
- [198] I. Liska, J. Krupcik, P.A. Leclercq, *J. High Resolut. Chromatogr.* 12 (1989) 577
- [199] Bulletin 2006, Bio-Rad Labs., Richmond, CA, 1982
- [200] Z. Slovak, M. Smrz, B. Docekal, S. Slovakova, *Anal. Chim. Acta* 111 (1979) 243
- [201] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAN), Method 2542, August 1994
- [202] OSHA Analytical Labory, Method 26, Methylmercaptan, February 1981
- [203] R. Knarr, S.M. Rapport, *Anal. Chem.* 52 (1980) 733
- [204] R. Knarr, S.M. Rapport, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 42 (1981) 839
- [205] T. Gorecki, Y. Xiaomei, J. Pawliszyn, *Analyst* 124 (1999) 643
- [206] C. Leck, L.E. Bagander, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1680

Danksagung

Ich danke allen die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt

- Dr. P. Popp und Dr. R. Wennrich für die Überlassung des Themas und ihre Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit,
- Prof. Dr. R. Salzer für die jahrelange Betreuung,
- den Mitarbeitern der Sektion Analytik des UFZ Halle-Leipzig für die herzliche Aufnahme und ihre vielfältige Unterstützung.

Besonders danke ich meinen Eltern, die mir durch ihre Erziehung und Unterstützung diesen Werdegang ermöglichten.

Außerdem möchte ich ihnen, O. Lilo, Ursel, Gerhard, Kathrin, Dietlinde, Doreen, Bernd, Heiko, Klaus, Harald und nicht zuletzt den Mitgliedern und Anhängern des SV Glückauf stellvertretend für alle Freunde und Bekannte für das aufregende Leben außerhalb der Chemie danken.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 05.02.2001

