



DE02G0952

**Thermodesorbierbare Passivsammler
und zugehöriger Thermodesorptionsinjektor
für die Bestimmung der personenbezogenen Belastung
mit organischen Luftschadstoffen
- TOPAS -**

im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes "Umweltbelastung und Gesundheit"

BMBF Förderkennzeichen:

07 INR 31

Projektlaufzeit:

Juli 1997 bis September 1999

Projektträger:

GSF – Forschungszentrum für Umwelt und
Gesundheit
GSF – Projektträgerschaften UKF
Kühbachstraße 11
81543 München

Durchführung:

Westfälische-Wilhelms-Universität
Anorganisch-Chemisches Institut
Prof. Dr. Karl Cammann
Wilhelm-Klemm Straße 8
48149 Münster

Kooperationen mit

Institut für Chemo- und Biosensorik
Mendelstraße 7
48149 Münster

GERSTEL GmbH & Co. KG
Aktienstraße 232 – 234
45473 Mülheim an der Ruhr

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

INHALTSVERZEICHNISS

1	PROJEKTPLAN	4
1.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung	4
1.2	Stand der Technik zu Beginn des Projektes	5
1.3	Planung und Ablauf des Projektes	6
2	DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN UND ERGEBNISSE	9
2.1	Arbeitspunkt a): Vorarbeiten und Qualitätssicherungsverfahren	9
2.1.1	Verfahren zur Luftanalytik der BTEX basierend auf der Thermodesorption:	9
2.1.2	Verfahren zur Luftanalytik der BTEX basierend auf der Lösungsmitteldesorption:	11
2.1.3	Verfahren zur Luftanalytik der LHKW basierend auf der Thermodesorption:	14
2.1.4	Verfahren zur Luftanalytik der LHKW basierend auf der Lösungsmitteldesorption:	17
2.2	Arbeitspunkt b): Planung und Bau einer Prüfkammer	20
2.3	Arbeitspunkt c): Überprüfung der Adsorbentien auf ihre Eignung als Passivsammler	23
2.4	Arbeitspunkt d): Untersuchungen an gasdurchlässigen Membranen zur Kapselung der Sammler	24
2.5	Arbeitspunkt e): Planung und Bau der Passivsammler und TCT-Injektoren	25
2.5.1	Aufbau der Passivsammler	25
2.5.2	Aufbau des Thermodesorptionsinjektors für die Passivsammler:	26
2.5.3	Überlegungen zur Weiterentwicklung der Prototypen zu einem Nullseriensystem	30
2.6	Arbeitspunkt f): Ermittlung der Kenndaten des neuen Systems	31
2.6.1	Bestimmung der Dynamik der Prüfkammer	31
2.6.2	Kalibration der BTEX-Konzentration in der Prüfkammer	33
2.6.3	Optimierung der Geräteparameter	34
2.6.4	Grundkalibration, Nachweisgrenze und Blindwert für das TOPAS-System	35
2.6.5	Bestimmung der Wiederfindungsrate für die Thermodesorption mit TOPAS	37
2.6.6	Bestimmung der Aufnahmezeiten des TOPAS	38
2.6.7	Bestimmung der Aufnahmezeiten der ORSA-Sammler	43
2.6.8	Validierung des TOPAS durch Vergleichsmessungen mit aktiver Probenahme	46
2.7	Arbeitspunkt e): Weiterentwicklung der Prototypen zur Serienreife	48
2.7.1	Weiterentwicklung der TOPAS-Plaketten	48
2.7.2	Weiterentwicklung des Thermodesorptionsinjektors	49
2.7.3	Leistungsmerkmale des neuen Systems	50
2.7.4	Entwicklung eines Autosamplers	51
2.8	Arbeitspunkt f): Ermittlung der Kenndaten für das Nullseriensystem	53
2.8.1	Kenndaten für die Analytik der BTEX mit dem Nullseriensystem	53
2.8.2	Kenndaten für die Analytik der LHKW mit dem Nullseriensystem	68

2.9	Arbeitspunkt g): Untersuchung der Praxistauglichkeit der thermodesorbierbaren Passivsammler	86
2.9.1	Erste Realprobenmessungen mit TOPAS	86
2.9.2	Monitoring der VOC-Belastung ausgewählter Probanden	100
2.9.3	Qualitativer Nachweis innenraumrelevanter Substanzen mit dem TOPAS-System	106
3	BEWERTUNG DES ERFOLGS DES FORSCHUNGSVORHABENS	113
3.1	Zusammenfassung des Vorhabens und der wissenschaftlichen Ergebnisse	113
3.2	Fortschritte auf dem Gebiet des Forschungsvorhabens bei anderen Stellen	115
3.3	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	115
3.4	Publikation der Ergebnisse	116
4	ANHANG	117
4.1	Verwendete Geräte	117
4.2	Literatur	119

1 Projektplan

1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen des geplanten Forschungsprojektes sollte ein neuartiges, leistungsstarkes und dennoch kostengünstiges Probennahmesystem zur Identifizierung und mengenmäßigen Erfassung der personenbezogenen Belastung mit organischen Luftschadstoffen entwickelt werden. Mit diesem System sollte es möglich sein, die individuelle Einwirkung von Luftverschmutzungen mit organischen Schadstoffen auf weite Bevölkerungsgruppen zu ermitteln. Erreicht werden sollte dieses Ziel durch eine neugestaltete Kombination der Passivsammlung als äußerst einfach zu handhabendes Probennahmesystem in der Luftanalytik mit der Thermodesorption als nachweisstarkes Probenaufgabesystem für die hochauflösende Gaschromatographie.

Den Analysemethoden zur Detektion von luftgetragenen Substanzen kommt für die gesundheitliche Risikoabschätzung eine zentrale Rolle zu. Die bisher vorhandenen Verfahren weisen wie in Kapitel 1.2 gezeigt aufgrund ihrer Unhandlichkeit oder geringen Nachweisstärke erhebliche Schwächen auf. Es bestand deshalb ein dringender Bedarf an der Entwicklung einer exakten und problemorientierten Analytik zur eindeutigen Identifizierung und mengenmäßigen Erfassung dieser umweltbelastenden Faktoren.

Ein geeignetes System zur Erfassung der personenbezogenen Belastung mit luftgetragenen Schadstoffen ist die passive Anreicherung auf Adsorbentien. Plakettenförmige Passivsammler sind von den zu untersuchenden Personen einfach zu handhaben und wirken sich auch im Alltag der Probanden, z.B. während der Arbeitszeit, nicht störend aus, da sie wie eine Brosche auf der Kleidung getragen werden. Aufgrund dieser leichten Handhabbarkeit wird für die Probennahme mit Passivsammlern kein geschultes Personal benötigt, so dass sie zur Erhebung größerer Datenmengen sehr gut geeignet sind. Im Vergleich zur aktiven Probennahme ist die passive Probennahme zumindest bei kurzfristigen Expositionen nicht so nachweisstark, da sie auf die reine Diffusion der Schadstoffe angewiesen ist. Dieser Nachteil sollte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens dadurch minimiert werden, dass die Passivsammler von ihrer Geometrie her so ausgelegt werden, dass sie einerseits hohe Sammelraten aufweisen und andererseits die gesamte auf dem Adsorbens gesammelte Probe mittels Thermodesorption und nachgeschalteter Kryofocussierung (Thermodesorptionsinjektor; thermal desorption cold trap injector) in das gaschromatographische System überführt werden kann. Um hohe Sammelraten und damit eine gute Anreicherung der Schadstoffe nur über Diffusionsvorgänge zu erreichen, war es wichtig, die Passivsammler dahingehend zu optimieren, dass die Diffusionsstrecken möglichst gering und die Diffusionsquerschnitte möglichst groß sind. Gleichzeitig musste die Desorptionsgasführung so gestaltet werden, dass eine vollständige Überführung der Probe gewährleistet wird. So sollte eine Erzielung niedrigster Nachweisgrenzen wieder gewährleistet sein. Hierzu musste allerdings ein spezieller, an die Geometrie der Passivsammler angepasster, Thermodesorptionsinjektor entwickelt werden.

Durch die Thermodesorptionsinjektion wird eine weitere Probenvorbereitung vermieden und eine vollständige Probenüberführung in den Gaschromatographen gewährleistet. Zusammen mit den leicht handhabbaren Passivsammlern sollte so in diesem Forschungsvorhaben ein nachweisstarkes Analysensystem entstehen, mit dem bei geringem zeitlichen sowie instrumentellen und personellen Aufwand auch Aufgabenstellungen bearbeitet werden können, bei denen große Probenmengen anfallen. Eine solche Aufgabenstellung wäre z.B. die Immissionsüberwachung weiter Bevölkerungsschichten bezüglich flüchtiger organischer Schadstoffe (volatile organic compounds, VOC's). Die so erhältlichen Daten können die Grundlage für eine Risikoabschätzung von Umweltbelastungen beim Forschungsansatz

"Exposition und Wirkung" im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes "Umweltbelastung und Gesundheit" bilden.

1.2 Stand der Technik zu Beginn des Projektes

Für die Analytik der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe gibt es im Bereich der Probennahme unterschiedliche Techniken. Fast alle stützen sich bei der Trennung und dem Nachweis der Substanzen auf die Gaschromatographie.

Die Probennahmestrategien lassen sich grundsätzlich in aktive und passive Probennahme unterteilen. Für die weit verbreiteten Aromaten Benzen, Toluol, Ethylbenzen und die Xylene (BTEX) sowie für die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe, wie die Trihalomethane, Dichlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen usw. (LHKW) gibt es gemäß der VDI Richtlinie 3482 für die aktive Probennahme weitere Unterscheidungsmöglichkeiten. Neben der direkten Anreicherung der Analyten bei tiefen Temperaturen in sogenannten Speicherrohren und anschließendem Ausheizen ist auch die Adsorption an geeigneten Trägermaterialien (z.B. Tenax TA oder Aktivkohle) vorgesehen. Eine Überführung in den Gaschromatographen kann hier auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen ist eine Lösungsmittelextraktion des Adsorbens (meist mit CS_2) möglich, wobei jedoch der Vorteil der hier oft verwendeten Aktivkohle, nämlich die hohe Adsorptionskapazität, durch die unumgängliche Verdünnung durch das Lösungsmittel um mindestens den Faktor 1:1000 zum Teil wieder zunichte gemacht wird. Als andere Freisetzungsmethode hat sich die Thermodesorption mit anschließender Kryofocussierung in einem Thermodesorptionsinjektor durchgesetzt. Der große Vorteil bei diesem Verfahren ist die 100%ige Überführung der Analyten auf die GC-Säule, wodurch sich deutlich bessere Nachweisgrenzen erzielen lassen. Die Geometrie der jeweiligen Adsorptionsröhrchen ist sehr unterschiedlich und durch die verwendeten Thermodesorptionsinjektoren vorgegeben. Es kommen fast immer Glasröhrchen von 100-180 mm Länge und einem Innendurchmesser von 3-6 mm zum Einsatz. Für dieses Verfahren sind seit einigen Jahren eine große Zahl unterschiedlicher Systeme auf dem Markt erhältlich (z.B.: Firma GERSTEL, Firma CHROMPACK, Firma PERKIN ELMER).

Beim Passivsammler, dem zweiten möglichen Probenahmeverfahren, geschieht die Anreicherung durch einfache Exposition des Adsorbens in der zu untersuchenden Luft. Auch hier sind einige kommerzielle Systeme (z.B.: ORSA-Sammler [Firma Dräger]; 3M-Monitore) vorhanden, die den internationalen Standards entsprechen. Üblicherweise wird bei diesen Verfahren Aktivkohle als Adsorbens eingesetzt. Die große Adsorptionskapazität ist für längere Probennahmezeiträume von Vorteil, die nötige Lösungsmittel-elution mit den geschilderten Nachteilen verhindert jedoch Kurzzeitmessungen im Bereich der Immissionsüberwachung.

Auf dem Gebiet thermodesorbierbarer Passivsammler wurden Untersuchungen an verschiedenen Adsorbentien (z.B.: mit Tenax TA, Porapak, Carbotrap) durchgeführt, und auch käufliche Systeme sind erhältlich. Die verwendeten Adsorptionsröhrchen sind jedoch immer die von der aktiven Probennahme her bekannten Glasröhrchen. Bedingt durch deren Geometrie, welche unnötig lange Diffusionsstrecken und einen sehr kleinen Diffusionsquerschnitt aufweisen, ist eine geringe Aufnahme rate (0,5 bis 1 ml/min scheinbarer Volumenstrom) die nicht vermeidbare Folge. Deshalb sind Langzeituntersuchungen in Bereichen geringer Schadstoffkonzentration (z.B.: 4 Wochen) mit diesen Passivsammlern möglich, bei kurzen Probennahmezeiträumen wird jedoch die Grenze dieses Systems schnell erreicht, da die aufgenommenen Schadstoffmengen unterhalb der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze der üblichen GC-Systeme liegen.

Die oben beschriebenen Systeme sind für die Bestimmung der personenbezogenen Belastung mit VOC nur bedingt einsatzfähig. Die aktive Probennahme setzt immer eine Pumpe voraus. Es sind zwar tragbare Systeme auf dem Markt erhältlich, aber diese sind für eine Untersuchung, die sich nicht nur auf den Bereich der MAK-Wert-Kontrolle beschränken soll, zu unhandlich und damit nur schlecht zu verwenden. Dieses gilt insbesondere bei größeren Studien mit einem höheren Probenaufkommen. Die bisher erhältlichen Passivsammler sind wegen ihrer

beschriebenen Nachteile ebenfalls nicht ohne erhebliche Einschränkungen zu gebrauchen. Ideal wäre ein thermodesorbierbarer Passivsammler mit kurzen Diffusionsstrecken und einem großen Diffusionsquerschnitt. Eine rein diffusionskontrollierte Aufnahme der Analyten ist notwendig, da ungewollte Luftströmungen (z.B. durch Bewegungen des Probanden) zu einer nicht reproduzierbaren Sammelrate führen. Diese Diffusionskontrolle kann durch eine Kapselung des Sammlers mit gaspermeablen Membranen erzielt werden.

In diesem Forschungsvorhaben wurde ein solcher thermodesorbierbarer Passivsammler für die Bestimmung der personenbezogenen Belastung entwickelt und die Leistungsfähigkeit des Systems am Beispiel der BETX und der LHKW gezeigt.

1.3 Planung und Ablauf des Projektes

Die Zielsetzung des Forschungsvorhabens aus wissenschaftlicher und technischer Sicht bestand in der Erstellung eines Analysenverfahrens für die Identifizierung und Quantifizierung der personenbezogenen Belastung mit luftgetragenen organischen Schadstoffen. Hierzu sollten für den Feldeinsatz geeignete Passivsammler und ein einsatzbereiter Prototyp des Thermodesorptionsinjektors zur direkten Überführung der Proben in das gaschromatographische System entwickelt werden. Das Verfahren sollte auf die Analytik der Substanzklassen der BETX und LHKW hin entwickelt und optimiert werden. Die Validierung dieses neuen Systems im Rahmen aller Aspekte der Qualitätssicherung stand hierbei uneingeschränkt im Vordergrund, da ausschließlich auf der Grundlage verlässlicher und richtiger Daten zur allgemeinen Belastung weiter Bevölkerungsschichten mit luftgetragenen Schadstoffen eine sinnvolle gesundheitliche Risikoabschätzung der Umweltbelastungen möglich ist. Dieses sollte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durch die Untersuchung der individuellen Belastung von Probanden aufgrund unterschiedlicher Lebensweisen gezeigt werden.

Die eigentlichen Entwicklungsarbeiten zur Umsetzung der Ziele des Vorhabens wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität (Münster) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Karl Cammann und im Institut für Chemo- und Biosensorik e.V (Münster) durchgeführt. In Zusammenarbeit mit der Fa. GERSTEL GmbH & Co. KG (Mülheim an der Ruhr) wurden die Ergebnisse dieser Arbeiten zu einem vermarktbaren System überführt.

Das Gesamtvorhaben gliederte sich in drei Teilbereiche:

A) In einer ersten Stufe sollte die aktive Probennahme, basierend auf kommerziell erhältlichen Adsorbentien und herkömmlichen Verfahren zur Thermodesorption bzw. Lösungsmittel-elution, für die BETX und LHKW-Analytik optimiert werden. Dieses war erforderlich, da die aktive Probennahme als Vergleichsmethode zur Qualitätssicherung in allen Stufen des Forschungsvorhabens eingesetzt werden sollte. Ausgehend von den Erfahrungen aus der aktiven Probennahme mit der Thermodesorption als Probenaufgabesystem konnten die verschiedenen Adsorbentien auf ihre Eignung als Passivsammler hin untersucht werden. Ein möglichst weiter Einsatzbereich sollte dadurch erzielt werden, dass ausschließlich solche Adsorbentien zum Einsatz kommen sollten, die eine große Adsorptionskapazität besitzen und bei denen dennoch eine vollständige thermische Desorption der Analyten möglich ist.

Ziel war es, verlässliche Referenzverfahren zur Passivsammlung zu entwickeln, um im weiteren Verlauf des Projekts umfassende Maßnahmen zur Qualitätssicherung ergreifen zu können. Des Weiteren sollte ein Adsorbens gefunden werden, mit dem sowohl eine hohe Anreicherung als auch eine vollständige thermische Desorption für beide Substanzklassen gleichermaßen möglich ist. Beides sind prinzipielle Voraussetzungen für eine erfolgreiche Entwicklung von thermodesorbierbaren Passivsammlern.

B) Die zweite Stufe des Forschungsvorhabens beinhaltete die Entwicklung der Passivsammler, des Thermodesorptionsinjektors sowie einer Prüfkammer zur gezielten Beaufschlagung der Passivsammler.

Bei der Konstruktion der Passivsammler mussten Parameter wie der Einfluss des Diffusionsquerschnittes und der Diffusionsstrecke auf die Sammelrate hin untersucht werden. Des weiteren musste die Eindringtiefe der Analyten in ein Adsorbensbett ermittelt werden, um die Adsorbenschicht in den Passivsammlern ausreichend zu dimensionieren. Zusätzlich musste sichergestellt werden, dass die Aufnahme der Schadstoffe nicht durch unreproduzierbare Einflüsse, wie z.B. Konvektion, verfälscht wird. Dieses sollte durch eine Kapselung der Passivsammler mit gaspermeablen Membranen geschehen. Derartige Membranen können selektivitätssteigernd wirken, da sie für die verschiedenen Substanzen unterschiedliche Permeabilitäten aufweisen. Im einfachsten Fall sollte so die bei der Luftanalytik immer Probleme bereitende Luftfeuchtigkeit durch Verwendung von hydrophoben Materialien vom Adsorbens ferngehalten werden. Ein weiterer zentraler Punkt der Konstruktion der Passivsammler war die Desorptionsgasführung, welche so ausgelegt werden musste, dass eine vollständige Überführung der Analyten in den Gaschromatographen erfolgt.

Die Entwicklung einer Geometrie für die Passivsammler, die sowohl eine möglichst große Aufnahme rate als auch einen vollständigen Proben transfer bei der Thermodesorption erlaubt, wurde als Meilenstein für dieses Forschungsvorhabens gesehen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ermöglichen die Konzeption der Passivsammler und die Konstruktion des an die Geometrie der Passivsammler angepassten Thermodesorptionsinjektors. Um die Kenn Daten des neuen Systems in Verbindung mit dem gaschromatographischen Trenn- und Detektionssystem bestimmen zu können (Aufnahme von Kalibrierkurven, Bestimmung des linear dynamischen Bereichs, Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Bestimmung von Sammelraten in Abhängigkeit von der Expositionszeit und Analytkonzentration), mussten Bedingungen vorliegen, in denen eine gezielte Kontamination der Passivsammler möglich ist. Hierzu sollte eine Prüfkammer konzipiert werden, in der mittels Prüfgasen eine definierte Analytkonzentration eingestellt werden kann. Aus Gründen der Qualitätssicherung und zur Kontrolle der Prüfkammer sollte diese so ausgelegt sein, dass parallel eine passive und eine aktive Probennahme möglich ist. Des weiteren sollte in der Prüfkammer eine definierte Konzentrationsänderung möglich sein, um die Sammelrate der Passivsammler in Abhängigkeit von der Expositionszeit und der Konzentration bzw. Konzentrationsschwankungen untersuchen zu können.

Ziel dieser zweiten Stufe des Forschungsvorhabens war es, das gesamte Analysenverfahren für die BETX und LHKW zu entwickeln und von der neu konzipierten Probennahme und Probenaufgabe bis zur gaschromatographischen Trennung und Detektion soweit zu optimieren, dass es einfach zu handhaben und gegenüber den herkömmlichen Verfahren der passiven Probennahme schneller und nachweisstärker ist.

C) In einer dritten Stufe des Forschungsvorhabens sollte die Praxistauglichkeit des neuentwickelten Analysenverfahrens überprüft werden.

In Feldversuchen mit realen Luftproben sollte so die Querempfindlichkeiten mit anderen Matrixbestandteilen sowie der Einfluss der Matrix auf die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen untersucht werden. Nach einer weiteren Optimierung des Systems, sollte dann in umfangreichen Feldversuchen die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Passivsammler sowie des neu entwickelten Thermodesorptionsinjektors getestet werden. Hierzu war vorgesehen in unterschiedlich belasteten Gebieten sowohl die Hintergrundkonzentration als auch die personenbezogene Belastung mit BETX und LHKW zu untersuchen, wobei ein Vergleich der neu entwickelten Passivsammler mit der aktiven Probennahme aber auch mit herkömmlichen Passivsammlern durchgeführt werden sollte.

Ziel dieser Stufe sollte es sein, in vollem Umfang die Praxistauglichkeit des Analysenverfahrens und die Robustheit der Geräte unter Beweis zu stellen und die Verbesserungen gegenüber herkömmlichen Systemen zu dokumentieren.

Im folgenden sind die vorgesehenen Arbeitsschritte und der ursprüngliche Zeitplan detaillierter dargestellt.

Arbeitspunkte des Arbeitsplans	Zeitplan – Quartale	
a) Vorarbeiten: Adsorbentienauswahl und Qualitätssicherungsverfahren	III-IV '97	
b) Planung und Bau einer Prüfkammer	IV '97	
c) Überprüfung der Adsorbentien auf ihre Eignung als Passivsammler	I '98	
d) Untersuchung an gasdurchlässigen Membranen zur Kapselung	II '98	
e) Planung und Bau der Passivsammler und Thermodesorptionsinjektoren	IV '97 – III '98	Meilen- stein
Weiterentwicklung der Prototypen zu Serienreife	IV '98 – II '99	
f) Ermittlung der Kenndaten des neuen Systems	III '98 – I '99	
g) Untersuchung der Praxistauglichkeit des neuen Analyseverfahrens	I – II '99	

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

2.1 Arbeitspunkt a): Vorarbeiten und Qualitätssicherungsverfahren

Es wurden für zwei verschiedene Substanzklassen, die BTEX (Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylole) und LHKW (leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe), auf herkömmlichen Methoden basierende Verfahren zur Luftanalytik entwickelt, die im Verlauf des Projektes zur Qualitätssicherung eingesetzt werden sollen. Grundlage für die Analyseverfahren ist eine aktive Anreicherung auf Adsorbentien und anschließende Thermodesorption oder Lösungsmitteldesorption.

2.1.1 Verfahren zur Luftanalytik der BTEX basierend auf der Thermodesorption:

- *Gaschromatographische Trennung:*

Die gaschromatographische Trennung der sechs leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzen, Toluol, Ethylbenzen, o-Xylen, m-Xylen, und p-Xylen (BTEX) ist eine häufig durchgeführte aber nicht unproblematische Aufgabe. Die Schwierigkeit besteht in der Basislinientrennung von m- und p-Xylen. Übliche gaschromatographische Trennsäulen mit Methyl-polysiloxanphasen oder Methyl-phenyl-polysiloxanphasen oder aber mit polarerer Phasen wie Polyethylenglycol sind hierfür nur bedingt geeignet. Die einzige stationäre Phase, die sich als geeignet erwiesen hat, ist eine FFAP (free fatty acid phase) mit 5% Terephthalsäure modifiziertem Polyethylenglycol. Obwohl diese Säule in ihrem Temperaturbereich beschränkt ist, wird sie im Laufe dieses Projektes für die Untersuchung der BTEX verwendet werden. Die genauen gaschromatographischen Bedingungen und verwendeten Geräte befinden sich im Anhang. Alle hier aufgeführten Untersuchungen wurden über die Detektion mittels eines MSD durchgeführt.

- *Adsorbentienauswahl*

Bei den Verfahren, die auf einer Anreicherung der Analyten auf Adsorbentien und anschließender thermischer Desorption der Analyten und Überführung in das gaschromatographische Trennsystem beruhen, werden vielfältige Anforderungen an das gewählte Adsorbens gestellt. Zunächst muss das Adsorbens eine genügende Anreicherungskapazität bei den Probenahmebedingungen, also üblicherweise bei Raumtemperatur, besitzen. Des Weiteren müssen die Analyten möglichst vollständig bei moderaten Temperaturen, wie sie durch die Thermodesorptionsinjektoren erreicht werden (200° bis 250°C) desorbierbar sein, ohne dass das Adsorbens thermisch zersetzt wird. Eine vollständige Desorption ermöglicht außerdem eine sofortige Wiederverwendbarkeit des Probenahmeröhrchens. Von den getesteten Adsorbentien (Carboxen 569, Carbotrap, Carbotrap C, Tenax TA) erfüllte nur Tenax TA alle diese Anforderungen. Dieses Material ist bereits bei 250°C von allen Substanzen soweit zu reinigen, dass keine Blindwerte mehr vorliegen. Gleichfalls sind die benötigten Desorptionstemperaturen mit 200°C sehr mild. Die Desorptionsausbeuten liegen bei 150 ng aufgegebener Analytmenge zwischen 93 % und 98 %, bei 1,5 ng reicht dieser Bereich von 99 % bis 105 %. Verwendet wurde ein selbstkonzipierter Thermodesorptionsinjektor, ausgerüstet mit einem Septumaufgabekopf, so daß ein Flüssigaufgabe von Standardlösungen auf ein eingebautes Adsorbensröhrchen möglich ist (s. Anhang). Die Wiederfindungsraten zur Auswahl des Adsorbens wurden durch Vergleiche von Flüssigaufgaben auf ein entsprechendes Adsorbensröhrchen und einem Leerröhrchen ermittelt.

- *Optimierte Geräteparameter:*

Nach Auswahl des Adsorbens wurden die Parameter des Thermodesorptionsinjektors bezüglich der Desorptionstemperatur, Desorptionszeit und Kühlfalltemperatur optimiert. Hier sind nicht alle Untersuchungsergebnisse sondern nur die optimierten Geräteparameter wiedergegeben:

Desorptionstemperatur:	200°C
Desorptionszeit:	15 min
Kühlfalltemperatur:	-100°C
Ausheiztemperatur der Kühlfalle:	200°C
Ausheizzeit der Kühlfalle:	10 min

- *Systemwiederfindungsrate:*

Nach der Optimierung aller Geräteparameter mußte noch die tatsächliche Wiederfindungsrate des Gesamtsystems bestimmt werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Adsorbensauswahl und zur Optimierung der Geräteparameter, wo nur die Wiederfindung für den Schritt der Thermodesorption durch den Vergleich eines Leerröhrchens mit einem Adsorbensröhrchen durchgeführt wurde, sollte hier der Vergleich zu einem gänzlich anderem Injektionssystem durchgeführt werden. Dieser Vergleich dient dazu, Aussagen zur Überführungsrate von der Injektionsspritze über die Thermodesorption und die Kühlfalle bis zur analytischen Säule machen zu können.

Als Vergleichsinjektor wurde ein On-Column-Injektor gewählt, da sich ein Split/Splitless-Injektor als nicht brauchbar erwies. Die Bestimmung der Wiederfindungsrate des Thermodesorptionsinjektors erfolgte in der Weise, daß drei verschiedene Analytmengen sowohl durch den On-Column-Injektor als auch durch den Thermodesorptionsinjektor auf die chromatographische Säule gegeben und anschließend detektiert wurden. Die Berechnung der Wiederfindungsraten erfolgt dann durch den Vergleich der erhaltenden Peakflächen.

Tabelle 1: *Wiederfindungsraten des Thermodesorptionsinjektors für Aktivsammlerörchen*

Substanz	Beaufschlagte Analytmenge und Wiederfindungsrate des Thermodesorptionsinjektors			
	1,5 ng	15 ng	250 ng	Ø
Benzen	89,4 %	92,3 %	100,1 %	94,0 %
Toluen	106,1 %	94,5 %	104,1 %	101,6 %
Ethylbenzen	86,6 %	91,1 %	105,4 %	94,4 %
p-Xylen	88,2 %	90,2 %	104,3 %	94,3 %
m-Xylen	96,9 %	91,1 %	106,4 %	98,1 %
o-Xylen	90,5 %	90,5 %	105,5 %	95,5 %

Wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten Werten zu entnehmen ist, liegt die durchschnittliche Systemwiederfindungsrate des Thermodesorptionsinjektors bei den BTEX zwischen 94 % und 102 % und befindet sich somit in einem hervorragenden Bereich. Eine annähernd quantitative

Desorption mit anschließender Kryofokussierung ist ebenso gewährleistet wie die notwendige Überführung der Analyte aus der Kühlfalle auf die Säule. Die Standardabweichung innerhalb einer Gruppe ist mit 2,8 % ebenfalls sehr gut, lediglich bei der geringsten Aufgabemenge von 1,5 ng ist sie mit 7,2 % etwas höher, was jedoch auf einen höheren Blindwert bei Toluol zurückzuführen ist.

- *Grundkalibration und Arbeitsbereich:*

Es wurde eine Grundkalibration aufgenommen, aus deren Daten dann der Arbeitsbereich, die Empfindlichkeit, sowie die Nachweis- und Bestimmungsgrenze ermittelt wurden. Zu diesem Zweck wurde ein flüssiger BTEX-Standard in n-Pentan durch das im Aufgabekopf des Thermodesorptionsinjektors vorhandene Septum auf ein mit Tenax gefülltes Röhrchen gegeben. Die Konzentration des Standards lag zwischen 10 pg/µL und 300 ng/µL, das aufgegebene Volumen betrug 0,5 µL. Für die Aufnahme der Grundkalibration wurde der SIM-Modus für den MSD gewählt. Die Kalibrationskurven zeigten, dass sich der lineare Bereich des Verfahrens und damit der Arbeitsbereich über ca. 4 Dekaden zwischen 5 pg und 150 ng absolut aufgegebener Analytmenge erstreckt. Tabelle 2 zeigt die aus der Grundkalibration erhaltenen Verfahrenskennzahlen.

Tabelle 2: Verfahrenskennzahlen des Thermodesorptionsinjektors für Aktivsammelröhrchen

Substanz	Nachweisgrenze [pg]	Bestimmungsgrenze [pg]
Benzen	18	56
Toluol	10	30
Ethylbenzen	3	9
p-Xylen	3	9
m-Xylen	5	15
o-Xylen	5	15

Der bei dieser Kalibration ermittelte Schätzwert der Standardabweichung betrug 6,9 %.

- *Bestimmung des Durchbruchvolumen:*

Für die Realprobenmessungen sind Probenahmemengen bis zu 1 L Luft geplant. Für diese Luftmenge konnte unter Verwendung von zwei hintereinandergeschalteten Adsorptionsröhrchen kein Durchbruch für Konzentrationen bis 60 ng/L Luftkonzentration ermittelt werden.

2.1.2 Verfahren zur Luftanalytik der BTEX basierend auf der Lösungsmitteldesorption:

Als ein von der Thermodesorption unabhängiges Vergleichsverfahren wurde für die Luftanalytik der BTEX in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3482 Blatt 4 bzw. Blatt 5 ein Verfahren basierend auf der Anreicherung der Analyte auf Aktivkohle und anschließender Desorption mit Kohlenstoffdisulfid entwickelt. Für die Probenahme wurden Aktivkohleröhrchen vom Typ NIOSH der Fa. Dräger verwendet. Diese Adsorptionsröhrchen sind mit 150 mg Kokusschalenkohle gefüllt, die sich in zwei verschiedenen Schichten befinden. Bei getrennter Aufarbeitung ist eine

sichere Durchbruchskontrolle möglich. Nach der Desorption mit Kohlenstoffdisulfid erfolgt direkt aus der überstehenden Lösung die gaschromatographische Analyse.

Die Validierung der passiven Probenahme auf TOPAS sollte durch den Vergleich der Ergebnisse mit dem sehr weit verbreiteten Passivsammler Typ ORSA der Firma Dräger erfolgen. Auch bei diesem Sammler besteht das Adsorbens aus Kokosnussschalenkohle (400 mg) und die Aufarbeitung erfolgte analog mit Kohlenstoffdisulfid. Wie sich jedoch bei den späteren Untersuchungen herausstellte, ist das TOPAS-System sehr viel nachweisstärker, und der Arbeitsbereich liegt bei erheblich geringeren Luftkonzentrationen. Eine positive Validierung konnte somit mit dem ORSA-Sammler nicht erfolgen. Um dennoch Vergleichswerte zu erhalten, wurde auf eine Gegenüberstellung der Messwerte bei aktiver und passiver Probenahme zurückgegriffen.

- *Gaschromatographische Bedingungen:*

Die für die bisherigen Untersuchungen benötigte GC-Säule lässt sich nicht mit Kohlenstoffdisulfid als Lösungsmittel verwenden, da die Polarität der Phase verschoben wird und somit ein Trennung der Xylolisomere nicht mehr möglich ist. Als Alternative steht eine DB 624-Kapillarsäule zur Verfügung, deren Polarität in etwa der einer Methyl(95%)-phenyl(5%)-polysiloxanphase entspricht. Allerdings ist auch bei dieser Säule eine Basislinientrennung der Xylolisomere nicht gegeben. M-Xylol und p-Xylol koeluierten unter diesen Bedingungen.

Die Injektion erfolgte über einen Split/Splitless-Injektor im splitless-Modus, das Injektionsvolumen betrug 1 µL. Des weiteren wurde zur weiteren Absicherung neben der anderen Säule auch noch ein weiterer Detektor gewählt. Neben dem MSD kam hierbei auch der FID als universeller Detektor zum Einsatz.

Die genauen chromatographischen Parameter und verwendeten Geräte sind im Anhang aufgelistet.

- *Grundkalibration, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze:*

Tabelle 3 zeigt die Verfahrenskenndaten für die Kalibration der BTEX am FID. Die Aufnahme der entsprechenden Daten erfolgte durch Injektionen eines flüssigen Standards mit Gehalten zwischen 0,5 und 4000 ng/µL. Die statistische Absicherung der Ergebnisse erfolgte durch eine fünffache Bestimmung jeder Konzentration.

Tabelle 3: Verfahrenskenndaten für die Kalibration der BTEX auf einer DB 624 am FID

Substanz	Nachweisgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]
Benzen	0,9	2,7
Toluen	0,5	1,5
Ethylbenzen	0,3	0,9
Σ p-Xylen & m-Xylen	0,7	2,1
o-Xylen	0,6	1,8

Der Schätzwert der Standardabweichung liegt bei 4,5%. Der lineare Bereich erstreckt sich über ca. 3,5 Dekaden. Die Absolutwerte sind im Vergleich mit denen der Aktivsammelröhrchen am MSD erheblich schlechter, was durch eine allgemein geringere Empfindlichkeit des FID hervorgerufen wird. Deshalb sollten alle Untersuchungen mit der Aktivkohleelution zusätzlich mit der nachweisstärkeren Detektion am MSD erfolgen. Die gaschromatographischen Bedingungen

sind bis auf einen geringeren Säulenvordruck die gleichen wie bei den Messungen am MSD. Tabelle 4 zeigt die Verfahrenskennndaten für die Kalibration der BTEX am MSD. Die Aufnahme der entsprechenden Daten erfolgte durch Injektionen eines flüssigen Standards mit Gehalten zwischen 0,01 und 300 ng/µL.

Tabelle 4: Verfahrenskennndaten für die Kalibration der BTEX auf einer DB 624 am MSD

Substanz	Nachweisgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]
Benzen	0,02	0,06
Toluen	0,02	0,06
Ethylbenzen	0,02	0,06
Σ p-Xylen & m-Xylen	0,02	0,06
o-Xylen	0,02	0,06

Der lineare Bereich umfasst ca. 4 Dekaden und der Schätzwert der Standardabweichung beläuft sich auf 6,2 %. Beide Werte sind damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei der Thermodesorption von den Aktivsammelröhrchen.

- *Bestimmung der Wiederfindungsrate:*

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate der Lösungsmitteldesorption erfolgte durch direkte Beaufschlagung der NIOSH-Aktivkohleröhrchen und ORSA-Aktivkohlepassivsammler mit flüssigen Standards, wobei die Lösungen direkt in das Aktivkohlebett injiziert wurden. Zur Desorption wurde die Aktivkohle in mit Septen fest verschließbare Vials überführt und 0,5 mL (NIOSH-Röhrchen) bzw. 1 mL Kohlenstoffdisulfid (ORSA-Sammler) mittels einer Spritze unter Kühlung des Vials zugegeben. Eine weitere Hohladel im Septum sorgte hierbei für den Druckausgleich. Die zugesetzte Lösungsmittelmenge wurde dann zurückgewogen. Zur Unterstützung der Desorption wurde anschließend ca. 5 min intensiv geschüttelt. Die gaschromatographische Untersuchung erfolgte direkt aus der überstehenden Lösung.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate sind die NIOSH-Röhrchen und ORSA-Sammler mit 0,2 und 40 µg je Analyt durch Injektion einer Standardlösung in n-Pentan beaufschlagt worden. Um eine gleichmäßige Verteilung der Analyten in der Aktivkohleschicht zu gewährleisten, erfolgte die Aufarbeitung erst 24 h später.

Bei der Beaufschlagung des NIOSH-Röhrchens mit 40 µg wurden über die Detektion am FID Wiederfindungsraten zwischen 94 % und 102% erzielt, über die Detektion am MSD 93 % bis 98 %. Für den ORSA-Sammler lagen die Wiederfindungsaraten bei einer Beaufschlagung mit 40 µg zwischen 93 % und 107 % für die Detektion am FID und zwischen 94 % und 104 % für eine Detektion am MSD.

Bei der Beaufschlagung mit 0,2 µg je Analyt war die Konzentration der Desorptionslösung für eine Detektion am FID zu gering. Hier konnte die Wiederfindungsrate nur über eine Detektion am MSD bestimmt werden (s. Tabelle 5). Insgesamt lagen alle Werte über der vom Hersteller angegebenen minimalen Wiederfindungsrate von 90 %.

Tabelle 5: *Wiederfindungsraten von NIOSH-Röhrchen und ORSA-Sammlern bei 0,2 µg Analytmenge und der Detektion mit einem MSD*

Substanz	Wiederfindungsrate NIOSH-Röhrchen	Wiederfindungsrate ORSA-Sammler
Benzen	105 ± 5 %	97 ± 7 %
Toluen	101 ± 6 %	102 ± 7 %
Ethylbenzen	101 ± 6 %	98 ± 6 %
Σ m- & p-Xylen	101 ± 8 %	105 ± 5 %
o-Xylen	98 ± 10 %	97 ± 3 %

- *Vergleich zwischen Thermodesorption und Lösungsmittel-elution von Aktivsammelröhrchen:*

Die eigentliche Methodvalidierung für die Thermodesorption von Aktivsammelröhrchen erfolgt nun durch den Vergleich mit Messungen nach der Lösungsmitteldesorptionsmethode von Aktivsammelröhrchen. Zur Durchführung wurden aus der Prüfkammer (s. 2.2) bei einer BTEX-Konzentration von ca. 55 ng/L mit beiden Probenahmesystemen Luftproben entnommen und anschließend den jeweiligen Aufarbeitungs- und Analysemethoden unterworfen. Tabelle 6 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Durchbrüche waren bei den gewählten Probenahmebedingungen nicht beobachtet worden.

Tabelle 6: *Ergebnisse des Methodenvergleichs zwischen Thermodesorption und Lösungsmitteldesorption von Aktivsammelröhrchen*

Substanz	Gehalt einer 1 L Luftprobe auf Tenax [ng/L] (n=5)	Gehalt einer 50 L Luftprobe auf A-Kohle am MSD ng/L] (n=5)	Gehalt einer 50 L Luftprobe auf A-Kohle am FID [ng/L] (n=5)
Benzen	53,2	56,5	57,9
Toluen	48,4	59,8	65,5
Ethylbenzen	54,7	69,1	70,6
Σ m- & p-Xylen	111,8	130,1	135,1
o-Xylen	54,5	59,1	64,6

2.1.3 Verfahren zur Luftanalytik der LHKW basierend auf der Thermodesorption:

Als weitere Substanzklasse zu deren Bestimmung die neuen Passivsammler entwickelt werden sollen wurden die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) gewählt. Es handelte sich um die Substanzen Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Tetrachlorethen und Tribrommethan.

- *Gaschromatographische Parameter:*

Die Trennung der LHKW ist auf Standardsäulen, wie zum Beispiel eine HP Ultra 2 mit einer Methyl(95%)-phenyl(5%)-siloxanphase kein Problem. Die genauen gaschromatographischen Parameter und verwendeten Geräte sind im Anhang aufgelistet. Als Thermodesorptionsinjektor stand auch hier wieder ein selbstkonzipiertes Gerät zur Verfügung, welches mit einem Septumaufgabekopf zur Direktaufgabe von Flüssigstandards versehen ist. Die Detektion erfolgte hier immer mittels eines Elektroneneinfangdetektors (ECD).

- *Adsorbentienauswahl:*

Die Erfahrungen, die für die BTEX gemacht wurden, bestätigten sich auch für die Anreicherung der LHKW auf Aktivsammelröhrchen, so dass auch hier letztendlich Tenax TA zur Anwendung kam. Die Verwendung des gleichen Adsorbens ermöglicht außerdem später eine simultane Probennahme und Bestimmung der BTEX und LHKW.

- *Optimierte Geräteparameter:*

Auch für die Bestimmung der LHKW wurden die Thermodesorptionsparameter bezüglich der Desorptionstemperatur und Desorptionszeit optimiert. Hier sind wieder nicht alle Untersuchungsergebnisse sondern nur die letztendlich verwendeten Parameter dargestellt.

Desorptionstemperatur:	220°C
Desorptionszeit:	10 min
Kühlfallentemperatur:	-90°C
Ausheiztemperatur der Kühlfalle:	220°C
Ausheizzeit der Kühlfalle:	15 min

- *Systemwiederfindungsrate:*

Um zu überprüfen, ob unter den optimierten Bedingungen auf Tenax adsorbierte LHKW vollständig und zersetzungsfrei desorbiert werden können, wurden Vergleichsmessungen über Flüssiginjektionen auf ein eingebautes Leerröhrchen und einem mit Tenax gefülltem Aktivsammelröhrchen vorgenommen. Ein On-Column-Injektor, wie zur Untersuchung der Systemwiederfindungsrate der BTEX, stand leider nicht zur Verfügung. Für die Untersuchungen mit dem Leerröhrchen musste die Kühlfallentemperatur auf -100°C gesenkt werden, da durch den schnellere Durchtritt der Analyten ein Durchbruch der Kühlfalle auftrat. Auf jedes Röhrchen wurde jeweils eine Standardlösung in n-Pentan 10 mal injiziert. In Tabelle 7 sind die Wiederfindungsraten der Aktivsammelröhrchen gegenüber dem Leerröhrchen dargestellt.

Tabelle 7: Wiederfindungsraten für die Thermodesorption der LHKW von Aktivsammelröhrchen gegenüber Leerröhrchen

Substanz	Wiederfindung [%]
Trichlormethan	94
1,1,1-Trichlorethan	97
Tetrachlormethan	100
Trichlorethen	122
Bromdichlormethan	104
Dibromchlormethan	101
Tetrachlorethen	105
Tribrommethan	101

Die Ergebnisse zeigen keinerlei Substanzverlust bei der Thermodesorption. Die hohe Wiederfindungsrate von Trichlorethen entsteht wahrscheinlich dadurch, dass die Kühlfalltemperatur bei den Versuchen mit dem Leerröhrchen nicht ausreichte und bei der Kryofokussierung ein Durchbruch der Falle auftrat. Zumindest deutet das Ergebnis keinen Substanzverlust an.

- *Grundkalibration und Arbeitsbereich:*

Zur Bestimmung der Verfahrenskenndaten wurde eine Grundkalibration aufgenommen. Hierzu wurden Standardlösungen der LHKW in n-Pentan durch den Septumaufgabekopf des Thermodesorptionsinjektors direkt auf ein eingebautes Aktivsammelröhrchen gegeben. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL und die aufgegebenen Mengen lagen zwischen 0,1 pg und 20 ng absolut. Tabelle 8 zeigt die ermittelten Verfahrenskenndaten.

Tabelle 8: Verfahrenskenndaten des Thermodesorptionsinjektors für Aktivsammelröhrchen für die Bestimmung der LHKW am GC-ECD

Substanz	Nachweisgrenze in pg abs.	Bestimmungsgrenze in pg abs.
Trichlormethan	2,5	25
1,1,1-Trichlorethan	0,5	0,5
Tetrachlormethan	0,25	0,65
Trichlorethen	1,3	13
Bromdichlormethan	0,5	1,0
Dibromchlormethan	1,3	6,3
Tetrachlorethen	0,3	1,5
Tribrommethan	2,3	4,5

Der Arbeitsbereich lag bei ca. 3 Dekaden und die Verfahrenstandardabweichung lag für alle Substanzen unter 8%.

2.1.4 Verfahren zur Luftanalytik der LHKW basierend auf der Lösungsmitteldesorption:

Auch für die LHKW-Analytik wurde eine von der Thermodesorption unabhängiges Vergleichsverfahren entwickelt. Es beruht auf einer Anreicherung auf Aktivkohle und anschließender Desorption mit einem 1:1-Gemisch aus n-Pentan und Toluol. Da auch hier die Detektion mit einem ECD durchgeführt werden sollte, konnte Kohlenstoffdisulfid nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da dieses vom ECD sehr empfindlich detektiert wird. Als Sammelröhrchen wurden Aktivkohleröhrchen der Fa. Dräger Typ G mit 750 mg Kokusnußschalenkohle verwendet. Die Injektion der Standardlösungen und Desorptionslösungen erfolgte mittels eines Split/Splitless-Injektors im Split-Modus. Die genauen Bedingungen und Geräte sind im Anhang aufgeführt.

- *Grundkalibration, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze:*

In Tabelle 9 sind die ermittelten Verfahrenskennzahlen für die gaschromatographische Bestimmung der LHKW mittels Split-Injektion (Split-Verhältniss 1:20) und Detektion am ECD dargestellt. Auch hier wurde wieder 1 µL der Standardlösungen in n-Pentan injiziert.

Tabelle 9: Verfahrenskennzahlen der Split-Injektion für die Bestimmung der LHKW am GC-ECD

Substanz	Nachweisgrenze in pg abs.	Bestimmungsgrenze in pg abs.
Trichlormethan	25	25
1,1,1-Trichlorethan	5,0	5,0
Tetrachlormethan	2,5	5,0
Trichlorethen	13	13
Bromdichlormethan	5,0	5,0
Dibromchlormethan	1,3	13
Tetrachlorethen	3,0	3,0
Tribrommethan	4,5	23

Der lineare Bereich des ECD liegt auch in Verbindung mit der Split-Injektion bei ca. drei Dekaden. Berücksichtigt man die Probenteilung durch den Split-Fluß, so zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung des selbstkonzipierten Thermodesorptionsinjektors mit herkömmlichen Probenaufgabetechniken.

- *Bestimmung der Wiederfindungsrate:*

Die Bestimmung der Wiederfindungsrate der Lösungsmitteldesorption erfolgte in diesem Fall so, dass die Aktivkohle aus den Sammelröhrchen in ein mit einem Septum verschließbares Vial überführt wurde und dann mit den in n-Pentan gelösten LHKW beaufschlagt wurde. Das

Lösungsmittel (1,6 mL einer 1:1-Mischung Toluol und n-Pentan) musste dann unter Kühlung des Vials durch das Septum gegeben und zurückgewogen werden. Tabelle 10 zeigt die ermittelten Wiederfindungsraten für zwei verschiedene Beaufschlagungen.

Tabelle 10: Wiederfindungsraten der Lösungsmitteldesorption der LHKW von Aktivkohlesammelröhrchen

Substanz	Wiederfindungsrate [%] s in %; (n=8) Beaufschlagte Menge 4 µg	Wiederfindungsrate [%] s in %; (n=8) Beaufschlagte Menge 48 ng
Trichlormethan	83 ± 5	81 ± 2
1,1,1-Trichlorethan	100 ± 3	96 ± 3
Tetrachlormethan	76 ± 9	87 ± 3
Trichlorethen	86 ± 3	82 ± 3
Bromdichlormethan	73 ± 5	73 ± 2
Dibromchlormethan	53 ± 3	60 ± 4
Tetrachlorethen	81 ± 3	80 ± 3
Tribrommethan	52 ± 7	54 ± 2

- *Vergleich zwischen Thermodesorption und Lösungsmittellelution von Aktivsammleröhrchen:*

Ein Vergleich der Thermodesorption mit der Lösungsmittellelution zur Messung der Luftkonzentration von LHKW sollte über die Anreicherung gasförmiger Standards und deren Bestimmung erfolgen. Da es zum Zeitpunkt dieser Arbeiten leider noch nicht möglich war die Prüfkammer (s. 2.2) mit LHKW-Gasstandards zu betreiben, wurden für diese Untersuchung Gasstandards in Tedlar-bags erstellt. Tedlar-bags sind 30 L Gasprobenbeutel aus inertem Polyvinylchlorid, die mit einem Septum-bestücktem Teflonventil verschweißt sind. Zur Herstellung der Gasstandard wurden die Beutel mit Inertgas aufgeblasen und in den Gasstrom ein Flüssigstandard in n-Pentan injiziert. Das tatsächliche Gasvolumen wurde nach der Probenahme durch vollständiges Entleeren mit einer Pumpe bestimmt. Zum Vergleich der beiden Analysenverfahren wurde eine durchschnittliche Konzentration gewählt, der dann die Probenahmeholumina angepasst waren. Auf den Aktivkohleröhrchen wurden dementsprechend 20 L Luft und auf den Tenax-Röhrchen 0,1 L Luft angereichert. Durchbrüche waren bei diesen Probenahmemengen und Konzentrationen nicht zu beobachten. Da das Beutelvolumen nur 30 L beträgt konnten aus einem Beutel nur 1 Probe auf Aktivkohle genommen werden. Die Probenahme auf Tenax wurde allerdings acht mal pro Beutel durchgeführt. Tabelle 11 zeigt die ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 11: Vergleich der Thermodesorption und Lösungsmittel-elution von Aktivsammleröhrchen für die Bestimmung der Luftkonzentration an LHKW

Substanz	mit Tenax gefundenen Konzentration [ng/L]	mit A-Kohle gefundenen Konzentration [ng/L]
Trichlormethan	63	62
1,1,1-Trichlorethan	1,8	1,3
Tetrachlormethan	2,4	1,6
Trichlorethen	1,6	1,5
Bromdichlormethan	13	14
Dibromchlormethan	3,0	3,4
Tetrachlorethen	1,7	1,7
Tribrommethan	3,3	3,0

Die Übereinstimmung der gewonnen Daten beider Methoden sind außerordentlich gut. Gesteht man ihnen einen Fehler von nur 10% zu, was in der Luftanalytik wenig ist, so kommt man bei allen Substanzen bis auf Tetrachlormethan zu vergleichbaren Ergebnissen, unter der Voraussetzung, dass derselbe systematische Fehler bei zwei so verschiedenen Verfahren auszuschließen ist. Diese Vergleichsmessungen sind mehrfach durchgeführt worden, allerdings wäre eine Darstellung aller Ergebnisse sehr umfangreich, ohne neue Erkenntnisse zu liefern.

2.2 Arbeitspunkt b): Planung und Bau einer Prüfkammer

Die Ermittlung der grundlegenden technischen Daten eines Thermodesorptionspassivsammlers, wie Aufnahme- und Wiederfindungsrate und Arbeitsbereich, erfolgt durch eine kontrollierte Beaufschlagung der Sammler mit den Analyten. Diesem Zweck dient die Prüfkammer mit Gasmischapparatur. Hier wird in einem abgeschlossenen Volumen und unter kontrollierten Bedingungen eine exakt bestimmte Analytkonzentration in synthetischer Luft für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Aus der Literatur ist ersichtlich, daß zur möglichst wirklichkeitsgetreuen Simulation Luftkonzentrationen von ca. 0,1 ng/L bis 75 ng/L eingestellt werden können müssen.

Die gesamte Anlage besteht aus zwei Teilen, der Gasmischapparatur und der Prüfkammer. In der Gasmischapparatur wird das Prüfgas durch die Verdünnung eines gekauften Standardgases mit synthetischer Luft hergestellt. Das Kernstück dieser Apparatur ist eine nockengesteuerte Membranpumpe aus Teflon, mit der Volumenströme von 0,3 bis 55 mL/h des Standardgases gefördert werden können. Dieses wird in einen konstanten Strom synthetischer Luft von 50 L/h eingespeist und anschließend homogenisiert. Auf diesem Weg wurden Verdünnungsfaktoren von ca. 1000 bis 150000 realisiert. Die Veränderung des Pumpenstromes ist durch eine Variation der Hubhöhe (gemessen in % des Maximalwertes) und der Hubfrequenz (gemessen in Hübe /min) möglich. Die an der Pumpe vorgenommenen Einstellungen werden im Weiteren über die Angabe einer Kennzahl beschrieben, welche das Produkt aus Hubhöhe und Hubfrequenz ist (z.B.: 10% mal 25 Hübe/min = Kennzahl 250). Die möglichen Kennzahlen liegen zwischen 10 und 3000. Insgesamt ist es durch diese Konzeption der Gasmischapparatur möglich, dass große Mengen des Prüfgesetzes in gleichbleibender Qualität hergestellt werden können.

Die Prüfkammer besteht aus zwei großen Baugruppen. Sie untergliedert sich in die eigentliche Kammer und eine Probenschleuse. Die Kammer besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem Volumen von ca. 19 L (50 cm (Länge) mal 22 cm (ID)). In eine Stirnfläche ist eine ebenfalls aus Edelstahl bestehende Probenschleuse mit einem Volumen von ca. 1,5 L (16 cm (Länge) mal 11 cm (ID)) integriert. Diese kann beidseitig mit Schleusentoren verriegelt werden. In Abbildung 1 wird der Aufbau dieser Kammer in einer maßstabsgetreuen Zeichnung wiedergegeben.

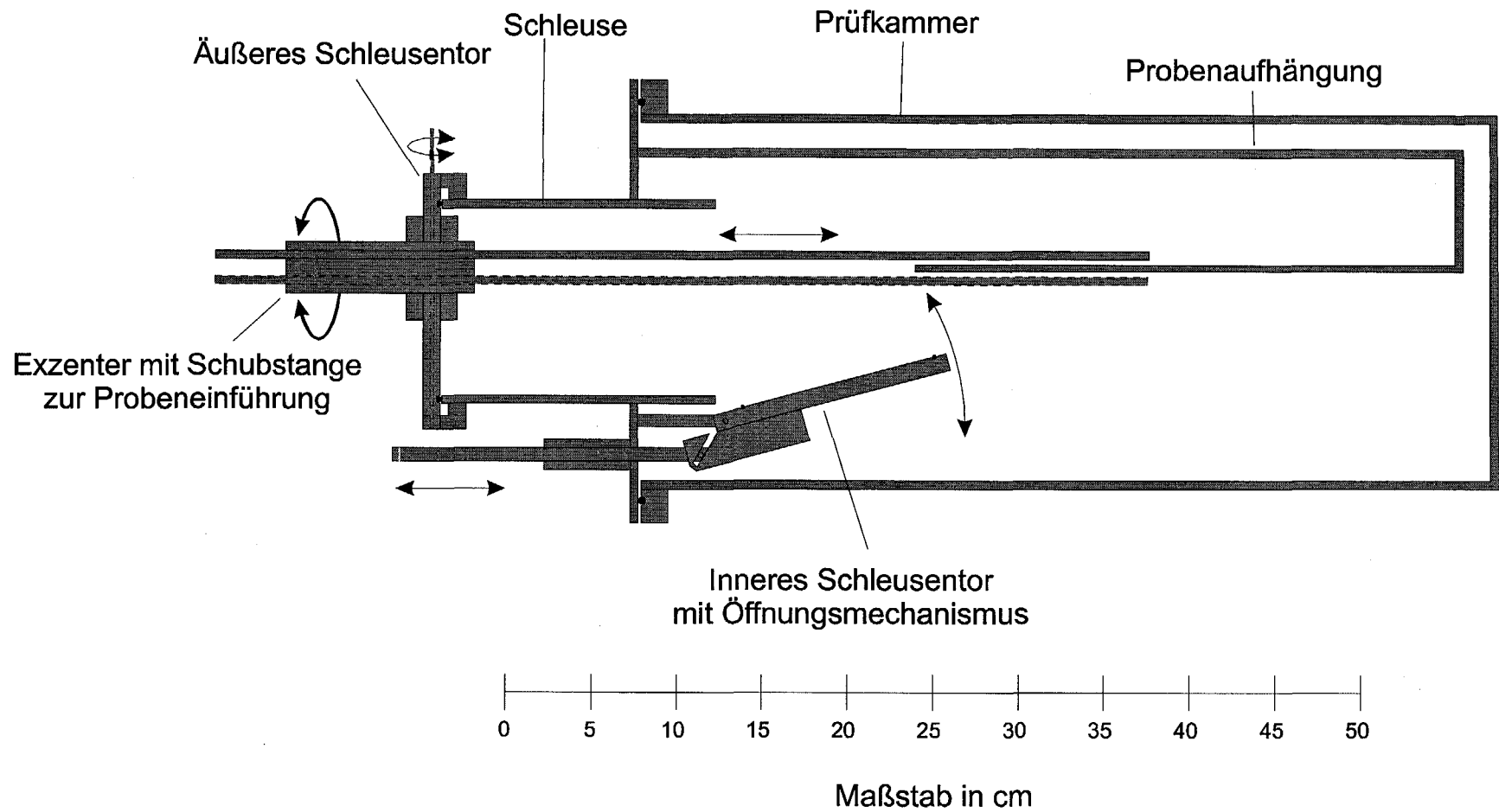
Zur Verringerung der Oberflächenaktivität und den damit verbundenen Wandadsorptionen bzw. Memorieffekten sind alle größeren Flächen der Kammer poliert worden. Weiterhin sind alle verwendeten Bauteile vor dem Zusammenbau gründlich gereinigt und die gesamte Kammer anschließend ausgeheizt worden. Schließlich ist die Prüfkammer vor der eigentlichen Inbetriebnahme mit mehreren Kubikmetern gereinigter synthetischer Luft gespült worden, um eventuell noch vorhandene Kontaminationen zu beseitigen.

Während des Betriebes können die Sammler durch die Schleuse in die Kammer eingebracht werden, ohne dass eine Beeinflussung der Konzentration im Inneren erfolgt. Dieses wird dadurch erreicht, dass die Schleuse separat von der Kammer mit dem Prüfgas gespült werden kann und beide Schleusentore unabhängig voneinander geöffnet und geschlossen werden können. Zusätzlich ist in das äußere Schleusentor eine Schubstange mit Exzenter eingearbeitet, so dass die Sammler auf eine Probenaufhängung im Inneren gebracht werden können. Hierdurch ist es möglich, auch zu unterschiedlichen Zeiten Sammler in die Kammer einzubringen und verschieden lange zu beaufschlagen. Der Einlass und der Auslass für das Prüfgas befindet sich an entgegengesetzten Seiten der Kammer, wodurch eine vollständige Durchströmung erreicht wird. Nach Durchtritt durch die Prüfkammer wird das Prüfgas zusammen mit dem Gas aus der Schleuse abgeleitet. Zur Überprüfung der Konzentration des Prüfgesetzes in der Kammer sind drei Probenahmeventile für die aktive Probenahme vorgesehen, einmal zwischen der Gasmischapparatur und der Prüfkammer, einmal in der Mitte der Kammer und einmal am Auslass. Die Adsorbensröhrchen für die aktive Probenahme werden mittels Swagelok-

Verschraubungen dicht angeschlossen und das gewünschte Gasvolumen mittels eine Pumpe aus dem Gasstrom der Anlage entnommen.

Die in Kapitel 2.6 und 2.8 dargestellten Untersuchungen zeigen, dass mit der bestehenden Anlage präzise Konzentrationen in Abhängigkeit von der an der Gasmischapparatur gewählten Kennzahl eingestellt werden können. Des weiteren besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Kennzahl und der an der Kammer messbaren Prüfgaskonzentration zwischen ca. 0,2 und 60 ng/L für alle BETX und LHKW (leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe).

Abbildung 1: Maßstabsgetreue Darstellung der Prüfkammer ohne Gasanschlüsse



2.3 Arbeitspunkt c): Überprüfung der Adsorbentien auf ihre Eignung als Passivsammler

An Adsorbentien, die in thermodesorbierbaren Passivsammlern eingesetzt werden, müssen die gleichen Anforderungen gestellt werden, wie bei der Verwendung in Adsorptionsröhrchen der aktiven Probenahme. Sie müssen so ausgewählt werden, dass die gewünschten Analyte unter den Probenahmebedingungen vollständig adsorbieren aber auch unter möglichst milden Bedingungen wieder gut thermisch desorbiert werden können. Bei der thermischen Desorption darf das Adsorbens sich selber nicht verändern, da sonst die Sammler nicht wiederverwendbar und die erhaltenen Chromatogramme aufgrund von Störpeaks nur schwer auszuwerten sind. Tenax als Adsorbens stellt einen guten Kompromiss für all diese Anforderungen dar, wie es auch schon die Voruntersuchungen gezeigt haben. Aus diesem Grund wurde Tenax sowohl als Adsorbens für die aktive Probenahme als auch für die passive Probenahme gewählt. Um seine Eignung für die passive Probenahme schon im Vorfeld zu testen, sollte ermittelt werden, wie sich die Analyten bei einer passiven Probenahme verhalten.

Ziel war es eine minimale Schichtdicke zu ermitteln, die für eine passive Probenahme benötigt wird, um eine vollständige Adsorption über einen großen Konzentrationsbereich zu gewährleisten ohne dass die Kapazität der Sammler schon bei geringen angereicherten Mengen erschöpft ist. Hierzu sollten Röhrchen der aktiven Probenahme mit verschiedenen Tenaxschichten gefüllt werden und als Passivsammler einer definierten Prüfgasatmosphäre ausgesetzt werden. Eine Aussage über die Eindringtiefe bzw. Diffusion der Analyten über die Adsorbensfläche ließ sich so allerdings nicht treffen. Aus diesem Grund wurde die Geometrie bzw. die Tiefe der Spiralnut der neu entwickelten thermodesorbierbaren Passivsammler nicht weiter geändert. Die Dimension der Spiralnut von TOPAS, welche das Adsorbens enthält, beträgt 2,5 x 2,5 mm bei einer Länge von 210 mm. Dieses entspricht einem Volumen von ca. 1,3 cm³, welches ca. 250 bis 290 mg Tenax fasst. Somit wird bei der Probenahme mit TOPAS gegenüber der aktiven Probenahme fast die doppelte Menge Tenax eingesetzt. Kapazitätsprobleme bei der Probenahme sollten mit dieser Dimensionierung ausgeschlossen werden. Sollte die Adsorbensschichtdicke allerdings tatsächlich nicht ausreichen, so lässt sich das später bei der Ermittlung der Kenndaten feststellen. Wenn sich die Kapazität des Sammlers während der Probenahme erschöpft, würde sich das durch ein weiteres Abfallen des „scheinbaren“ Volumenstroms bei der Bestimmung der Aufnahmezeiten des Sammlers bemerkbar machen. Da dieses Phänomen bei der Ermittlung der Aufnahmezeiten nicht auftrat, kann davon ausgegangen werden, dass das Adsorbensbett ausreichend dimensioniert ist.

2.4 Arbeitspunkt d): Untersuchungen an gasdurchlässigen Membranen zur Kapselung der Sammler

Die Membran ist das entscheidende Bauteil der neu entwickelten themodesorbierbaren Passivsammler. Erstens dient sie dazu, das Adsorbens im Sammler zu halten. Hierfür muss sie mechanisch stabil genug sein, auch dann, wenn während der Probenahme Probanden nicht allzu sorgfältig mit dem Sammler umgehen. Ihre wichtigste Funktion besteht allerdings darin, einen aktiven Transport von Analyten auf das Adsorbens z.B. durch Luftströmungen oder durch Bewegung der Probanden zu vermeiden und gleichzeitig einen Transport der Analyte durch Diffusionsprozesse zuzulassen. Die Membran muss also permeabel für die gewünschten Analyte sein. Eine weitere Anforderung, die an die Membran gestellt wird, ist, dass sie ihre Eigenschaften durch die bei der Desorption auftretenden Bedingungen (Druck und Temperatur) nicht verändert und auch keine Substanzen abgibt, die sich im Chromatogramm störend auswirken.

Als geeignetes Material hat sich bei diesen Anforderungen nur Teflon erwiesen. Alle anderen Materialien schieden aufgrund ihrer geringen Temperaturbeständigkeit aus. Zur Verwendung kam schließlich mikroporöses Teflon mit einer Porenweite von ca. 10 µm. Da Teflon zwar temperaturbeständig ist, aber unter Druck und Temperatur zu fließen beginnt, war es wichtig zu wissen, ob es seine Eigenschaften während der Herstellung der Plaketten bzw. während der Thermodesorption verändert. Vor allem bestand die Frage, ob die Porenstruktur in sich zusammenfällt. Entscheidendes Untersuchungskriterium hierfür ist der so genannte „bubble point“. Hierbei wird eine Membran in einen Halter eingelegt und auf der einen Seite der Membran ein variabler Luftüberdruck angelegt. Diese Anordnung wird dann in ein Wasserbad getaucht. Der „bubble point“ bezeichnet den Druck, bei dem Luftblasen die Membran durchdringen und im Wasserbad an die Oberfläche perlen.

Wichtig für die Aufnahme der Analyten in den Sammler ist das Membranmaterial, welches direkt über der Spiralnut, die das Adsorbens beinhaltet, liegt. Dieses Material wird allerdings zu keinem Zeitpunkt einem erhöhten Druck ausgesetzt (da aufgrund der darunter liegenden offenen Spiralnut kein Gegendruck vorhanden ist). Die für die Herstellung der Plaketten durchaus gewünschte Eigenschaft von Teflon unter Druck und Temperatur zu fließen, tritt also an den für die Probenahme entscheidenden Stelle der Membran gar nicht in Erscheinung. Eine Veränderung der Materialeigenschaften der Membran konnte aus diesem Grund auch nicht beobachtet werden. Sammler, die schon mehrfach benutzt worden waren, zeigten im weiteren Verlauf des Projektes auch keine Veränderung ihrer Sammeleigenschaften.

Eine weiter günstige Eigenschaft von Teflon ist, dass es ein sehr unpolares Material ist. Für die Probenahme mit TOPAS bedeutet dieses, dass z.B. Wasser, welches in der Gaschromatographie immer zu Problemen führt, gar nicht erst auf den Sammler gerät. Da auch Tenax ein sehr unpolares Adsorptionsmaterial ist, welches Wasser nur im geringen Ausmaß anreichert, verstärken sich so die Eigenschaften vom Membran- und Adsorbensmaterial. Einschränkend muss allerdings erwähnt werden, dass die Verwendung von Tenax und Teflon zwar die Anreicherung von Luftfeuchtigkeit weitestgehend ausschließt, damit aber natürlich gleichzeitig die Probenahme von sehr polaren und flüchtigen organischen Luftschadstoffen wie z.B. Methanol unmöglich gemacht bzw. erschwert wird.

2.5 Arbeitspunkt e): Planung und Bau der Passivsammler und TCT-Injektoren

Zur Konstruktion thermodesorbierbarer Passivsammler sind vielfältige Voraussetzungen zu beachten. Zum einen sind der Diffusionsquerschnitt und die Diffusionsstrecke limitierende Faktoren für die Aufnahmezeit und damit für die Nachweisgrenze. Zum anderen muss eine Geometrie vorliegen, die eine totvolumenfreie Durchströmung des Adsorbensbettes mit dem Desorptionsgas ermöglicht. Schließlich müssen Materialien gewählt werden, die die erforderlichen Temperaturen aushalten. Letzter Schritt ist die Anpassung eines Thermodesorptionsofens mit Kühlfalle, wobei hier hohe Anforderungen an die Dichttechnik gestellt werden, um einen vollständigen und schmalbandigen Probentransfer von den Passivsammlern auf die Trennsäule des Gaschromatographen zu erzielen.

2.5.1 Aufbau der Passivsammler

Die prinzipielle Geometrie der neuen thermodesorbierbaren Passivsammler sollte plattenförmig sein, da so ein großer Diffusionsquerschnitt und eine kurze Diffusionsstrecke vorliegen. Dieses ist essentiell für die Leistungsfähigkeit der Sammler.

In einem ersten Schritt wurde in Abstimmung mit einem Feinmechaniker das Material für die Sammler festgelegt. Die Wahl fiel auf Messing, da dieses sehr leicht zu bearbeiten ist und gute Wärmeleiteigenschaften zeigt. Zusätzlich hat sich dieses Material bereits an verschiedenen Stellen im Bereich der Gasversorgung von Gaschromatographen bewährt.

In einem zweiten Schritt musste dann die Größe des Sammlers prinzipiell festgelegt werden. Damit der Sammler nicht zu groß und auch das Gewicht nicht zu unhandlich wurde, sind der Durchmesser auf 38 mm und die Dicke auf 6 mm festgelegt worden. Bei diesen Dimensionen des Sammlers konnte auch der notwendige Raum für die Aufnahme des Adsorbens so groß ausgestaltet werden, dass die Menge für eine effektive Probenahme ausreicht.

Als nächstes mussten die Grundvoraussetzungen für die Thermodesorption geschaffen werden. Hierzu gehören die Möglichkeiten einer Trägergasversorgung und der Ableitung des Desorptionsgases in die Kühlfalle. Zwei Alternativen standen hierbei zur Wahl. Zum einen kann das Trägergas über die große Stirnfläche direkt in den Sammler durch das Adsorbens geleitet werden, wobei dann die Ableitung in die Kühlfalle im Boden des Sammlers integriert werden müsste. Von dieser Variante wurde Abstand genommen, da zu große Probleme bei der notwendigen hitzebeständigen Abdichtung des Sammlers und der Gasflüsse abzusehen waren. Die andere Alternative bestand in dem zusätzlichen Ansetzen von zwei 1/16" Edelstahlkapillaren an den Rändern des Sammlers, über die dann die Gasflüsse zu und vom Adsorbens geleitet werden. Bei dieser Variante war die Abdichtung der Edelstahlkapillaren erheblich einfacher, da auf die bewährten Vespelferrules zurückgegriffen werden konnte. Zugleich konnten bei dieser Ausführung große Teile üblicher Thermodesorptionsinjektoren wie Trägergasversorgung, Aufgabekopf, Grundgerüst und Kühlfalle übernommen werden. Lediglich der Desorptionsofen musste den neuen Gegebenheiten angepasst werden.

Ein weiterer Aspekt bei den Grundvoraussetzungen für die Thermodesorption ist die vollständige Durchspülung des Adsorbens mit dem Trägergas, da diese für eine schnelle und quantitative Überführung der Analyte notwendig ist. Deshalb darf nicht ein einziger großer Raum für die Aufnahme des Adsorbens geschaffen werden, sondern es muss vielmehr eine Desorptionsgasführung in den Sammler integriert werden. Zu diesem Zweck wurde eine spiralförmige Nut mit einem Querschnitt von 2,5 mm x 2,5 mm und einer Länge von 210 mm in den Grundkörper des Sammlers eingearbeitet. Hieraus resultiert ein Diffusionsquerschnitt von ca. 5,25 cm². In dem so geschaffenen Raum können ca. 275 mg Adsorbens eingebracht werden. Die Anschlüsse der Edelstahlkapillaren befinden sich an beiden Enden der Nut, so dass das gesamte Adsorbens vollständig durchspült wird. Trotz des scheinbar umständlichen Aufbaus ist der tatsächliche Bau des Sammlers von der feinmechanischen Seite her mit sehr geringen Mitteln möglich. Ebenso ist eine spätere Produktion mit modernen Fräsmaschinen in großen

Stückzahlen bei geringen Kosten durchführbar. Abbildung 2 zeigt den Aufbau des Grundkörpers der Thermodesorptionspassivsammler. Man erkennt deutlich, dass die Diffusionsrichtung für die Probenahme und die Desorptionsrichtung, entgegen anderer Sammler und auch entgegen den Röhrchen für die aktive Probenahme, im rechten Winkel zueinander stehen. So ist einerseits ein großer Diffusionsquerschnitt für die Probenahme und ein enger Querschnitt für die totvolumenfreie Desorptionsgasspülung geschaffen worden. Dieses waren die Voraussetzungen für eine hohe Leistungsfähigkeit der neu entwickelten thermodesorbierbaren Passivsammler.

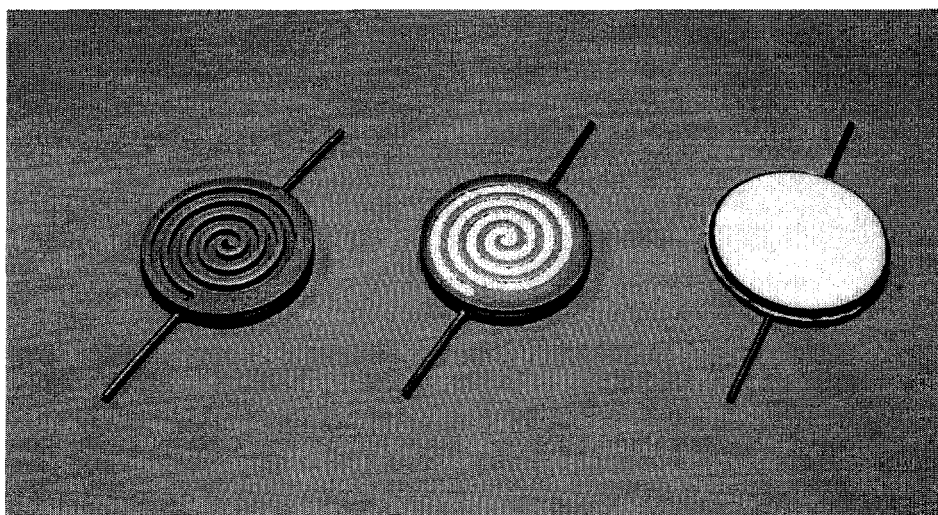


Abbildung 2: Aufbau der Passivsammler Messinggrundkörper mit Edelstahlkapillaren, gefüllt mit Tenax, gekapselt mit einer Teflonmembran

In einem nächsten Schritt musste eine Kapselung des Adsorbens vorgenommen werden, damit es nicht aus der Nut herausfallen kann. Hierbei wurde zunächst auf Polymermembranen zurückgegriffen, die über die Oberfläche des Sammlers gespannt werden. Die Verwendung solcher Membranen bietet mehrere Vorteile. Neben dem bereits erwähnten Schutz des Adsorbens, soll diese Membran eine möglichst gleichmäßige und rein permeationskontrollierte Aufnahme der Analyten gewährleisten, da durch die Kapselung jegliche Konvektion ausgeschlossen wird. Bei der Auswahl der Membran musste darauf geachtet werden, dass diese eine hohe maximale Arbeitstemperatur besitzen, damit sie nicht zwangsläufig während der Thermodesorption zerstört werden. Als Material kommt hier z.B. Teflon in Frage. Die Befestigung der Membran auf dem Sammler erfolgt in der Weise, dass in dessen Schmalseite eine zusätzliche kleine Rille eingearbeitet wurde und die Membran dann unter Zuhilfenahme eines hitzebeständigen O-Ringes plan auf den Sammler gespannt wird. Da die eingefräste Nut ganz mit dem Adsorbens gefüllt ist, wird die Diffusionsstrecke innerhalb des Sammlers gleich Null und der einzige Diffusionswiderstand wird durch die verwendete Membran verursacht. Um diesen Widerstand zu minimieren, wurde eine Teflonmembran mit einer möglichst großen Porengröße verwendet. Zur Anwendung kam schließlich ein mikroporöser Membranfilter aus reinem PTFE mit einer Porengröße von 10 µm und einen Durchmesser von 45 mm.

2.5.2 Aufbau des Thermodesorptionsinjektors für die Passivsammler:

Zu dem oben beschriebenen Thermodesorptionspassivsammler musste nun noch ein entsprechender Injektor gebaut werden. Wie bereits angeführt, war die Geometrie des Sammlers so ausgelegt, dass viele Bauteile üblicher Injektoren übernommen werden konnten, nur die Desorptionseinheit musste neu konzipiert werden.

Zunächst musste eine praktikable Lösung für die Abdichtung der Stirnfläche des Sammlers, über die die Membran gespannt ist, erarbeitet werden. Erste Versuche die gesamte Stirnfläche mittels

Septummaterialien bzw. stärkeren Teflonscheiben abzudichten schlugen fehl, da über die große Fläche durch den notwendigen Anpressdruck Kräfte aufgebaut werden, die zu Verformungen des Dichtmaterials führen. Ein gangbarer Weg ist die Abdichtung nur über den äußeren Rand des Sammlers. Hierzu wurde ein exakt auf den Sammler passender Dichtungsdeckel aus Messing gefertigt, in dessen Innenseite sich eine auswechselbare O-Ring-Dichtung aus Teflon befindet. Die Abdichtung der einzelnen Windungen der Spiralnut untereinander erfolgt durch die Membran selbst. In Abbildung 3 ist zum besseren Verständnis das Dichtsystem graphisch dargestellt.

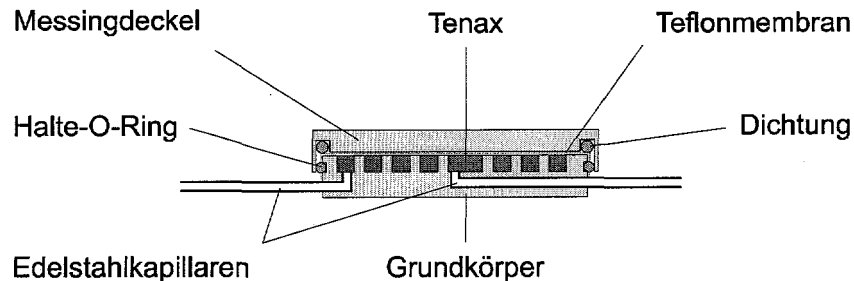


Abbildung 3: Aufbau des Dichtungssystems der Passivsammler

Das Dichtungssystem mit einem Messingdeckel hat zudem den Vorteil, dass so auch eine Möglichkeit zur kontaminationsfreien Lagerung und Transport geschaffen worden ist.

Nachdem das Dichtungsproblem gelöst war, musste in einem weiteren Entwicklungsschritt die Desorptionseinheit an die Gegebenheiten angepasst werden. Geplant war ein Aluminiumkörper, der entsprechende Aussparungen zur Aufnahme des Sammlers aufweist. Zusätzlich mussten noch Heizpatronen und Thermoelemente zur Temperaturregelung und -kontrolle integriert werden. Zur Abdichtung der Sammleroberfläche sollte der Messingdeckel mit dem Teflon-O-Ring fest auf den Sammler gepresst werden, wobei auch der Innendruck durch das Trägergas kompensiert werden musste. Zur Erzeugung dieses Anpressdruckes waren entweder eine Schraube oder ein Bajonettverschluß denkbar, wobei sich letzterer als einfacher zu handhaben erwies.

Die letztendlich verwendete Ausführung dieser Desorptionseinheit besteht aus einem 80 mm (Höhe) * 50 mm (Breite) * 40 mm (Tiefe) großen Aluminiumblock, in den verschiedene Aussparungen hineingefräst sind. Eine maßstabsgenaue Schnittzeichnung ist in Abbildung 4 zu sehen.

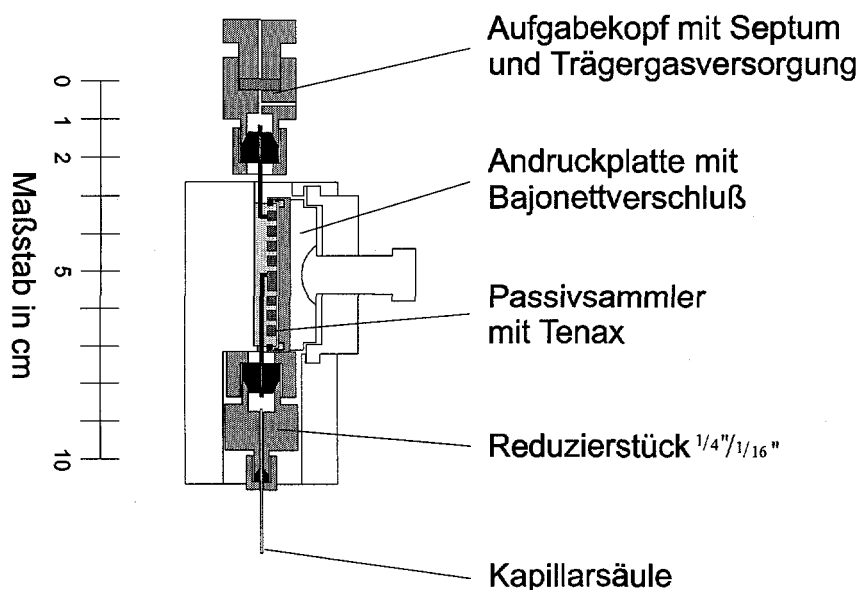


Abbildung 4: Maßstabsgetreue Zeichnung der Desorptionseinheit für TOPAS

Durch einen an der Oberseite befindlichen Schlitz kann der Sammler in diesen Block hineingeführt werden, wobei die untere Edelstahlkapillare des Sammlers in das Reduzierstück zur Kühlkapillare hineinreicht. Dieses Reduzierstück befindet sich ebenso wie bei der Desorptionseinheit für die Aktivsammelröhrchen in einer entsprechenden Bohrung und wird während des Desorptionsvorganges mit temperiert, so dass keine ungeheizten Stellen vorhanden sind, an denen die Analyten rekondensieren können. In die Vorderseite der Desorptionseinheit ist noch eine weitere große Bohrung eingearbeitet, durch die nach Einbringen des Sammlers der Dichtungsdeckel aufgesetzt wird. Der für die Abdichtung benötigte Druck auf diesen Deckel wird mit einer Andruckplatte erzeugt, welche über eine Gewindestange mit einer Halterung aus Edelstahl verbunden ist. Diese wird nach dem Prinzip des Bajonettverschlusses relativ einfach in der Bohrung befestigt und wieder entfernt. Der Aufbau des benötigten Drucks erfolgt schließlich von außen durch das Drehen der Gewindestange. Hierbei werden die Andruckplatte und die befestigte Halterung auseinandergedrückt und der Dichtungsdeckel auf den Sammler gepresst. Mit dieser Anordnung kann der Sammler auch bei einem Überdruck bis zu 150 kPa gegenüber der Umgebungsluft abgedichtet werden.

In dieser Anordnung gleicht die Desorptionseinheit für die Passivsammler dem am ICB schon entwickelten Thermodesorptionsinjektor für die Aktivsammelröhrchen. Der Anschluß für die Trägergasversorgung mit dem eingearbeiteten Septum sowie die Kühlfalle zum Rekondensieren der desorbierten Analyten wurde übernommen. Lediglich der Desorptionsofen an sich wurde modifiziert.

Es ist von entscheidender Bedeutung, in welcher Reihenfolge die einzelnen Arbeitsschritte zum Einbau von TOPAS in die Desorptionseinheit erfolgen. So muss zunächst immer die Abdichtung der Stirnfläche mit dem Dichtungsdeckel erfolgen. Erst dann darf der Anschluss an die Trägergasversorgung und letztendlich die Verbindung mit dem Reduzierstück hergestellt werden. Wird diese Reihenfolge nicht eingehalten und als erstes der Aufgabekopf auf dem Sammler befestigt, so wird die Membran durch den dann anliegenden Trägergasvordruck so weit von dem Sammler weggedrückt, dass das Tenax aus der Nut fällt und danach keine einwandfreie Abdichtung mehr möglich ist. Ebenso muss immer als erstes der Anschluss an die Trägergasversorgung erfolgen und erst dann darf die Verbindung zum Reduzierstück hergestellt werden, da nur so die in dem Sammler befindliche Luft und Wasser herausgespült werden und die mit diesem Stoffen verbundenen Probleme bei der Kryofokussierung umgangen werden.

Die Trägergasversorgung des Injektors erfolgt mit dem selben Aufgabekopf, wie er auch für die Desorptionseinheit für die Aktivsammelröhrchen verwendet wird. Auch hier ist die Möglichkeit gegeben, einen flüssigen Standard direkt in den Sammler zu injizieren und somit eine problemlose Kalibration des Systems vornehmen zu können. Ebenso wird die Steuerung des Injektors durch die selbstkonzipierte Prozesssteuerung DESCON 4 übernommen.

Es war von Anfang an vorgesehen, dass ein möglichst schneller Wechsel zwischen den Desorptionseinheit der Aktivsammelröhrchen und der Desorptionseinheit für die Passivsammler möglich sein soll. Durch die Verwendung der meisten Injektorbauteile bei beiden Systemen ist hierfür die Grundvoraussetzung geschaffen worden. Wie Abbildung 5 zeigt, sind beide Desorptionseinheiten über eine Achse miteinander verbunden, so dass sie eine bewegliche Einheit bilden. Die Kühlfalle mit der Kapillarsäule ist hingegen fest auf dem GC-Ofen installiert. Der Wechsel der Desorptionseinheiten erfolgt nun dadurch, dass die verbundenen Einheiten an der Tragekonstruktion hochgeschoben und um 180° gedreht werden. Nach dem Herunterlassen sind beide Desorptionseinheiten gegeneinander getauscht. Der einzige weiter benötigte Arbeitsschritt besteht in dem Wechsel der Vespelferrule im Aufgabekopf und Reduzierstück, da die Edelstahlkapillare der Passivsammler und die Aktivsammelröhrchen andere Außendurchmesser haben. Der gesamte Umbau dauert nicht länger als 1 min. Hierdurch wird die in das System gelangende Luftmenge soweit minimiert, dass keine erneute Konditionierung der

Säule nötig ist. Dadurch ist es erstmals möglich, dass sowohl Röhrchen der aktiven Probenahme als auch thermodesorbierbare Passivsammler TOPAS direkt nacheinander analysiert werden können.

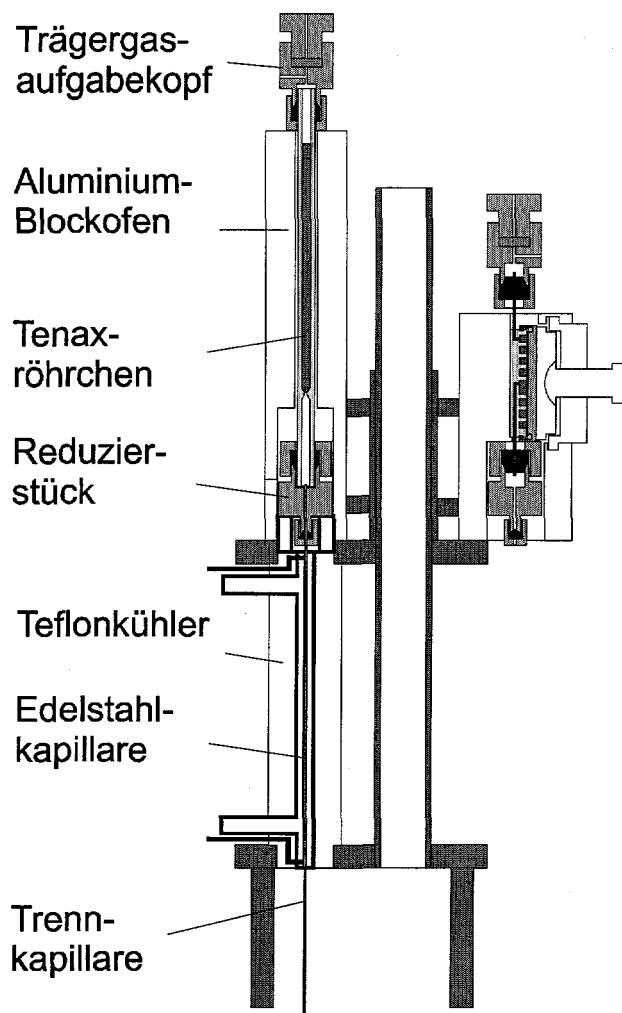


Abbildung 5: Aufbau des gesamten Injektionssystems mit den drehbaren Desorptionseinheiten für Aktivsammelröhrchen und Passivsammlern sowie fest installierter Kühlfalle und hin- und zurücktauschbaren Aufgabekopf

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der Entwicklung dieser Prototypen der TOPAS-Plaketten und des Thermodesorptionsinjektors der Meilenstein des Forschungsvorhabens erfolgreich erreicht werden konnte. Für die TOPAS-Plaketten selber ist eine Geometrie gefunden worden, die gleichzeitig eine große Oberfläche für die Sammlung der Analyten und eine vollständige Durchspülung der Adsorbenschicht für die Thermodesorption ermöglicht. Der Thermodesorptionsinjektor konnte so konzipiert werden, dass er alle Ansprüche an die Dichttechnik erfüllt und auch mit einfachen Mitteln sehr schnell zu realisieren war, wobei auf schon vorhandene Bauteile, wie die Kühlfalle und der Septumaufgabekopf, zurückgegriffen werden konnte.

Die eigentlich relativ einfache Bauweise des Thermodesorptionsinjektors, die zu Beginn des Vorhabens auch ein Forschungsziel darstellte, hat sich im weiteren Verlauf des Vorhabens allerdings als nachteilig herausgestellt. Insbesondere die Bauteile, die für die Gaszu- und Ableitung verschraubt werden müssen, erwiesen sich als Schwachstellen, da sie durch die dauernde Belastung schnell verschlissen, wodurch langwierige Reparaturen notwendig wurden.

Diese Schwachstellen mussten bei der Weiterentwicklung der Prototypen zu einem Nullseriengerät dringend vermieden werden.

2.5.3 Überlegungen zur Weiterentwicklung der Prototypen zu einem Nullseriensystem

Aufgrund der oben beschriebenen Schwachstellen des Prototypen des Thermodesorptionsinjektors sind schon recht frühzeitig im Verlauf des Vorhabens Überlegungen angestellt worden, wie diese in einem weiteren Entwicklungsschritt umgangen werden können.

Entscheiden für eine Serienfertigung der Sammler und des Thermodesorptionsinjektors durch die Fa. GERSTEL war, dass als Kühlfalle bzw. Kryofokussierungseinheit das GERSTEL Kaltaufgabesystem genutzt werden können, in der Form wie es auch schon als Kühlfalle für den Thermodesorptionsofen TDS 2 für Adsorbensröhrchen der aktiven Probenahme verwendet wird. Des weiteren musste ein automatischer Wechsel der Sammler in der Thermodesorptionseinheit möglich sein.

Die Nutzung des Kaltaufgabesystems als Kühlfalle für die Thermodesorption ist schon lange etabliert, so dass die Gasanschluß- und Gastransfertechnik des TDS 2 der Fa. GERSTEL genutzt werden sollten. Auch hier musste lediglich die Desorptionseinheit angepasst werden. Für eine spätere Automatisierung und auch für den Anwendungskomfort sind die Edelstahlkapillare, die als Desorptionsgaszu- und Ableitung bei den Prototypen der TOPAS-Plaketten dienen, hinderlich. Hier sind direkt Überlegungen gemacht worden, wie diese Gasführung in die Desorptionseinheit integriert werden konnte. Die Geometrie des eigentlichen Sammlers war allerdings durch die bis dahin fertiggestellten Prototypen festgelegt.

Prinzipiell sollten so nur die Peripheriebauteile geändert werden. Die eigentliche Geometrie der Sammler war nicht betroffen. Somit sollte es möglich, mit dem an der Universität Münster und dem Institut für Chemo- und Biosensorik gefertigten Sammler und Injektor, die Leistungsdaten des neuen Systems zu untersuchen und festzulegen. Diese so gewonnenen Ergebnisse sollten direkt auf das fertige Produkt übertragbar sein.

2.6 Arbeitspunkt f): Ermittlung der Kenndaten des neuen Systems

Zur Ermittlung der Kenndaten des neuen Systems gehört vor allen Dingen die Bestimmung der Aufnahmeraten der neu konzipierten Sammler. Dieses ist die entscheidende Größe zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit eines passiven Probenahmesystems. Des weiteren müssen alle Parameter des chromatographischen Bestimmungssystems wie die Kalibrierfunktionen mit den daraus ermittelten Größen (Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Arbeitsbereich) ermittelt werden. Für all diese Untersuchungen wird ein definiertes Prüfgasgemisch benötigt. Zunächst musste deshalb die Funktion der Prüfkammer, in der die Beaufschlagung der Passivsammler erfolgen sollte, überprüft werden.

2.6.1 Bestimmung der Dynamik der Prüfkammer

Die Überprüfung der Reinheit der Prüfkammer zeigte, dass die BTEX-Blindwerte innerhalb der Kammer sehr gering sind. Im folgenden wurde das Ansprechverhalten der Kammerkonzentration nach einer Veränderung des eingespeisten Prüfgases ermittelt. Aufgrund dieser Untersuchung konnte dann eine Aussage darüber gemacht werden, ob eine vollständige Durchspülung der Kammer gewährleistet ist oder sich sogenannte Senken in ihr befinden. In diesem Fall ist eine zusätzliche aktive Durchmischung des Kammervolumens notwendig. Des weiteren sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, ob und in welchem Ausmaß die Simulation von Belastungsspitzen mit der Kammer möglich ist.

Vor der Bestimmung der Dynamik wurde zunächst über einen Zeitraum von 24 h die Kammer mit synthetischer Luft gespült, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu erreichen. Anschließend wurde in 6 Stufen die Kennzahl der Mischapparatur bis auf den möglichen Maximalwert angehoben und der zeitliche Verlauf der BTEX-Konzentration im Inneren aufgezeichnet. Zu diesem Zweck wurden vor und nach den Konzentrationsveränderungen zu unterschiedlichen Zeiten jeweils 1 L Luftprobe aus dem Probenahmeventil der Kammer entnommen und auf ihren BTEX-Gehalt hin analysiert.

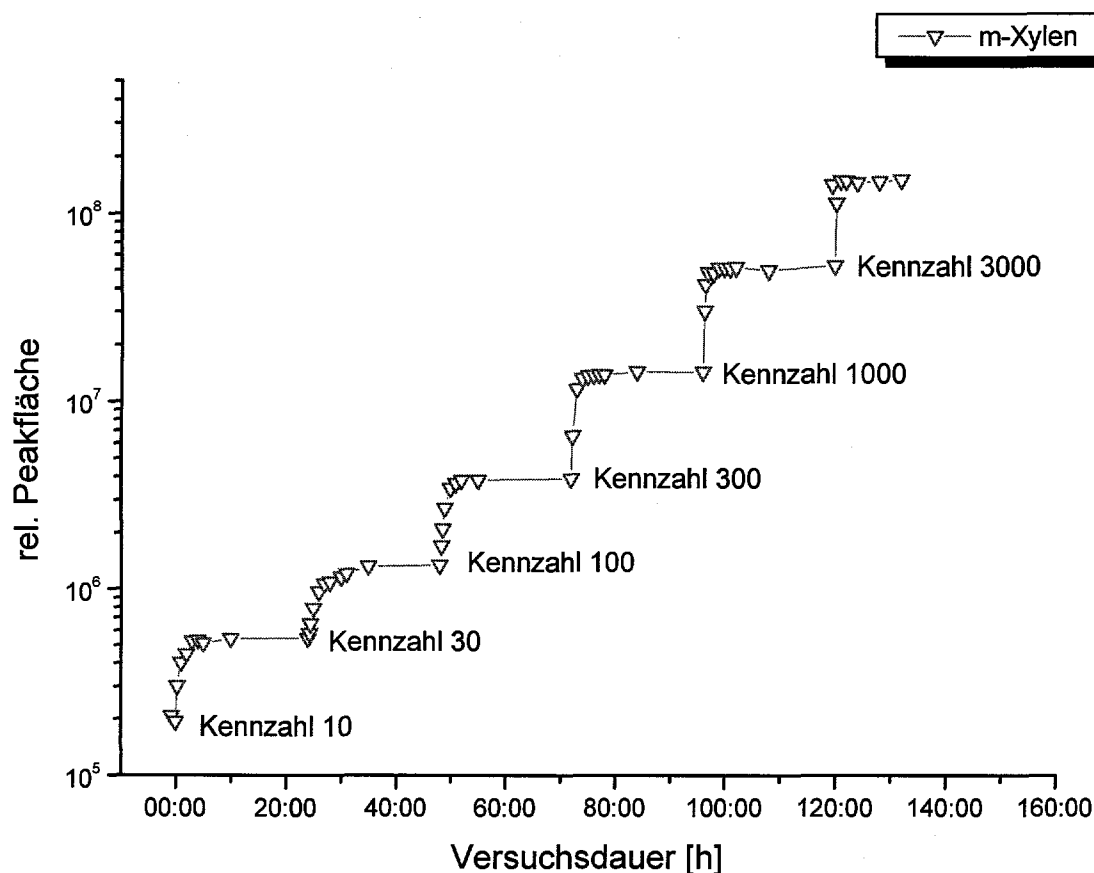


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf der messbaren Peakflächen in einer 1 L Luftprobe für m-Xylen nach der Veränderung der in die Kammer eingespeisten Gaskonzentration

In Abbildung 6 ist die bei m-Xylen gemessene Peakfläche gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit der Abbildung wird hier auf die Angabe der Fehlerbalken verzichtet, sie ergeben sich jedoch aus der Standardabweichung bei Bestimmungen mit der aktiven Probenahme. An den gekennzeichneten Zeitpunkten (0; 24; 48; 72; 96 und 120 h nach Versuchsbeginn) wurden jeweils höhere Kennzahlen an der Gasmischapparatur eingestellt und somit auch höhere Konzentrationen in die Kammer eingespeist. Es ist gut zu erkennen, dass ein sehr schnelles Ansprechverhalten der Kammerkonzentration auf die veränderten Bedingungen vorliegt. Bereits innerhalb weniger Minuten beginnt die messbare Peakfläche stark anzusteigen und erreicht nach 2 h einen Wert, der mehr als 95 % des jeweiligen Maximalwertes (gemessen nach 24 h) entspricht. Gleichfalls ist aber auch zu sehen, dass das Ansprechverhalten bei geringen Konzentrationen etwas langsamer ist als bei hohen. Trotz der getroffenen Maßnahmen, die Oberflächenaktivität zu verringern, scheint es dennoch zu geringfügigen Absorptionerscheinungen zu kommen, denen im weiteren Verlauf der Untersuchungen jedoch keine weitere Beachtung geschenkt werden muss, wenn die Zeiten zu Einstellung der jeweiligen Kammerkonzentration beachtet werden und da die absolute Kammerkonzentration sowieso immer über eine aktive Probenahme ermittelt wird.

Im Anschluss wurde ermittelt, wie das Verhalten der Kammer bei fallenden Konzentrationen ist und ob die Peakflächen nach der Erhöhung und anschließender Verringerung der Kennzahl wieder identische Werte erreichen. Zu diesem Zweck wurde ausgehend von Kennzahl 300 diese für 24 h auf 1000 erhöht und anschließend wieder auf 300 zurückgestellt. Wie in den

vorangegangenen Untersuchungen wurden zu verschiedenen Zeiten 1 L Luftproben aus dem Probenahmeventil entnommen und analysiert. Wie bei den Bestimmungen zur Dynamik der Kammer, ist auch bei diesen Untersuchungen ein sehr gutes und schnelles Ansprechen der Kammer zu beobachten. Sowohl bei einer Erhöhung, als auch bei der anschließenden Verringerung der eingespeisten Konzentration werden die jeweils neuen Werte in sehr kurzer Zeit, meist innerhalb von weniger als 2 h erreicht. Ebenso deutlich ist auszumachen, daß eine vorübergehende Veränderung der Kennzahl keinen nachhaltigen Effekt auf die in der Kammer messbare Konzentration an BTEX besitzt. Wie bereits angemerkt, ist die Wandadsorption von so geringem Ausmaß, dass eine Vernachlässigung gerechtfertigt ist.

Abschließend kann aus diese Untersuchungen die Erkenntnis gewonnen werden, daß es mit relativ geringen Mitteln möglich ist, eine störungsfrei funktionierende Prüfkammer zu bauen und zu betreiben. Ebenso ist es möglich, stabile Prüfgasbedingungen in dieser Kammer bereitzuhalten und auch Veränderungen innerhalb kurzer Zeit durchführen zu können. Es ist jedoch nicht möglich, sehr kurze, definierte Belastungsspitzen zu simulieren, da hierfür das Ansprechverhalten der Kammer zu träge ist.

2.6.2 Kalibration der BTEX-Konzentration in der Prüfkammer

Der Abschluss dieser eingehenden Anfangsuntersuchungen der Prüfkammereigenschaften und der Parameter der Gasmischapparatur ist die Kalibration der BTEX-Konzentration in der Kammer in Abhängigkeit von der eingestellten Kennzahl und dem eingestellten Volumenstrom für die synthetische Luft an der Gasmischapparatur.

In Abbildung 7 ist die Aufgenommene Kalibrationsgerade für p-Xylen graphisch dargestellt.

Für alle BTEX kann in der Prüfkammer Konzentrationen zwischen ca. 0,2 und 60 ng/L bereitgestellt werden. Der gewünschte Arbeitsbereich von 0,1 bis 75 ng/L, der sich aus Literaturrecherchen ergibt, kann durch die gewählten Anordnung in große Teilen realisiert werden. Somit ist es möglich, die Bestimmungen der Geräteparameter und die Leistungsdaten des Passivsammlers unter realitätsnahen Bedingungen vorzunehmen. Des weiteren kann ein linearer Zusammenhang zwischen der eingestellten Kennzahl der Gasmischapparatur und der in der Kammer messbaren Prüfgaskonzentration ermittelt werden.

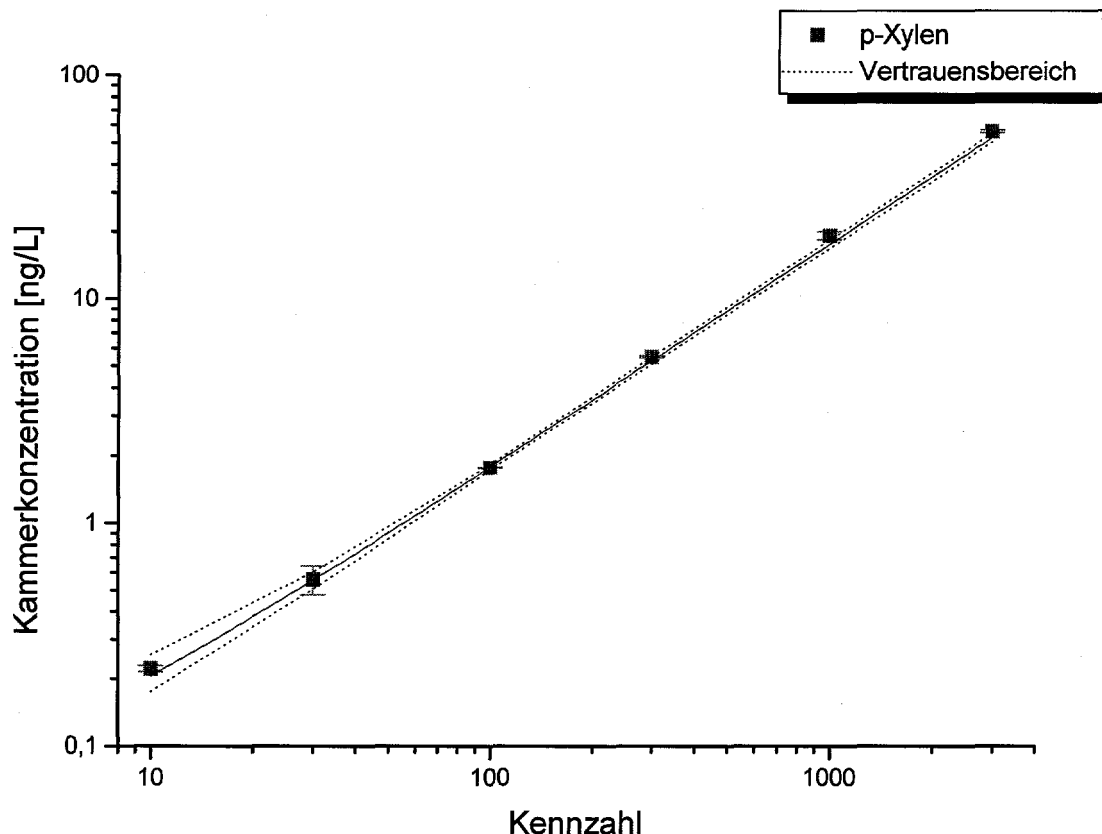


Abbildung 7: Kalibration der Prüfkammer für p-Xylen in Abhängigkeit von der eingestellten Kennzahl bei 50 L/h synthetischer Luft

2.6.3 Optimierung der Geräteparameter

Wie auch bei den Röhrchen der aktiven Probenahme, müssen auch für die TOPAS-Desorptionseinheit die Geräteparameter optimiert werden. Da in beiden Systemen Tenax als Adsorbens verwendet wird, erfolgte zunächst keine neue Bestimmung der optimalen Desorptionstemperatur. Wie bereits bekannt (siehe Zwischenbericht Berichtszeitraum Juli bis Dezember 97), liegt diese in der Analytik der BTEX bei 200°C, und es wird auch in allen folgenden Messungen mit dieser Temperatur gearbeitet. Gleichfalls wird die Kühlfallentemperatur zunächst keiner erneuten Optimierung unterzogen. Auch hier wird der bereits optimierte Wert von -100°C übernommen. Lediglich die Desorptionszeit musste den veränderten Bedingungen angepasst werden.

Die Optimierung erfolgte, wie auch schon bei den Aktivsammelröhrchen, durch die Injektion einer gleichbleibenden Menge eines flüssigen Standards und den anschließenden Vergleich der erhaltenen Peakflächen bei unterschiedlichen Desorptionszeiten.

Die Verhältnisse bei der Desorption sind bei dem TOPAS-System etwas anders gelagert als bei den Aktivsammelröhrchen. Sind hier bereits 15 min ausreichend, um die maximale Desorptionsausbeute zu erzielen, so werden bei TOPAS etwas längere Zeiten (20 min) benötigt. Dieses erklärt sich aus der etwas größeren Menge an Tenax in den TOPAS-Sammlern (ca. 250 mg) gegenüber den Aktivsammelröhrchen (ca. 150 mg).

Nachfolgend sind die optimierten Geräteparameter des TOPAS-Thermodesorptionsinjektors bei einem Desorptionsgasfluß von ca. 1,5 mL/min wiedergegeben:

Desorptionstemperatur	200 °C
Desorptionszeit	20 min
Kühlfalltemperatur	-100 °C
Ausheiztemperatur	200 °C
Ausheizzeit	10 min

Die nachfolgenden Untersuchungen mit der TOPAS-Desorptionseinheit werden unter Verwendung dieser Einstellungen durchgeführt.

2.6.4 Grundkalibration, Nachweisgrenze und Blindwert für das TOPAS-System

Wie bereits bei der Bestimmung der entsprechenden grundlegenden Verfahrensparameter für die Aktivsammelröhrchen (siehe Kap. 2.1.1) beschreiben, wurden auch hier zur Aufnahme der Grundkalibration flüssige Standards der BTEX in n-Pentan durch das Septum im Aufgabekopf direkt in den eingebauten Sammler injiziert. Anschließend wurden die Proben dem gesamten analytischen Verfahren unter Verwendung der optimierten Parameter unterzogen. Die Konzentrationen der Standards lagen zwischen 100 pg/ μ L und 300 ng/ μ L, das aufgegebene Volumen betrug jeweils 0,5 μ L. Auch hier wurde zur Darstellung der Leistungsfähigkeit dieses Systems der MSD im SIM-Modus betrieben. Die ausgewählten Massenfragmente waren gleichfalls m/z 51; 78; 91; 106.

Ein unter diesen Bedingungen erhaltenes Standardchromatogramm mit einer aufgegebenen BTEX-Menge von jeweils ca. 15 ng absolut wird in Abbildung 8 wiedergegeben.

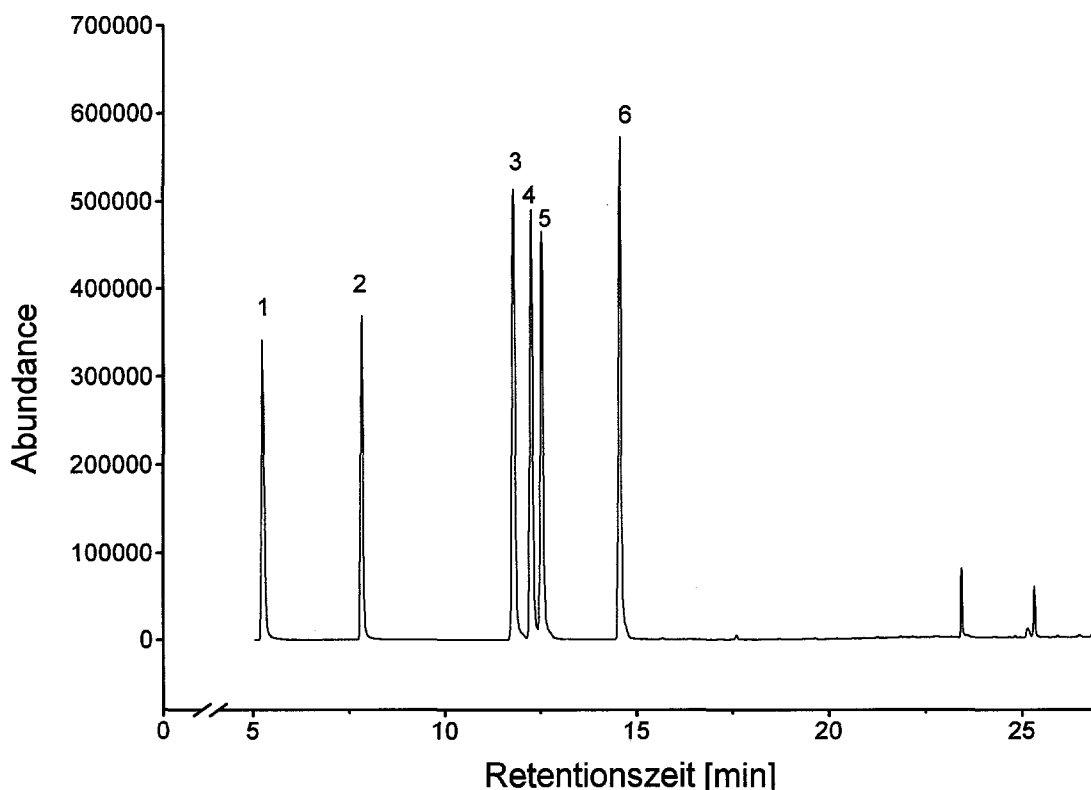


Abbildung 8: Standardchromatogramm der BTEX-Trennung bei der Analytaufgabe über TOPAS
1 Benzen, 2 Toluol, 3 Ethylbenzen, 4 p-Xylen, 5 m-Xylen, 6 o-Xylen

Die Retentionszeiten der einzelnen Verbindungen sind minimal zu höheren Werten verschoben, was jedoch keine weiteren Auswirkungen hat. Nachteilig macht sich aber bemerkbar, daß die Peaks ein größeres Tailing aufweisen, wodurch m- und p-Xylen nicht mehr vollständig basisliniengetrennt werden. Da die Überlagerung 5 % der Maximalpeakhöhe nicht überschreitet, wurde jedoch keine weitere Optimierung der chromatographischen Trennbedingungen vorgenommen.

Nach Auswertung der Integrationsergebnisse erhält man Kalibrationsgeraden, wie in Abbildung 9 für Ethylbenzen graphisch dargestellt ist.

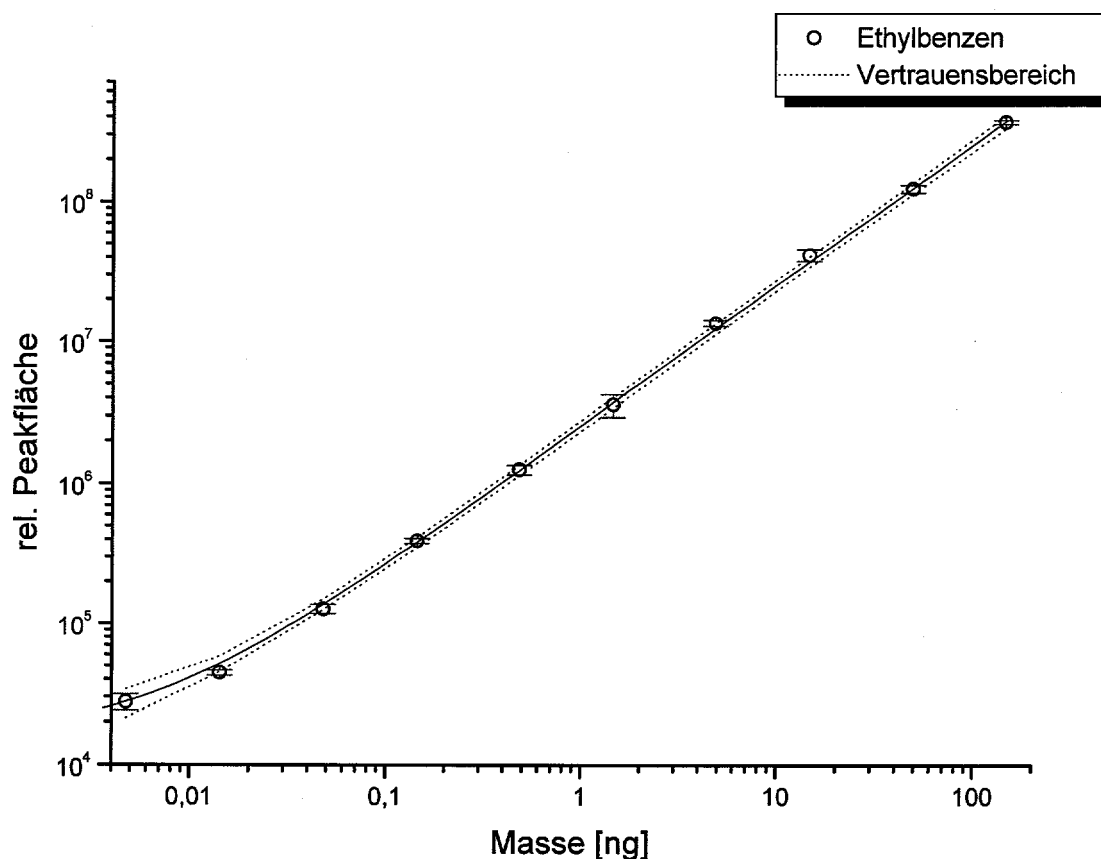


Abbildung 9: Kalibrationsgerade von Ethylbenzen mit TOPAS

Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung einer fünffachen Bestimmung, und die eingezeichnete Regressionsgerade wurden über die gewichtete Regression ermittelt. Zusätzlich ist der Vertrauensbereich für ein Signifikanzniveau von 95 % angegeben.

Sehr deutlich ist die Linearität dieser Kalibrationsfunktion über 3,5 Dekaden zu erkennen, die geringfügig um eine halbe Dekade kleiner ist als bei der Thermodesorption von Aktivsammelröhrchen. Dieser Umstand ist auf den etwas höheren Verfahrensblindwert zurückzuführen, der für die BTEX zwischen 0,03 ng (p-Xylen) und 0,15 ng (Benzen) liegt. Die Ursache für diesen Blindwert ist bei den in TOPAS verwendeten Materialien zu suchen. So besteht die Dichtung in dem Dichtungsdeckel aus Teflon, welches für den technischen und nicht den analytischen Einsatz vorgesehen war. Obwohl diese Dichtung mehrfach gereinigt und ausgeheizt wurde, konnte der Blindwert aber nicht weiter gesenkt werden. Bedingt dadurch sind auch die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Thermodesorption von TOPAS etwas schlechter als die bei der aktiven Probenahme. Die Werte der Nachweisgrenze liegen zwischen 0,02 ng (p-Xylen) und 0,05 ng (Toluen).

In Tabelle 12 sind die Werte für die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, sowie die Blindwerte für die einzelnen BTEX aufgelistet.

Tabelle 12: Verfahrenskennndatendes TOPAS-Thermodesorptionsinjektors

Substanz	Nachweisgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]	Blindwert [ng]
Benzen	0,03	0,09	0,15
Toluen	0,05	0,15	0,14
Ethylbenzen	0,03	0,09	0,04
p-Xylen	0,02	0,06	0,03
m-Xylen	0,03	0,09	0,09
o-Xylen	0,03	0,09	0,05

Der Schätzwert der Standardabweichung bei der Probenüberführung durch Thermodesorption mit TOPAS beträgt durchschnittlich 6,7 % und unterscheidet sich nicht von denen der Aktivsammelröhrchen.

2.6.5 Bestimmung der Wiederfindungsrate für die Thermodesorption mit TOPAS

Nach der Optimierung der Desorptionsparameter und der Aufnahme der Kalibrationsgeraden erfolgte wiederum eine Bestimmung der Wiederfindungsrate bei der Thermodesorption der BTEX von TOPAS. Dieses konnte jedoch nicht durch einen direkten Peakflächenvergleich mit dem on-column-Injektor geschehen, da sich die Blindwerte signifikant unterscheiden. Um dennoch die gewünschten Daten zu erhalten, wurde ein anderer Weg der Bestimmung gewählt. Hierbei wurde auf den Umstand zurückgegriffen, dass die Wiederfindungsrate direkt die Empfindlichkeit des Systems beeinflusst. Die Bestimmung erfolgte dementsprechend dadurch, dass die Steilheiten der erhaltenen Kalibrationsgeraden miteinander verglichen und daraus die Wiederfindungsraten errechnet werden. Als Referenzsystem wurde in diesem Fall nicht der on-column-Injektor, sondern die Desorptionseinheit für die Aktivsammelröhrchen verwendet, da hierbei die erforderlichen Umbaumaßnahmen an dem System erheblich geringer sind und die Aufnahme der Kalibrationsgeraden in kurzer Zeit erfolgen kann. In Tabelle 13 sind die so bestimmten Wiederfindungsraten für die Thermodesorption mit TOPAS aufgelistet.

Tabelle 13: Wiederfindungsrate für die Thermodesorption mit TOPAS

Substanz	Steilheit bei Aktivsammelröhrchen [1/ng]	Steilheit bei TOPAS [1/ng]	Wiederfindungs- rate [%]
Benzen	1596990	1141342	71,5
Toluen	1645543	1124305	68,3
Ethylbenzen	2520781	175183	69,5
p-Xylen	2197394	1471771	67,0
m-Xylen	2258808	1708688	75,7
o-Xylen	2397827	1827041	76,2

Die gefundenen Wiederfindungsraten von durchschnittlich 71 % für die BTEX sind verglichen mit den Aktivsammelröhrchen relativ gering und es liegt der Schluss nahe, dass eine nicht ausreichende Desorption hierfür verantwortlich ist. Die Überprüfung dieser Annahme erfolgte dadurch, dass bei verschiedenen Analytmengen nach der eigentlichen Bestimmung eine nochmalige Analyse des Sammlers durchgeführt wurde. Die bei diesen Nachdesorptionen gefundenen Analytmengen liegen bei allen untersuchten Substanzen unter 3 % der ursprünglich aufgegeben Mengen. Das Zurückbleiben der Analyte auf dem Sammler konnte damit als Grund für die niedrigen Wiederfindungsraten ausgeschlossen werden. Eine andere mögliche Erklärung kann in einem Durchbruch der Analyte durch die Kühlfalle liegen. Eine Absenkung der Kühlfalltemperatur auf -120°C sollte in diesem Fall höhere Wiederfindungsraten ergeben, da dies jedoch nicht der Fall war, scheidet auch diese Erklärung aus. Eine letzte Möglichkeit für die relativ geringen Wiederfindungsraten können eventuell vorhandene Undichtigkeiten an der Membrandichtung sein. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aber äußerst gering, da diese Bauteile nach der Anfertigung einer umfangreichen Dichtigkeitsprüfung unterzogen wurden, wobei keinerlei Undichtigkeiten festzustellen waren.

Für die nachfolgenden Untersuchungen und die Messungen von Realproben ist die absolute Höhe der Wiederfindungsrate auch nicht entscheidend, da dieses Thermodesorptionssystem den Vorteil gegenüber anderen besitzt, dass die Kalibration durch die Injektion flüssiger Standards in den Sammler geschieht und nicht extern über einen anderen Injektor erfolgt. Somit geht die Wiederfindungsrate der Thermodesorption bereits in die Empfindlichkeit des Systems mit ein, und ein nachträgliches Einrechnen bei der Gehaltsbestimmung von Realproben ist nicht notwendig. Weiterhin sind die Kalibrationsfunktionen über einen weiten Bereich linear, und auch die Spannbreite des Vertrauensbereiches ist sehr klein. Aufgrund dieser Befunde erscheint es auch gerechtfertigt, dass die relativ geringen Wiederfindungsraten im weiteren nicht berücksichtigt werden.

2.6.6 Bestimmung der Aufnahmezeiten des TOPAS

Neben den Verfahrenskennndaten bei der Thermodesorption ist die Aufnahmezeit des neuen Thermodesorptionssammlers TOPAS die entscheidende Größe, die letztlich die Leistungsfähigkeit und damit auch die Möglichkeiten einer breiteren Einführung dieses Systems in die Luftanalytik bestimmt. Zur Bestimmung dieser Aufnahmezeiten wurden jeweils fünf Sammler in der Prüfkammer unterschiedlichen Zeiten und Konzentrationen an BTEX ausgesetzt und dann auf ihren Gehalt hin analysiert. Anschließend erfolgte die Berechnung der Aufnahmezeit mit Hilfe der bekannten Größen von Kammerkonzentration und Expositionszeit nach Gleichung 1.

$$S_i = \frac{m_{i, \text{ads}}}{C_{i, \text{Kammer}} \times t}$$

S_i	Aufnahmezeit [L/h]
$m_{i, \text{ads}}$	adsorbierte Analytmenge [ng]
$C_{i, \text{Kammer}}$	Analytkonzentration in der Kammer [ng/L]
t	Expositionszeit [h]

Gleichung 1: Berechnung der Aufnahmezeit für Passivsammler

Die so berechneten Aufnahmezeiten geben dann Auskunft darüber, wie groß der durchschnittliche „scheinbare Volumenstrom“ durch den Sammler während der Expositionszeit ist. Bei späteren Realprobenmessungen kann dann wiederum unter Zuhilfenahme der Aufnahmezeit auf die tatsächliche Luftkonzentration zurückgerechnet werden. Um auch die aufgrund der Diffusionsgesetze auftretende Zeitabhängigkeit der Aufnahmezeit bestimmen zu können, wurden verschiedene Expositionszeiten zwischen 1 und 24 h gewählt, bei denen diese Untersuchungen

durchgeführt wurden. Zusätzlich wurde das Verhalten der Aufnahme­rate bei unterschiedlichen Luftkonzentrationen untersucht, um festzustellen, ob sie gemäß der Theorie tatsächlich unabhängig voneinander sind oder dennoch ein funktioneller Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht.

Die Zeitabhängigkeit der Aufnahme­rate von TOPAS ist exemplarisch für Tolu­en bei einer Luftkonzentration von $34,6 \pm 1,2$ ng/L in Abbildung 10 dargestellt.

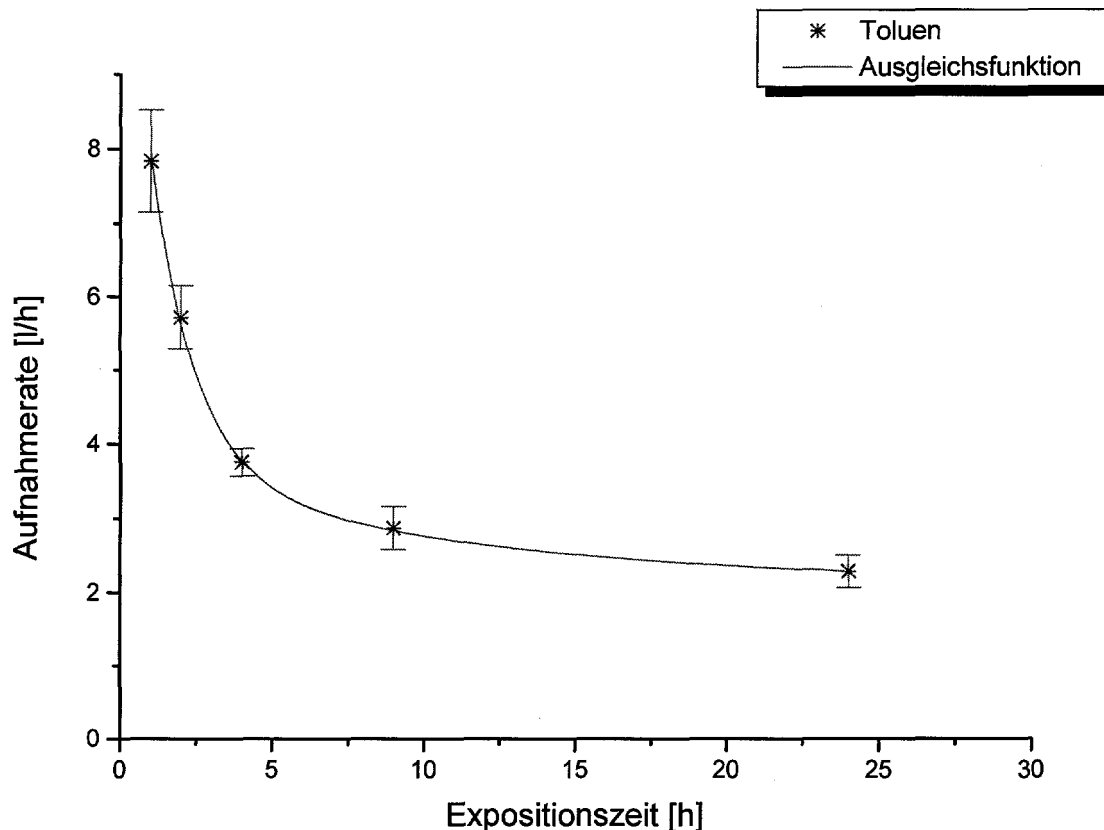


Abbildung 10: Zeitabhängigkeit der Aufnahme­rate von TOPAS für Tolu­en bei einer Luftkonzentration von $34,6 \pm 1,2$ ng/L

Wie bei allen anderen Analyten ist diese sehr ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Aufnahme­rate zu beobachten. Bei einer einstündigen Probenahme liegen die bestimmten Aufnahme­raten für die BTEX zwischen 6 und 8 L/h. Bei einer Verlängerung dieser Zeit sinken die messbaren Aufnahme­raten relativ schnell ab und erreichen bei einer Probenahmedauer von 8 h Werte zwischen 1,5 und 3,5 L/h, die sich bei nochmaliger Verlängerung der Expositionszeit nur noch in erheblich geringerem Maß ändern. Nach einer Probenahmedauer von 24 h liegen bei allen Analyten fast gleichbleibende Aufnahme­raten zwischen 0,95 und 2,54 L/h vor. Diese Werte sind somit erheblich höher als die aller anderen bisher in der Literatur beschriebenen thermodesorbierbaren Pssivsammler und erreichen selbst die Aufnahme­raten, die bisher nur von solchen auf Aktivkohlebasis erreicht werden konnten. In Tabelle 14 sind alle Aufnahme­raten von TOPAS für die BTEX nach 24 h Probenahmezeit aufgeführt.

Tabelle 14: *Aufnahmeraten von TOPAS für die BTEX nach 24 h Probenahmezeit*

Substanz	Aufnahmeraten [L/h]
Benzen	0,95
Toluen	2,11
Ethylbenzen	2,46
p-Xylen	2,54
m-Xylen	2,25
o-Xylen	1,57

Nach der Theorie der Diffusionsgesetzmäßigkeiten, sollten Exponentialfunktionen 1. Ordnung die zeitliche Abhängigkeit der Aufnahmeraten beschreiben. Versuche, derartige Funktionen mit Hilfe eines Computers zu berechnen, blieben allerdings erfolglos. Da aber jeweils für Teilbereiche der experimentell ermittelten Aufnahmeraten eine gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment und den berechneten Funktionen erzielt werden konnte, lag die Vermutung nahe, dass Exponentialfunktionen 2. Ordnung die tatsächlichen Verhältnisse bei TOPAS besser beschreiben. Die Beschreibung der zeitlichen Abhängigkeit der Aufnahmeraten über eine Exponentialfunktion 2. Ordnung liegt auch deswegen nahe, da bei der Probenahme mit TOPAS zwei Diffusionsprozesse auftreten. Erstens die Diffusion bzw. Permeation der Analyten durch die Membran und zweitens die Diffusion von der rückseitigen Membranoberfläche zur Oberfläche des Adsorbens. Beide Prozesse beeinflussen sich gegenseitig über den Ausgleich bzw. Schaffung der verschiedenen Konzentrationsgefälle. Eine derartige Ausgleichsfunktion hat die allgemeine Form:

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{\left(\frac{-x}{t_1}\right)} + A_2 \cdot e^{\left(\frac{-x}{t_2}\right)}$$

Gleichung 2: *Allgemeine Form einer Ausgleichsfunktion 2. Ordnung zur Beschreibung der zeitlichen Abhängigkeit der Aufnahmeraten von TOPAS*

Die Berechnung solcher Funktionen führt dann auch zu dem gewünschten Ergebnis, dass die Funktionsgraphen innerhalb der Fehlerbalken der Messwerte verlaufen. In Abbildung 10 ist der Graph einer e-Funktion 2. Ordnung mit den Parametern:

y_0	$2,14 \pm 0,11$ L/h
A_1	$14,3 \pm 3,2$ L/h
t_1	$1,21 \pm 0,16$ h
A_2	$1,29 \pm 0,29$ L/h
t_2	$7,33 \pm 0,65$ h

eingezeichnet. Dieser verläuft nicht nur in hervorragender Weise durch alle Fehlerbalken, sondern zeigt auch nur geringe Abweichungen von den unterschiedlichen Messwerten. Es ist offensichtlich, dass diese Funktion die unterschiedlichen Vorgänge bei der Aufnahme von Toluol in TOPAS in sehr guter Weise mathematisch beschreiben kann. Ähnliche Funktionen können für alle anderen BTEX ebenfalls bestimmt werden.

In einer weiteren Messreihe wurde der Einfluss der Luftkonzentration auf die Aufnahmeraten bestimmt. Hierzu wurden die Aufnahmeraten bei relativ hohen BTEX-Konzentrationen (ca. 35 - 39 ng/L) und dann auch bei geringeren Werten (ca. 0,2 ng/L) bestimmt. Eine Gegenüberstellung der bei den unterschiedlichen Bedingungen erhaltenen Messwerte für Ethylbenzen ist in Abbildung 11 gezeigt.

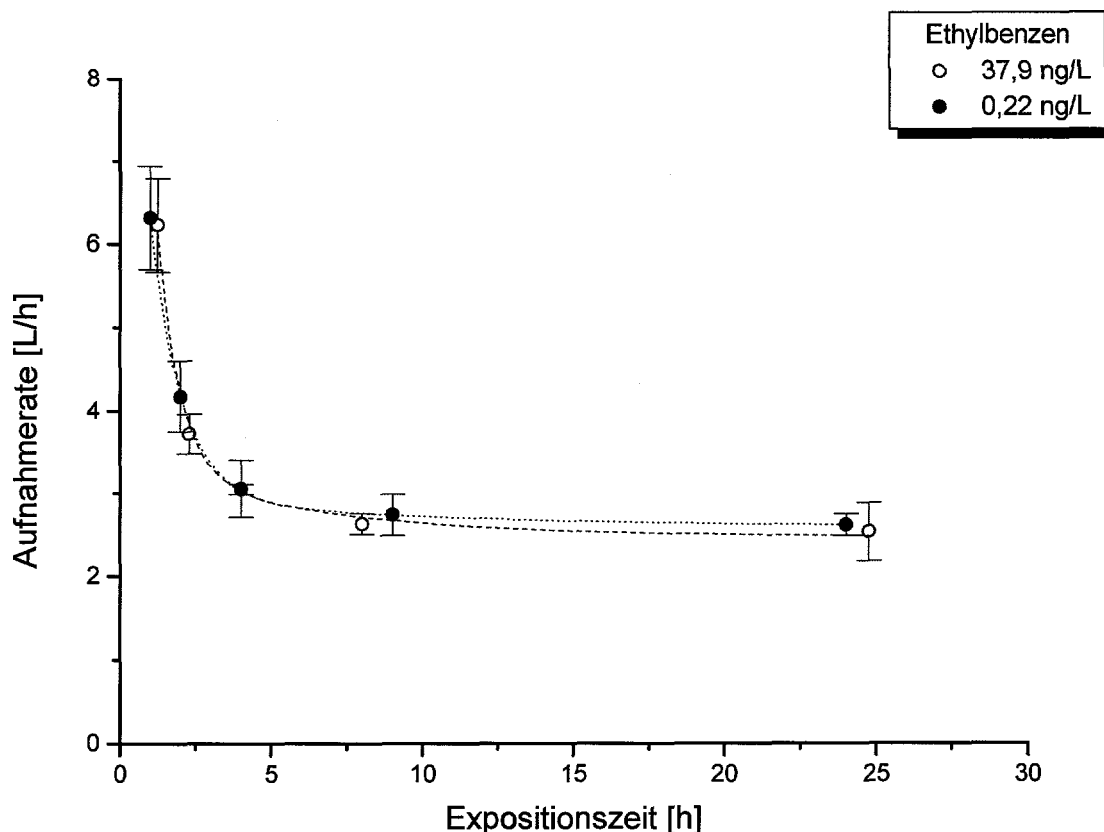


Abbildung 11: Vergleich der Aufnahmeraten von TOPAS für Ethylbenzen bei unterschiedlichen BTEX-Konzentrationen

Die bei den unterschiedlichen Ausgangsbedingungen erhaltenen Aufnahmeraten stimmen, wie der o.a. Abbildung deutlich zu entnehmen ist, im Rahmen der verfahrensbedingten Messgenauigkeit überein. Auch die berechneten Ausgleichsfunktionen weichen nur geringfügig voneinander ab. Die Ergebnisse bei den anderen BTEX ergeben ein ähnliches Bild. Dieses lässt den Schluss zu, dass sich der Sammler TOPAS bezüglich seines Verhaltens bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen gemäß der Theorie verhält, d.h. dass die Aufnahmeraten unabhängig von den vorgelegten Luftkonzentrationen der Einzelanalyte sind.

Bei einer Realprobenmessung ist jedoch nicht die Aufnahmerate an sich die entscheidende Größe, um von der auf dem Sammler gefundene Analytmenge auf die Konzentration in der untersuchten Luft umrechnen zu können, sondern vielmehr das während der Expositionszeit aufgenommene Volumen, welches das Produkt aus der Aufnahmerate und der Expositionszeit ist. Da für die Aufnahmerate eine Exponentialfunktion 2. Ordnung ermittelt wird, es für praktische Arbeiten aber relativ umständlich ist, diese Größe bei jeder Realprobe jeweils neu zu berechnen, wird diese Aufgabe graphisch gelöst. In Abbildung 12 und Abbildung 13 sind für Benzen und m-Xylen das „aufgenommene“ Volumen gegen die Expositionszeit aufgetragen.

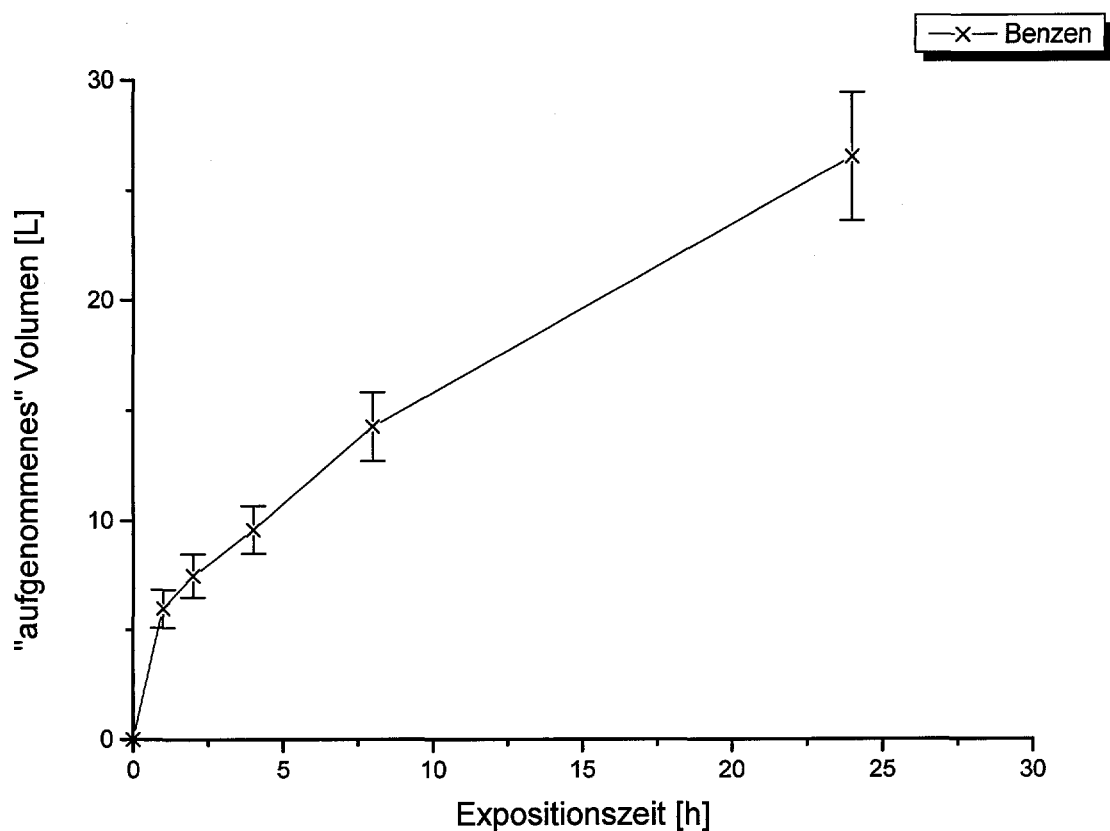


Abbildung 12: Auftragung des von TOPAS „aufgenommen“ Volumens gegen die Expositionszeit für Benzen

Wie bei der Multiplikation einer Exponentialfunktion 2. Ordnung mit einer Geraden nicht anders zu erwarten ist, liegen die Werte für Benzen auf einem gekrümmten Funktionsgraphen, und es ist kein linearer Zusammenhang zwischen dem „aufgenommenen“ Volumen und der Expositionszeit festzustellen. Zu Beginn einer Probenahme wird verhältnismäßig mehr Analyt in den Sammler aufgenommen als im weiteren Verlauf der Probenahme. Bei gleichbleibenden Analytmengen in der Luft während der gesamten Probenahmezeit ist dieses nicht von Bedeutung. Wenn jedoch schwankende Konzentrationen vorliegen, findet eine gewisse Diskriminierung zwischen Anfangs- und Endzeitpunkten einer Probenahme statt. Anders stellt sich dagegen dieser Sachverhalt bei m-Xylen dar.

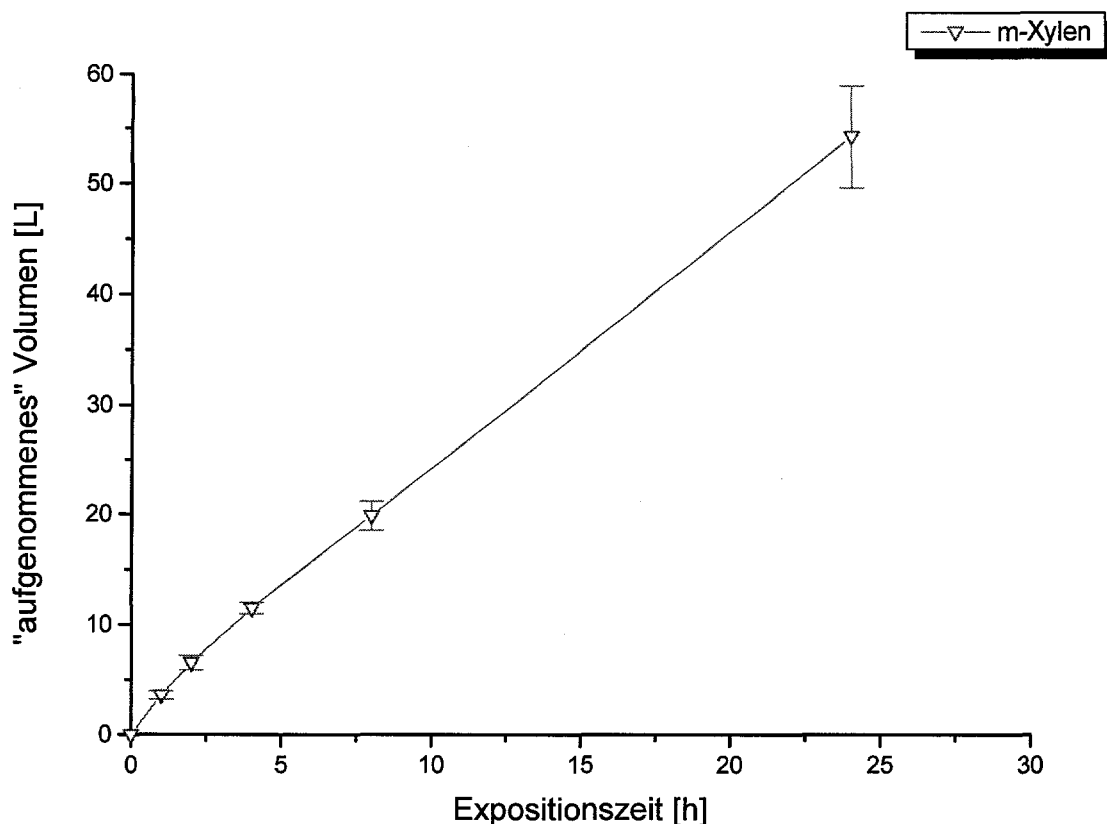


Abbildung 13: Auftragung des von TOPAS „aufgenommen“ Volumens gegen die Expositionszeit für m-Xylen

Über den betrachteten Zeitraum von 0 bis 24 h kann hier ein fast linearer Zusammenhang zwischen der Expositionszeit und dem „aufgenommenen“ Volumen beobachtet werden. Lediglich bei sehr kurzen Probenahmezeiten ist eine leichte Krümmung festzustellen und eine Diskriminierung findet entsprechend nur in sehr geringem Ausmaß statt. Hierdurch ist auch der Fehler bei der Berechnung der BTEX-Konzentrationen vernachlässigbar klein.

Abschließend kann festgestellt werden, daß der neu entwickelte TOPAS erheblich nachweisstärker ist, als alle bislang untersuchten Passivsammler. So ist es möglich, bei einer 8-stündigen Probenahme noch BTEX-Konzentrationen von ~2pg/L eindeutig zu quantifizieren. Dies ist gegenüber den Thermodesorptionspassivsammlern auf Basis der Aktivsammlerröhrchen eine Steigerung um den Faktor 20, und im Vergleich zu Passivsammlern auf Aktivkohlebasis beläuft sich der Faktor auf ca. 3000. Diese hervorragenden Eigenschaften können dadurch erzielt werden, dass TOPAS einen sehr großen Diffusionsquerschnitt (5,25 cm²) und eine sehr kleine Diffusionsstrecke (< 1mm) besitzt. Zusammen ergeben sich daraus die sehr hohen Aufnahmezeiten von 0,95 L/h (Benzen) bis 2,5 L/h (Ethylbenzen bzw. p- und m-Xylen). Durch die Kopplung dieses Sammlers mit der quantitativen Analytüberführung mittels Thermodesorption konnte ein leistungstarkes Analysensystem für eine schnelle und einfache Bestimmung der personenbezogenen Belastung mit flüchtigen luftgetragenen organischen Schadstoffen aufgebaut werden.

2.6.7 Bestimmung der Aufnahmezeiten der ORSA-Sammler

Bei den kommerziell erhältlichen Passivsammlern wird laut Herstellerangaben für störungsfreies Arbeiten eine Mindestluftgeschwindigkeit empfohlen. Diese ist nötig, damit in der direkten

Umgebungsluft des Sammlers im Vergleich zur beprobten Atmosphäre keine Verarmung an Analyten auftritt, was zu veränderten Diffusionsraten und damit zu einer Verfälschung des Analyseergebnissen führen würde. Bei dem ORSA-Sammler ist Mindestluftgeschwindigkeit mit 1 cm/s angegeben. Da die Vergleichsmessungen zu Topas in der Prüfkammer durchgeführt werden sollten, die Luftgeschwindigkeit in dieser aber nicht genau bestimmbar ist, wurde zunächst ermittelt, ob die Aufnahmeraten des ORSA in der Kammer mit den Angaben der Firma Dräger übereinstimmen. Hierzu wurden die Sammler unterschiedlichen BTEX-Konzentrationen ausgesetzt. Weiterhin wurden verschiedenen Expositionszeiten zwischen 1 und 72 h gewählt, bei denen die Aufnahmeraten bestimmt wurden. Die Aufarbeitung der Sammler erfolgte anschließend analog zu der Bestimmung der Wiederfindungsraten durch die Elution mit 1 mL Kohlenstoffdisulfid (s. Kap. 2.1.2). Im Rahmen der gaschromatographischen Analyse zeigte sich dann aber, dass die Detektion am FID für die Mehrheit der Proben zu schlecht ist und eine Quantifizierung damit nicht möglich ist. Diese Probleme treten auch am MSD auf, obwohl hier die Anzahl der bestimmbar Proben um ein vielfaches höher ist.

Bei einer BTEX-Konzentration von jeweils ca. 55 ng/L (Kammerkennzahl 3000) können am MSD die Proben aller unterschiedlichen Expositionszeiten quantifiziert werden. Die daraus ermittelten Aufnahmeraten werden in Abbildung 14 graphisch dargestellt.

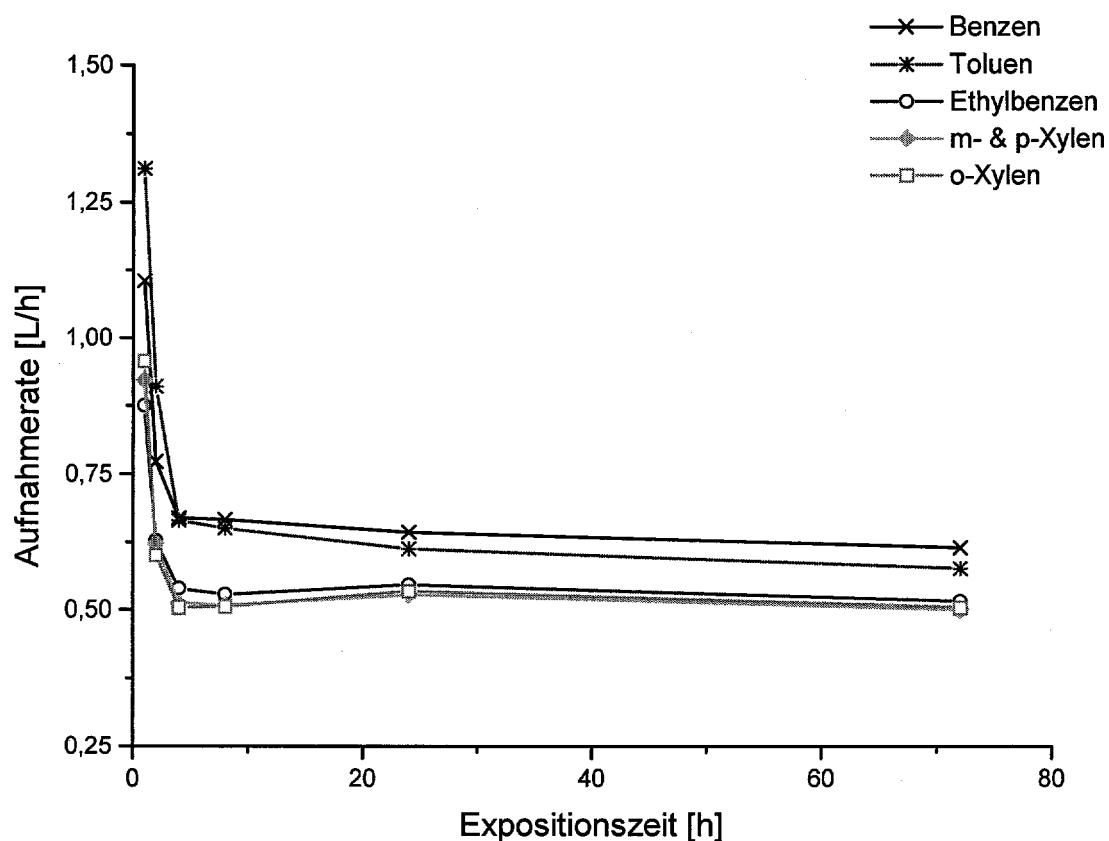


Abbildung 14: Zeitabhängigkeit der Aufnahmeraten des ORSA-Sammlers bei 55 ng/L

Entgegen der sonst üblichen Auffassung, dass bei Passivsammlern auf Aktivkohlebasis keine Zeitabhängigkeit der Aufnahmerate vorliegt, wird in dieser Versuchsreihe eben dieser Zusammenhang beobachtet. Ebenso wie bei TOPAS ist die Aufnahmerate des ORSA-Sammlers zu Beginn der Probenahme relativ hoch, um dann bei längeren Expositionszeiten zunächst stark abzusinken und sich nach ca. 4 h einem konstanten Wert anzunähern.

Ursache für dieses Phänomen kann in der relativ geringen Analytkonzentration liegen, wobei aber eine exakte Erklärung nicht gegeben werden kann. Ein anderer möglicher Grund kann darin liegen, dass diese Zeitabhängigkeit bei höheren Konzentrationen gar nicht oder nur in geringerem Maße vorhanden ist. Das bisherige Fehlen einer Beschreibung in der Literatur ist um so erklärlicher, als dass diese Sammler ursprünglich für den Einsatz in der Arbeitsplatzüberwachung konzipiert wurden und dort auch heute noch in der Mehrzahl eingesetzt werden. Hier werden aber meist Mittelwerte über 8 h benötigt, so dass auch nur die durchschnittliche Aufnahme­rate für diesen Zeitraum von Bedeutung ist. Neben der Arbeitsplatzkontrolle werden diese Sammler auch noch für die Analytik im Niedrigkonzentrationsbereich eingesetzt, dann aber ausschließlich bei Langzeitprobenahmen bis zu mehreren Wochen. Für diesen Einsatzbereich ist eine Veränderung der Aufnahme­rate in den ersten Stunden unerheblich.

Ein Vergleich der sich fast nicht mehr verändernden Gesamtaufnahmerate bei einer Exposition von 72 h mit den Angaben der Herstellerfirma zeigt, dass die in der Prüfkammer bestimmten Werte in hohem Maße mit denen der Firma Dräger übereinstimmen.

Tabelle 15: Vergleich der selbst bestimmten Aufnahme­raten für den ORSA-Sammler mit den Herstellerangaben

Substanz	Ermittelte Aufnahme­rate (72 h) [L/h]	Herstellerangabe der Fa. Dräger [L/h]
Benzen	0,61 ± 0,04	0,57
Toluen	0,57 ± 0,04	0,51
Ethylbenzen	0,52 ± 0,03	0,46
Ø m- & p-Xylen	0,50 ± 0,03	0,45
o-Xylen	0,50 ± 0,03	0,49

Die Ermittlung der Aufnahme­raten des ORSA-Sammlers bei geringen BTEX-Konzentrationen ist mit den erwähnten Schwierigkeiten verbunden. Lediglich der 72 h-Wert bei der Kammerkennzahl 300 (BTEX-Konzentration ca. 5,5 ng/L) liegt noch oberhalb der Bestimmungsgrenze bei der Detektion mit dem MSD.

Tabelle 16: Vergleich der Aufnahme­raten für 72 h des ORSA-Sammlers bei unterschiedlichen BTEX-Konzentrationen

Substanz	Aufnahme­rate bei 55 ng/L [L/h]	Aufnahme­rate bei 5,5 ng/L [L/h]
Benzen	0,61 ± 0,04	0,65 ± 0,09
Toluen	0,57 ± 0,04	0,55 ± 0,08
Ethylbenzen	0,52 ± 0,03	0,55 ± 0,09
Ø m- & p-Xylen	0,50 ± 0,03	0,54 ± 0,07
o-Xylen	0,50 ± 0,03	0,43 ± 0,07

Auch hier zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit eine hervorragende Übereinstimmung der Werte, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass bei der geringen BTEX-Konzentration die Absolutmengen im Bereich der Bestimmungsgrenzen liegen. Die relativ großen Fehler mit bis zu 16 % sind hierdurch zu erklären.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Herstellerangaben zu dem ORSA-Sammler mit der vorhandenen Prüfkammer bestätigt werden können. Die in der Kammer

erzeugbaren Bedingungen erfüllen die Mindestanforderung des ORSA-Sammlers im Bezug auf eine Mindestluftgeschwindigkeit. Gleichzeitig muss aber auch erkannt werden, dass die Aktivkohlesammler für Kurzzeitmessungen nur bei sehr hohen BTEX-Konzentrationen eingesetzt werden können. Ebenso konnte aber gezeigt werden, dass Langzeitprobenahmen von einigen Tagen bei niedrigeren Konzentrationen möglich sind.

2.6.8 Validierung des TOPAS durch Vergleichsmessungen mit aktiver Probenahme

Aufgrund der hohen Aufnahmeraten und der vollständigen Probenüberführung durch die Thermodesorption bei TOPAS und demgegenüber der Probenverdünnung bei der Elution vom ORSA-Sammler, differieren die Arbeitsbereiche beider Systeme erheblich voneinander. TOPAS ist hervorragend für die Luftanalytik im Niedrigkonzentrationsbereich geeignet, dagegen beschränkt sich der Einsatzbereich der Aktivkohlepassivsammler eher auf hohe Analytkonzentrationen. Eine Validierung des Thermodesorptionspassivsammlers durch den Vergleich beider Systeme ist somit nicht möglich. Es war daher nötig, dass andere Verfahren zur Methodenvvalidierung herangezogen wurden.

Da die aktive Probenahme auf Tenax mit anschließender Thermodesorption eine anerkannte Methode für die Luftanalytik im Niedrigkonzentrationsbereich ist, wurde sie auch im Rahmen dieses Projektes für die Validierung des TOPAS adaptiert und für Vergleichsmessungen herangezogen. Um unterschiedliche Einflussgrößen (z.B.: Matrixbestandteile, Luftfeuchtigkeit, u.s.w.) bei der Validierung bereits mit einzubeziehen, erfolgte der Methodenvergleich anhand von Realproben. In einem Vorgriff auf die in Kapitel 2.9 beschriebenen Realprobenmessungen, werden hier bereits die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen vorgestellt.

In unterschiedlichen Messreihen wurden parallel jeweils Aktivproben auf Tenaxröhrchen und Passivproben auf TOPAS gesammelt und anschließend mit dem Prototypen des Thermodesorptionsinjektors analysiert. Um eine Ergebnisverfälschung durch eventuell auftretende Konzentrationsschwankungen bereits bei der Probenahme zu vermeiden, wurden die Aktivproben in der Art genommen, dass die Sammelzeiten des TOPAS und der Tenaxröhrchen gleich lang waren. Durch die Verwendung von nachgeschalteten Sicherheitsröhrchen konnte ein unbemerkter Analytdurchbruch bei dem auf ca. 3 L erhöhten Aktivsammelvolumen sicher ausgeschlossen werden. Eine weitere Absicherung der erhaltenen Ergebnisse sollte dadurch gewährleistet werden, dass die in unterschiedlichen Versuchsreihen verwendeten Probenahmezeiten variiert wurden. Hierdurch konnte eine nochmalige Überprüfung und Validierung der ermittelten Aufnahmeraten erfolgen.

Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt, wobei die Probenahme in allen Fällen in Innenräumen stattgefunden hat. Relativ geringe Luftbewegungen und eine gleichbleibende Temperatur sorgten für eine gute Vergleichbarkeit der gewonnen Daten. In Abbildung 15 sind für die sechs BTEX die mit beiden Systemen erhaltenen Messergebnisse für eine solche Probenahme exemplarisch dargestellt.

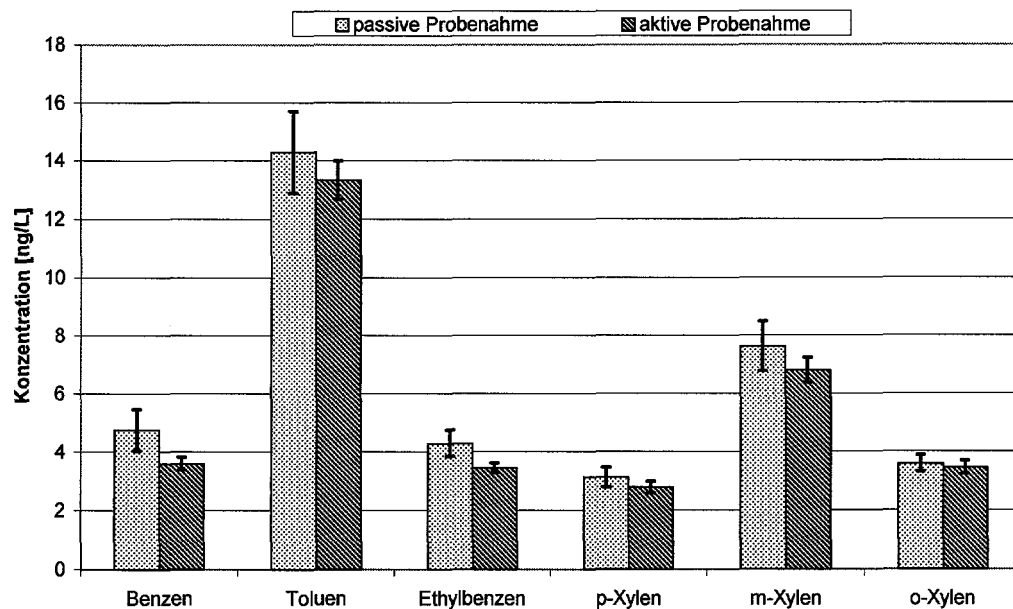


Abbildung 15: Vergleich zwischen TOPAS und Aktivsammelröhrchen für Innenraumlufmessungen

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse bei verschiedenen Expositionszeiten und unterschiedlichen BTEX-Konzentrationen für beide Probenahmesysteme gegenübergestellt.

Tabelle 17: Vergleich zwischen TOPAS und Aktivsammelröhrchen für Innenraumlufmessungen

Substanz	Konz. bei der 1. Vergleichsmessung 3 h [ng/L]		Konz. bei der 2. Vergleichsmessung 4 h 30 min [ng/L]	
	TOPAS	Aktiv	TOPAS	Aktiv
Benzen	4,7 ± 0,7	3,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	2,3 ± 0,2
Toluol	14,3 ± 1,4	13,3 ± 0,7	8,8 ± 0,4	7,6 ± 0,6
Ethylbenzen	4,3 ± 0,4	3,4 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1
p-Xylen	3,1 ± 0,4	2,8 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
m-Xylen	7,6 ± 0,8	6,8 ± 0,4	3,4 ± 0,1	3,0 ± 0,2
o-Xylen	3,6 ± 0,3	3,5 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1

Eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den beiden Verfahren liegt bei den meisten der erhaltenen Messwerte vor. Mit beiden Systemen können sowohl bei unterschiedlichen Probenahmezeiten, als auch bei differierenden BTEX-Belastungen annähernd gleiche Luftkonzentrationen für die betrachteten Analyte gefunden werden.

2.7 Arbeitspunkt e): Weiterentwicklung der Prototypen zur Serienreife

Zur Umsetzung einer serienreifen Weiterentwicklung des Prototypen der Passivsammler und des Thermodesorptionsinjektors sollten folgende Vorgaben erfüllt werden:

- Die Plaketten müssen aus Aluminium gefertigt werden, da es leichter ist und damit während der Probenahme die Probanden kaum behindert. Zudem bietet Aluminium bessere Wärmeleiteigenschaften.
- Die Anschlusskapillaren an den Plaketten müssen entfernt werden, da sie ein hohe Verletzungsgefahr darstellen und zudem leicht verbiegen.
- Die Geometrie der Passivsammler-Prototypen soll unverändert übernommen werden, damit die Leistungsdaten der Prototypen direkt übertragbar sind.
- Der Thermodesorptionsinjektor für die Passivsammler soll auf der Basis des bekannten Thermodesorptionsinjektors für Aktivsammleröhrchen der Fa. GERSTEL entwickelt werden.
- Zur Kryofokussierung soll das bekannte Kaltaufgabesystem der Fa. GERSTEL dienen.
- Die Möglichkeit zur Automatisierung des Plakettenwechsels mittels eines Autosamplers muss von Anfang an verfolgt werden.

2.7.1 Weiterentwicklung der TOPAS-Plaketten

Für die Weiterentwicklung der TOPAS-Plaketten wurde ein Grundkörper aus Aluminium hergestellt, der die gleichen Ausmaße aufweist, wie der Prototyp. Auch die geometrischen Maße der eingefrästen Nut sind gleich (s. Kapitel 2.5.1). Eine Foto des neuen Plakettentyps zeigt Abbildung 16. Auf die Kapillaranschlüsse zur Desorptionsgaszu- und Ableitung wurde verzichtet, da diese in den Thermodesorptionsinjektor integriert werden sollten. Die entsprechenden Anschlußflächen befinden sich demzufolge auf der Rückseite der Plakette. Des weiteren wurde ein Plakettenhalter konzipiert, der sowohl zur Probenahme als auch zum Transport und zur Lagerung verwendet wird (vergl. Abbildung 16). Zur Probenahme werden die Sammler mit der Membranseite nach oben und zur Lagerung und zum Transport einfach andersherum in den Halter eingelegt. Damit die Plaketten nicht aus dem Halter herausfallen, werden sie von einem O-Ring gehalten. Dieser O-Ring dient gleichzeitig zur Abdichtung des Sammlers für die Thermodesorption (vergl. Abbildung 17).

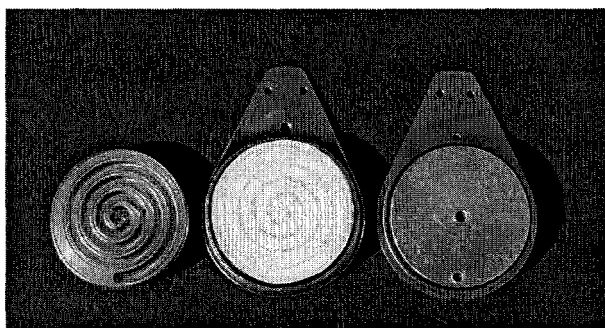


Abbildung 16: Foto der weiterentwickelten Passivsammler

Von links nach rechts:

- Aluminiumgrundkörper des Passivsammler mit eingearbeiteter Spiralnut
- Mit Tenax gefüllter, mit der Teflonmembran gekapselter Sammler, zur Probenahme im Halter fixiert
- Zur Lagerung und Thermodesorption umgedreht im Halter fixierter Sammler, Blick auf Desorptionsgaszu- und ableitung

Bei dem TOPAS-Prototypen aus Messing wurde die Membran zur Kapselung des Sammlers hauptsächlich durch einen O-Ring gehalten. Hier bestand allerdings die Gefahr, dass das Adsorbens aus der Nut fallen konnte, da die Membran nicht stramm auf der Oberfläche des Sammlers auflag. Dieses Problem wurde bei der Neuentwicklung umgangen, indem die Membran mit einer Teflondichtschnur, welche in den Sammler eingearbeitet ist, verschmolzen wird. Hierzu ist in den Aluminiumgrundkörper der Plakette neben der großen Spiralnute für das Adsorbens eine weitere kleinere parallel laufende Spiralnute eingearbeitet worden. In diese kleine Spiralnute wird eine Teflondichtschnur eingepresst. Die Plakette wird dann mit Adsorbens gefüllt und die Membran aufgelegt. Unter Druck und Temperaturerhöhung (ca. 200°C) fängt das Teflonmaterial an zu fließen und das Material der Membran verbindet sich mit dem Material der Dichtschnur. Somit wird jetzt die Membran über die gesamte Metalloberfläche des Sammler gehalten (vergl. Abbildung 17).

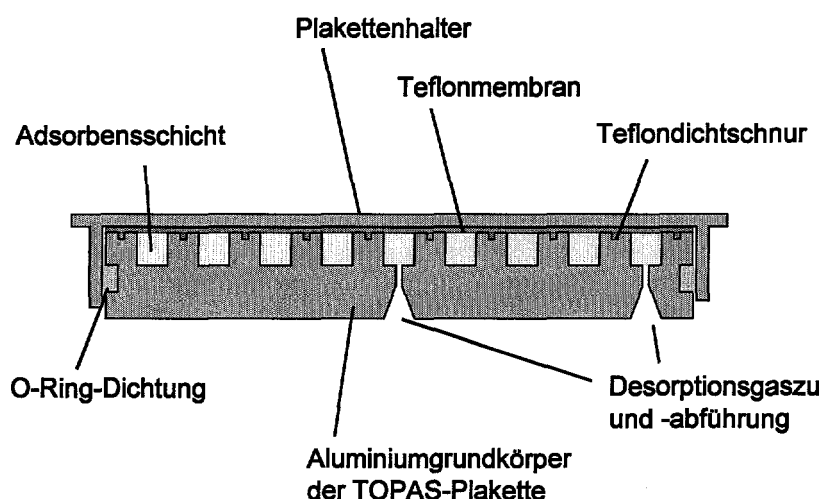


Abbildung 17: Querschnitt durch TOPAS, Abbildung des Dichtsystems für die Thermodesorption

2.7.2 Weiterentwicklung des Thermodesorptionsinjektors

Der Thermodesorptionsinjektor für die weiterentwickelten thermodesorbierbaren Passivsammler wurde auf Grundlage des bekannten Thermodesorptionsinjektors TDS 2 der Fa. GERSTEL GmbH & Co. KG (Mühlheim) gefertigt. Hierbei musste der Desorptionsofen und die Desorptionsgaszu- und Abführung modifiziert werden. Wichtig hierbei war vor allen Dingen für die Zuführung der Sammler eine Technik zu finden, die ohne Verschraubungen auskommt, da diese durch ständiges Auf- und Zuschrauben im Dauerbetrieb zu Undichtigkeiten neigen, wie die Erfahrungen mit dem ersten Prototypen zeigten. Zum anderen sind Techniken, bei denen Verschraubungen geöffnet und geschlossen werden müssen nur sehr schwer mittels eines Autosamplers zu automatisieren. Abbildung 18 zeigt den schematischen Aufbau des weiterentwickelten Injektors.

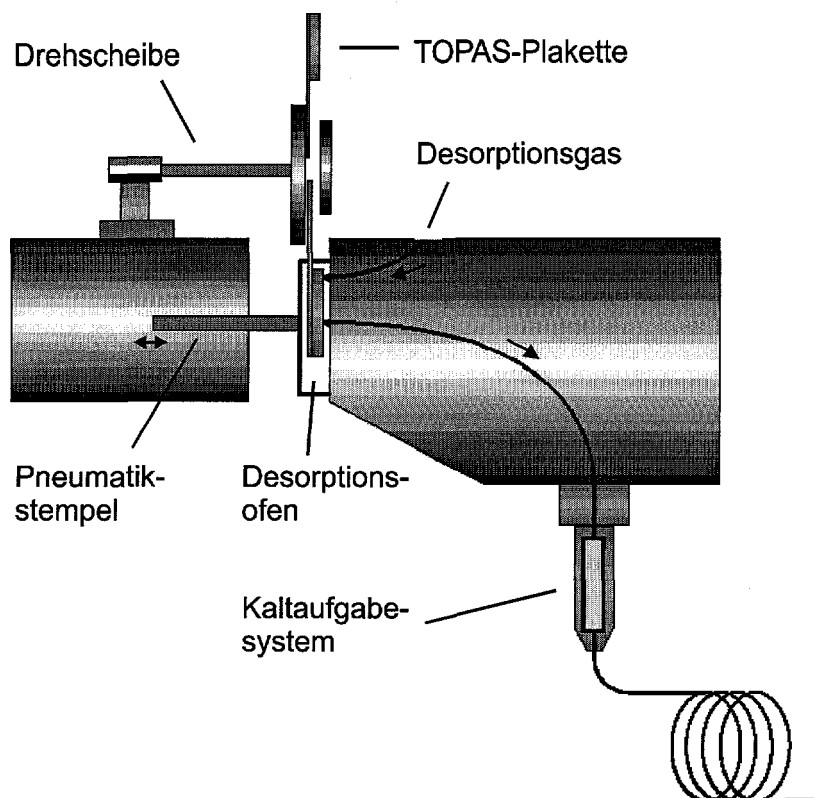


Abbildung 18: Schematische Darstellung des weiterentwickelten Thermodesorptionsinjektors für TOPAS

Die messfertig im Halter fixierten Plaketten werden auf dem Drehteller platziert und in den Desorptionsofen hineingedreht. Anschließend drückt ein Pneumatikstempel die Plaketten gegen eine Platte, die die konisch gefertigten Desorptionsgaszu- und Abführung enthält. Diese Gasanschlüsse werden in die ebenfalls konisch ausgearbeiteten Anschlüsse auf der Rückseite der Sammler gedrückt und so der Gasweg abgedichtet. Bei einem Stempeldruck von 5 bar kann bis zu einem Säulenvordruck von 1,5 bar die Plakette abgedichtet werden. Dieses ist bei der Verwendung eines MSD in der Regel ausreichend. Nach Einbringen der Sammler in den Desorptionsofen wird der Ofen aufgeheizt und die desorbierten Analyte mit dem Gasstrom über die ebenfalls beheizte Transferline in das Kaltaufgabesystem überführt. Das Kaltaufgabesystem dient als Kühlfalle und wird mit flüssigem Stickstoff betrieben. Die Analyte werden während des Desorptionsvorganges auf einer wenige Milligramm enthaltenden Adsorbensschicht (Tenax oder Carbotrap) ausgefroren. Nach dem Desorptionsvorgang wird das Kaltaufgabesystem schnell aufgeheizt und die Analyte auf die gaschromatographische Trennsäule überführt.

2.7.3 Leistungsmerkmale des neuen Systems

Die Geometrie der ursprünglich entwickelten thermodesorbierbaren Passivsammler ist nicht verändert worden. Aus diesem Grund sollten sich die Leistungsmerkmale, wie z.B. die Aufnahmezeiten, nicht oder nur wenig verändert haben. Dieses musste allerdings noch im weiteren Verlauf des Projektes bestätigt werden (s Kapitel 2.8).

Der Aufbau des Thermodesorptionsinjektors hat sich allerdings sehr verändert. Hauptsächlich ist hier zu nennen, dass die Analyten nach der Desorption nicht mehr auf der gaschromatographischen Säule selber getrappt werden, sondern dass hierfür das Kaltaufgabesystem herangezogen wird. Dieses bedeutet, dass mit sehr viel höheren Gasflüssen für die Desorption gearbeitet werden kann und auch eine Probenteilung durch Splittflüsse möglich ist. Beim ursprünglichen Prototypen konnte nur mit dem Trägergasfluss über die GC-Säule desorbiert werden (ca. 1 bis 1,5 mL/min). Auch eine Probenteilung war nicht vorgesehen. Jetzt kann mit sehr hohen Flüssen (einige 100 mL/min) gearbeitet werden. Des weiteren ist sowohl bei dem Schritt der Thermodesorption als auch beim Schritt der Probenüberführung vom Kaltaufgabesystem, auf die GC-Trennsäule eine Probenteilung möglich. Aufgrund dieser multiplen Probenteilung sind bei moderaten Gasflüssen Splittverhältnisse von 1:10.000 erreichbar. Somit ist es möglich sehr hohe Mengen an Analyten anzureichern ohne das gaschromatographische System zu überladen. Beim ursprünglichen Prototypen konnte dieses nur über die Probenahmezeit, also die Probenanreicherung selber, gesteuert werden.

Entgegen dem ursprünglichen Prototypen ist es allerdings nicht möglich in einen bereits im Desorptionsofen eingesetzten Sammler Flüssigstandard zu injizieren. Auf einen entsprechend benötigten Septumaufgabekopf musste aus Gründen der späteren Automatisierbarkeit des Plakettenwechsels verzichtet werden. Um dennoch das chromatographische System bequem kalibrieren zu können, wurden spezielle Kalibrationsplaketten entwickelt, in die ein Septum eingearbeitet ist. Von den verschiedenen Möglichkeiten ein Septum in dem Sammler selber zu platzieren (vergl. Kapitel 2.8), zeigt Abbildung 19 die letztendlich gewählte Lösung.

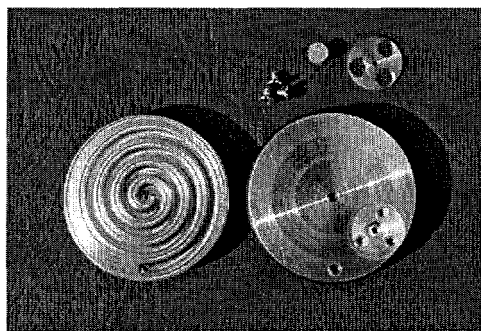


Abbildung 19: Foto der Kalibrationsplakette mit der Öffnung für ein Septum zur Dotierung der Passivsammler mit flüssigen Standards

Der Vorteil dieser Version der Kalibrationsplakette ist, dass von der Rückseite des Sammlers die Standards direkt in das Adsorbensbett injiziert werden. So ist es möglich, das chromatographische System über den Schritt der Thermodesorption zu kalibrieren.

2.7.4 Entwicklung eines Autosamplers

Die Entwicklung eines Autosamplers für den automatischen Wechsel der Plaketten konnte bis jetzt noch nicht abgeschlossen werden. Es waren prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar.

Erstens wurde angedacht eine Schiene neben dem Injektor zu platzieren, in der die Sammler aufbewahrt werden und die parallel zum Injektor verschoben wird. Der eigentliche

Plakettenwechsel würde dann mit einem Greifer durchgeführt werden, der im Prinzip wie ein Wechselarm für CD-Wechsler funktioniert. Zusätzlich müsste die Drehscheibe mit einem Motor ausgestattet werden, so dass die Plaketten automatisch in den Desorptionsofen gedreht werden.

Als zweite Lösung ist ein Proben-Karussell vorstellbar, auf dem die Sammler aufbewahrt werden und das sich um den Injektor dreht. Die jetzt noch vorgesehene Drehscheibe würde durch einen Schieber ersetzt, mit dem die Sammler zwischen Desorptionsofen und Karussell ausgetauscht werden. Ähnlich wie bei einem professionellen Diaprojektor mit rundem Diakarussell.

Von beiden Lösungen wurde die letzte favorisiert. Es existiert bis jetzt aber nur eine Gerätestudie. Die Umsetzung zu einem funktionstüchtigen Gerät steht noch aus.

2.8 Arbeitspunkt f): Ermittlung der Kenndaten für das Nullseriensystem

Bei der Weiterentwicklung der Prototypen des Passivsammlers und des zugehörigen Thermodesorptionsinjektors zur serienreife wurde die Funktionsprinzipien und die Geometrie der Passivsammler übernommen. Ziel der Weiterentwicklung war, eine größere technische Zuverlässigkeit und eine technische Vereinfachung im Hinblick auf eine Automatisierung zu realisieren. Demzufolge sollten die Leistungskennndaten des Nullseriensystem mit denen des Prototypen vergleichbar sein. Diese Annahme muss allerdings experimentell bestätigt werden. Aus diesem Grund wurden noch einmal die Aufnahmezeiten der Sammler für die BTEX in Abhängigkeit von der Expositionszeit bestimmt. Darüber hinaus mussten noch die Leistungskennndaten des Systems für die Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe ermittelt werden. Dieses war mit dem Prototypen nicht mehr durchgeführt worden, da aufgrund der mechanischen Beanspruchung der Geräte immer wieder lange Reparaturzeiten anfielen.

Ein prinzipieller Unterschied des Nullseriensystems zum Prototypen besteht in der Kalibrierbarkeit des Gesamtsystems. Der Prototyp ist mit einem Septumaufgabekopf ausgestattet, der wie bei herkömmlichen Split/Splitless-Injektoren aufgebaut ist. So ist es sehr einfach möglich, Flüssigstandards auf das Tenaxbett eines eingebauten Passivsammlers zu injizieren und somit das chromatographische System mit dem Schritt der Thermodesorption zu kalibrieren. Auf diesen Septumaufgabekopf musste bei der Realisierung des Nullseriensystems verzichtet werden, da ein Autosampler für den Plakettenwechsel so nicht realisierbar war. Aus diesem Grund musste zunächst die Kalibrierbarkeit des Gesamtsystems experimentell überprüft werden.

2.8.1 Kenndaten für die Analytik der BTEX mit dem Nullseriensystem

Eine zuverlässige Kalibrierbarkeit des chromatographischen Systems ist die Basis für die Bestimmung der Leistungskennndaten. Des weiteren kann der Vergleich verschiedener Arten der Probenaufgabe mit Flüssigstandards ein Hinweis auf Substanzverluste geben. Am eindeutigsten wäre der Vergleich mit einer Absolutmethode, wie der Probenaufgabe mittels eines on-column-Injektors, da so die Bestimmung von Wiederfindungsraten möglich ist. Ein solcher Injektor stand aber für diese Versuche nicht zur Verfügung.

Für die ersten Versuche gestaltete sich die Vorgehensweise so, dass über einen im ICB entwickelten Thermodesorptionsinjektor (Descon) für Aktivprobennehmeröhrchen eine Kalibrierung vorgenommen wurde. Über diese Descon-Kalibrierung konnten dann erhaltene Messwerte des TDS D für Passivsammler ausgewertet werden.

Des weiteren ist auch versucht worden einen BTEX-Flüssigstandard durch die Membrankapselung direkt in das Tenaxbett eines Passivsammlers zu injizieren. Diese bisherigen beiden Vorgehensweisen lassen aber keine eindeutig quantitativen Messungen zu.

Aufgrund der zuvor genannten Problematiken wurden deshalb zwei sogenannte Kalibrationsplaketten, mit unterschiedlichen technischen Voraussetzungen, entworfen.

Des weiteren ist eine Kalibrierung über Flüssiginjektionen in das Kaltaufgabesystems (KAS 3), welches normal als Kühlfalle für das TDS D dient, durchgeführt worden. Somit stehen nun drei unterschiedliche Injektorsysteme zur Verfügung, mit denen unabhängig voneinander der Detektor kalibriert werden kann.

1. Thermodesorptionsinjektor Descon für Aktivsammelröhrchen
2. Kaltaufgabesystem KAS 3
3. Thermodesorptionsinjektor TDS für Passivsammler mit:
 - Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung
 - Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung

Der Aufbau der beiden Kalibrationsplaketten wird in den folgenden zwei Kapiteln beschrieben.

Die beiden zuerst genannten Injektorsysteme sollen aber hauptsächlich als Vergleichsmethoden zur Qualitätssicherung und zur Überprüfung des Prototypen TDS D dienen.

Zur leichteren Handhabung der Injektorsysteme wurde ein Connector-Bajonette-Verschlusssystem der Firma J & W an die Trennsäule und an die beiden Vorsäulen der Injektoren montiert, um so mit Hilfe eines Kopplungsstückes die Trennsäule schnell und problemlos zwischen den Injektorsystemen wechseln zu können, ohne dass der Detektor beeinflusst wird. Ein weiterer Vorteil sind gleichbleibende Trenneigenschaften und stabile Retentionszeiten.

2.8.1.1 Die Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung

Eine mögliche Kalibrationsplakette muss so gebaut werden, dass sie gasdicht zu verschließen ist und eine daraus resultierende vollständige Überführung der Analyten gewährleistet ist. Aufgrund dieser Tatsache erscheint es logisch ein handelsübliches Septum in eine Plakette einzuarbeiten, da dieses die Plakette nach dem Injizieren gasdicht verschließt. In die Nut der Gasführung der Plakette mit einer Breite von 2,5 mm wird eine zusätzliche kleinere Nut mit einer Breite von 1 mm gefräst, so dass ein Volumen von mindestens 1 µL aufgenommen werden kann. Über der neuen Nut wird nun die alte Nut durch eine Bohrung mit einem Durchmesser von 4 mm an den Rändern erweitert. In diese runde Bohrung kann ein Septum eingelegt werden. Die Plakette wird dann wie gewohnt mit einer Teflon-Membran gekapselt und mit einem Plakettenhalter verschlossen. Der Plakettenhalter hat genau an der Stelle der neuen Nut und des Septums eine Bohrung, durch die in die Plakette injiziert werden kann. Der ursprünglich vorgesehene Gasführungsweg ist so durch das Septum verschlossen und wird zwangsweise durch die darunterbefindliche neue Nut, in die der BTEX-Flüssig-Standard injiziert wird, umgeleitet. Das eingearbeitete Septum ist deutlich zu erkennen, darunter befindet sich der zusätzliche Gasweg

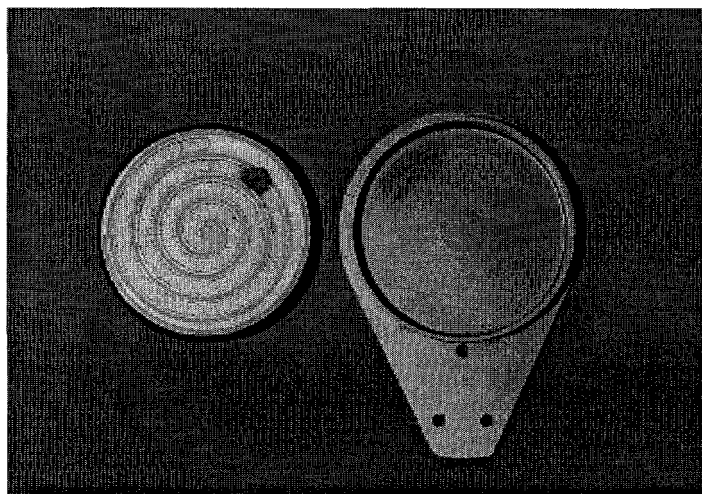


Abbildung 20: Foto der Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung

Die praktische Umsetzung hat jedoch einige Probleme aufgezeigt. Beim Einschlämmen des Adsorbens Tenax quoll das Septum auf, da es sich mit dem Lösungsmittel, welches benutzt wurde, vollgesaugt hatte. Dadurch konnte die Plakette nicht direkt mit einer Membran gekapselt werden, da es schwierig war diese zu fixieren. Erst nach einer längeren Wartezeit von mehreren Stunden, in der das Lösungsmittel in dem Septum ausgedampft war, konnte die Plakette fertiggestellt werden. Bei einer neuen Befüllung der Plakette wurde aus diesem Grunde auf das Einschlämmen des Tenax mit Lösungsmitteln verzichtet.

Ein zweites Problem bei ersten Versuchsmessungen war eine schlechte Probenüberführung in die Trennsäule des GC. Die neu geschaffene Nut war nicht mit Tenax befüllt, so dass der injizierte μL -Tropfen nicht adsorbiert werden konnte. Vermutlich wurde die injizierte Menge von dem Septum aufgesaugt und gelangte nicht in den dafür neu geschaffenen Raum.

Bei der erneuten Herstellung der Plakette ist dann auch die neue Nut mit dem Adsorbens Tenax befüllt worden. Messungen mit der neu befüllten Plakette haben dann gezeigt, dass durch die Behebung der zuvor genannten Fehler eine vollständige Überführung der injizierten Probe auf die Trennsäule möglich ist. In Abbildung 2 ist das Chromatogramm einer Flüssigstandardinjektion dargestellt.

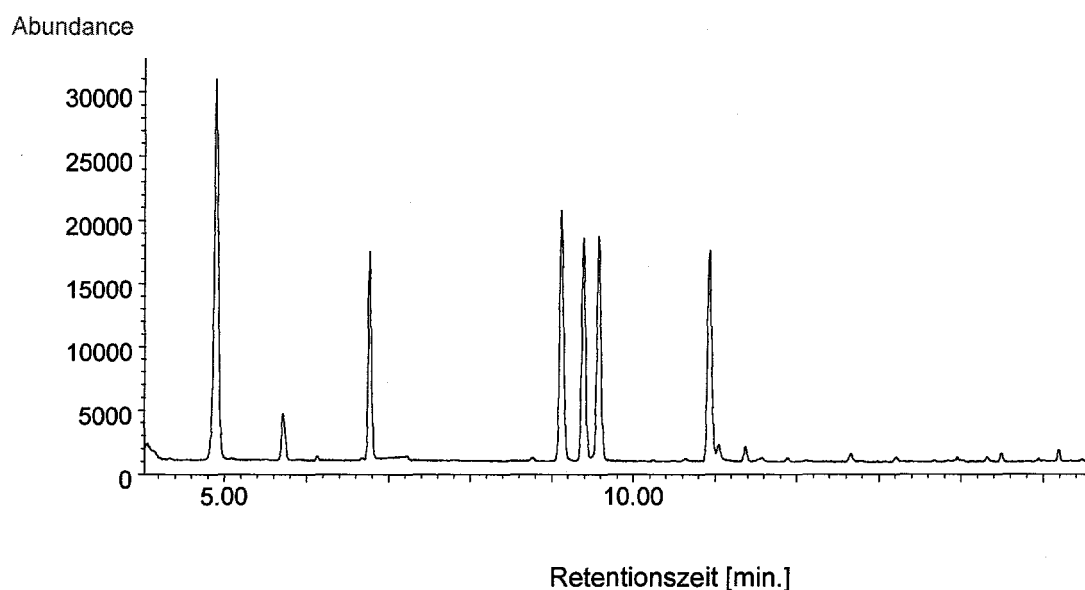


Abbildung 21: *Chromatogramm der Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung; Zusatznut mit Tenax befüllt*

Die Versuche wurden mit einer Konzentration von $8 \text{ ng}/\mu\text{l}$ durchgeführt. Man erkennt im Chromatogramm, dass die Analyten basisliniengetreunt von der Säule eluieren und scharfbändige Peaks ergeben. Einzelheiten zum Chromatogramm werden später erläutert.

Eine anschließend durchgeführte Kalibration, auf deren Messwerte in einem folgenden Kapitel noch eingegangen wird, zeigte den gewünschten linearen Verlauf. Dies ist eine sehr einfache und robuste Konstruktion, die einfach und preisgünstig zu fertigen ist.

Ein bleibender Nachteil dieser Kalibrationsplakette ist die Schwierigkeit des Septumwechsels. Die Plakette muss dann auch zusätzlich mit Tenax neu befüllt werden. Es ist also nicht möglich nur das Septum auszuwechseln. Ein weiterer Nachteil bei dieser Konstruktion ist, dass sich das Septum im direkten Gasweg befindet und so ein Septumbluten nicht ausgeschlossen werden kann.

Aus diesem Grunde wurde zeitgleich eine zweite Kalibrationsplakette entwickelt, bei der ein Wechsel eines Septums mit eingeplant ist. Erläuterungen dazu folgen im nächsten Kapitel.

2.8.1.2 Die Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung

Die im vorherigen Kapitel genannten Schwierigkeiten, die mit einem Wechsel des Septums bei der konstruierten Kalibrationsplakette verbunden sind, sollten durch eine Septumverschraubung überwunden werden können.

Wie schon beim Entwurf der Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung sollte auch hier ein handelsübliches Septum in die Plakette eingearbeitet werden. Dabei musste aber bedacht werden, dass dieses bei einem späteren Einsatz schnell und problemlos auszuwechseln ist, ohne dass zusätzlich die gesamte Plakette mit Tenax und Teflonmembran, wie bei der Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung, neu bestückt werden muss.

Die einzige Möglichkeit einer technischen Umsetzung bestand folglich darin, das Septum in den Plakettenboden von der Rückseite aus einzuarbeiten. Dazu wurde die Stärke (Tiefe) der Plakette von 6 mm auf 6,5 mm erweitert. In die Plakettenrückseite wurde dann eine Bohrung mit einem Durchmesser von 4,5 mm vorgenommen. In die für das Septum vorgesehene Bohrung wurde dann ein so kleines Injektionsloch zum darüberliegenden Tenaxbett gebohrt, so dass eine Injektionsnadel problemlos hindurchpasst. Zum Fixieren und Verschließen des Septums wurde eine kleine Aluminiumscheibe mit einem Durchmesser von 12,7 mm und einer Stärke von 0,7 mm, ebenfalls mit einem Injektionsloch versehen, mit einer Drei-Punkt-Verschraubung nach dem Einlegen eines Septums plan mit der Plakettenrückseite verschraubt. Somit ist später der nötige Anpressdruck zur Abdichtung der Plakette im TDS, der über eine Pneumatikeinheit erzeugt wird, unabhängig vom Trägergasdruck, da sich das Septum fest in der Plakettenrückseite befindet.

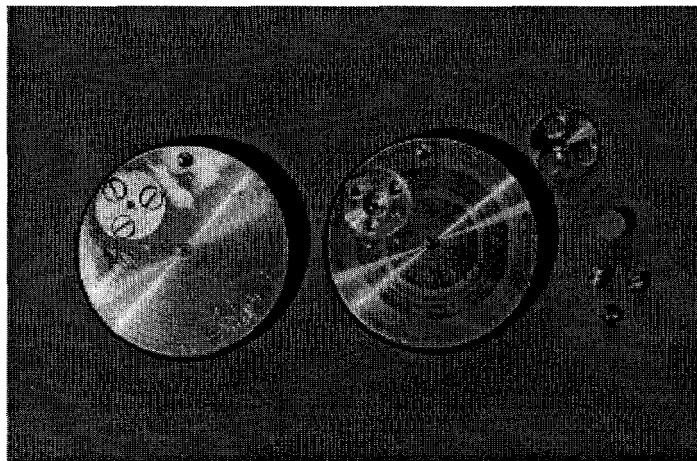


Abbildung 22: *Foto der Rückseite der Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung, links mit einem eingesetzten Septum und verschraubt, rechts geöffnet*

Über die Plakettenrückseite kann nun direkt ein Flüssigstandard durch das Septum in das Tenaxbett im Gasweg injiziert werden.

Trotz einer Befüllung dieser Kalibrationsplakette mit Tenax ist es nun möglich, dass Septum schnell und problemlos zu wechseln, ohne dabei auch die anderen Komponenten zu erneuern, da das Septum vom Tenaxbett getrennt ist. Auch ein Septumbluten macht sich hier nicht mehr so störend bemerkbar, da das Septum nicht mehr im direkten Gasweg sitzt.

Ein weiterer Vorteil ist, dass der ursprünglich vorgesehene Gasweg erhalten bleibt und nicht wie bei der Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung umgeleitet werden muss. Eine Kalibration mittels Flüssigstandards zeigt den gewünschten linearen Verlauf (siehe Kapitel 2.8.1.5).

2.8.1.3 Die Kalibration über den Descon-Injektor

Zur Kalibration des gaschromatographischen Systems incl. des Thermodesorptionsschrittes mit dem selbstkonzipierten Thermodesorptionsinjektor DESCON für Aktivsammelröhrchen werden Flüssigstandards der BTEX (Benzen, Toluol, Ethylbenzen, p-Xylen, m-Xylen, o-Xylen) in n-Pentan im Bereich 0,8 – 80 ng/µL angesetzt. Die flüssigen BTEX-Standards werden durch das im Aufgabekopf befindliche Septum auf ein mit Tenax befülltes Röhrchen gegeben und dann unter Verwendung der eingestellten optimierten Geräteparameter (s. Kapitel 2.8.1.5) mittels Thermodesorption in das GC-MS-System überführt.

□□

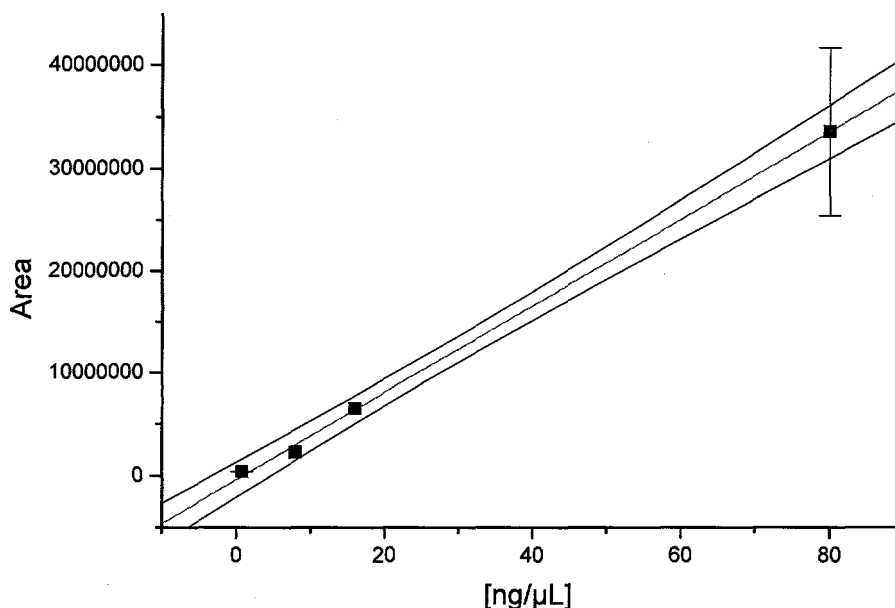


Abbildung 23: Kalibrationsgerade für Benzen

Bei dem in Abbildung 4 dargestellten Beispiel der Kalibrationsgeraden für Benzen sind die Peakflächen gegen die Konzentration in ng/µL aufgetragen. Die Fehlerbalken bei einzelnen Messpunkten geben die Standardabweichung einer dreifachen Bestimmung an. Aus der Lage der Geraden ergibt sich ein Regressionskoeffizient von 0,99949. Der Vertrauensbereich ist mit einem Signifikanzniveau von 95% in der Abbildung zusammen mit der Ausgleichsgeraden und den Messpunkten dargestellt. Bei der Durchführung einer ungewichteten linearen Regression erhält man folgende Kalibrationsfunktion in der Form: $Y = A + B \cdot X$. In Tabelle 18 sind für alle Analyten die Parameter der Kalibrationsfunktionen zusammengefasst.

Tabelle 18: Parameter der BETX-Kalibrationsfunktionen über den DESCON

	A	B	Regressionskoeffizient R
Benzen	-424359,53	423829,934	0,99949
Toluen	-1020540,00	516075,256	0,99784
Ethylbenzen	-3262730,00	1029300,00	0,99799
p-Xylen	-2596540,00	837389,69	0,99803
m-Xylen	-3729090,00	1017190,00	0,99755
o-Xylen	-3643570,00	1017520,00	0,99779

2.8.1.4 Die Kalibration über das Kaltaufgabesystem KAS 3

Als zusätzliche Überprüfung und zum Vergleich der Ergebnisse des Descon- und des TDS-Systems wurde auch eine Kalibration über das Kaltaufgabesystems KAS 3 durchgeführt. Das Kaltaufgabesystem KAS 3 der Fa. Gerstel dient dem neuen TDS-Prototypen als Kühlfalle. Die Analyten werden nach der Thermodesorption von dem Passivsammler im KAS 3 getrappt und mit anschließender, programmierter linearer Aufheizung quantitativ in das GC-MS-System überführt. Nach Abbau des TDS und Montage eines septumfreien Aufgabekopfes (SFK) für manuelle Probenaufgabe am KAS 3 ist eine Direktaufgabe eines Flüssigstandards und somit die Durchführung einer Kalibration des Detektors über das KAS 3 möglich. Man erhält somit auf einfache und schnelle Weise einen Injektor für die Flüssiginjektion.

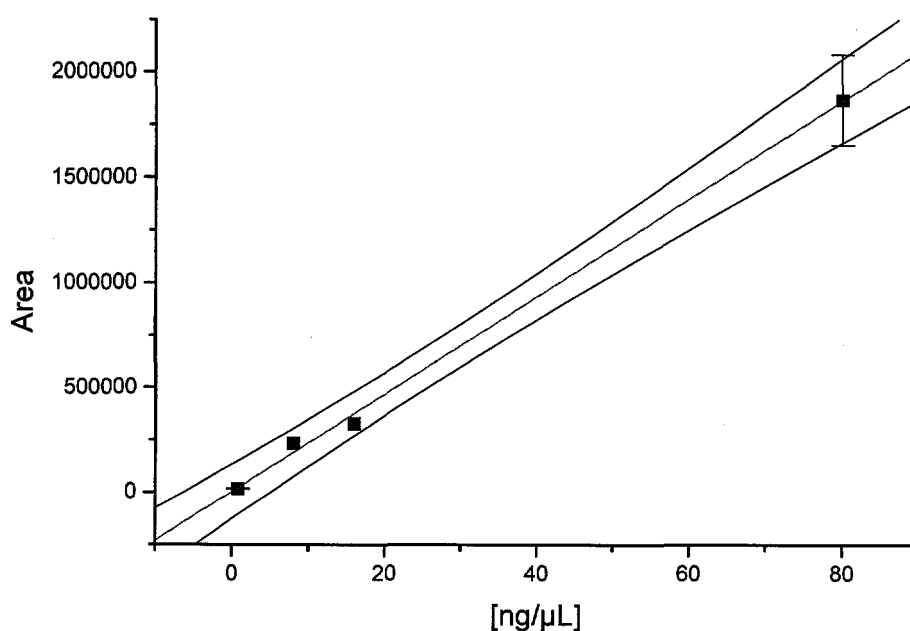


Abbildung 24: Kalibrationsgerade für Benzen

Auch sind im dargestellten Beispiel der Kalibration für Benzen die Peakflächen gegen die Konzentration in ng/µL aufgetragen. Es ergibt sich ein Regressionskoeffizient von 0,99899. Die Fehlerbalken bei einzelnen Messpunkten geben die Standardabweichung einer dreifachen Bestimmung an. Die ungewichtet durchgeführte lineare Regression ergibt die Kalibrationsfunktion in der Form: $Y = A + B \cdot X$. In Tabelle 19 sind für alle Analyten die Parameter der Kalibrationsfunktionen zusammengefasst.

Tabelle 19: *Parameter der BTEX-Kalibrationsfunktionen über das KAS 3*

	A	B		Regressionskoeffizient R
Benzen	2683,75206	23246,4567		0,99899
Toluen	-12358,1813	27995,3409		0,99878
Ethylbenzen	-31029,1411	47902,4004		0,99893
p-Xylen	-26799,5312	39363,9452		0,99896
m-Xylen	-31488,74	39851,87		0,99888
o-Xylen	-31264,69	45022,97		0,99886

2.8.1.5 Die Kalibration über den Thermodesorptionsinjektor TDS D

Wie schon im vorherigen Kapitel begründet, hatte der Ausbau des Thermodesorptionsinjektors TDS zu einem kalibrierfähigen System oberste Priorität. Hierzu wurden zwei technisch unterschiedliche Kalibrationsplaketten konzipiert. Somit ist es nun möglich das GC-MS-System auch über den neu entwickelten Prototypen des TDS D der Fa. Gerstel zu kalibrieren. Dies ist Voraussetzung, um bei der Untersuchung von Realproben quantitative Aussagen treffen zu können.

Die Kalibration über das TDS mit der Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung

Die technischen Voraussetzungen wurden schon in Kapitel 2.8.1.1 erläutert. Durch das in die Plakette eingearbeitete Septum kann nun der flüssige BTEX-Standard in das neue Tenaxbett (Zusatznut unter dem Septum) injiziert werden. Die Kalibrationsplakette wird dann nach dem Injizieren in den zugehörigen Thermodesorptionsinjektor eingehängt und bei 200°C ausgeheizt. Über die beheizte Transferline (220°C) gelangen die Analyten in die Kühlfalle (KAS 3). Nach dem Ausheizen der Plakette wird nun die Kühlfalle ausgeheizt und die Analyten in das GC-MS-System überführt.

Als Beispiel ist hier die Kalibration und Regression für o-Xylen im Diagramm dargestellt.

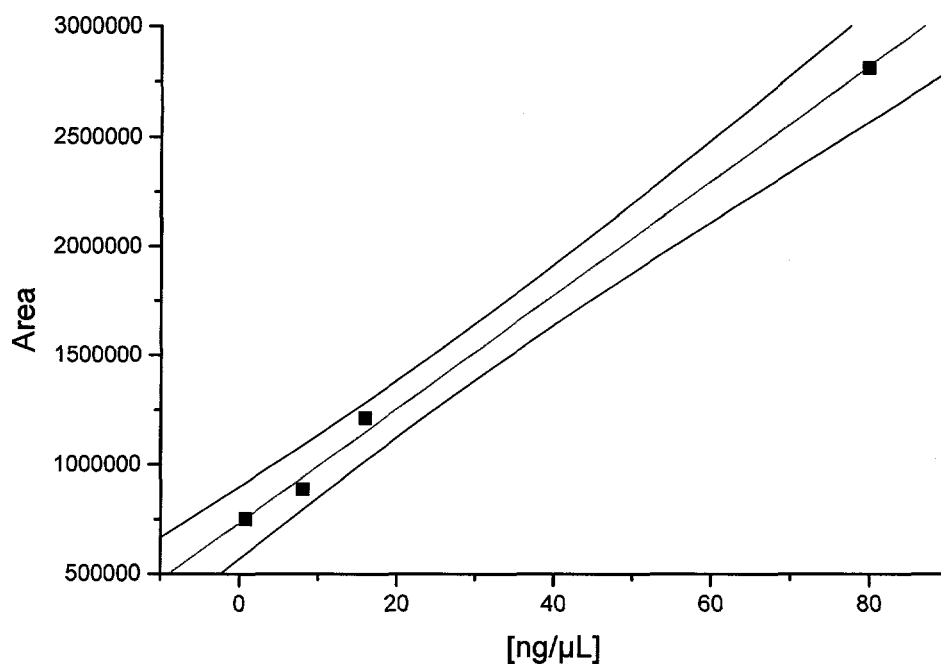


Abbildung 25: Kalibrationsgerade für o-Xylen, Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung

Wie schon bei den ersten beiden Kalibrationen sind die Peakflächen gegen die Konzentration in ng/µL aufgetragen. Wie man aus der Abbildung entnehmen kann, zeigt die Kalibration den gewünschten linearen Verlauf, woraus sich die Schlussfolgerung ergibt, dass die Überführung der Analyten, von der Plakette in die Trennsäule, im Verhältnis zur jeweiligen Konzentration steht. Aus Zeitmangel wurde hier auf eine Mehrfachbestimmung verzichtet. Für die o-Xylen-Kalibration erhält man ein Regressionskoeffizient von 0,99942. Die ungewichtete linear durchgeführte Regression ergibt die Kalibrationsfunktion in der Form: $Y = A + B \cdot X$. In Tabelle 20 sind die Kalibrationsparameter aller Analyte zusammengefasst.

Tabelle 20: Parameter der BTEX-Kalibrationsfunktionen, TDS D und Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung

	A	B		Regressionskoeffizient R
Benzen	296859,813	22704,5682		0,99742
Toluen	-37680,8614	28912,5711		0,99861
Ethylbenzen	-76576,769	58290,0389		0,99932
p-Xylen	-69552,9106	48799,5767		0,99933
m-Xylen	-48848,82	48436,37		0,99935
o-Xylen	-72101,39	56013,84		0,99942

Die Kalibration über das TDS mit der Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung

Wie schon bei der Plakette ohne Septumverschraubung wurden auch hier die technischen Voraussetzungen in einem vorherigen Kapitel (Kap. 2.8.1.2) erläutert. Bei dieser Kalibrationsplakette ist das Septum in die Plakettenrückseite eingearbeitet worden, so dass es über eine Drei-Punkt-Verschraubung problemlos gewechselt werden kann. Der flüssige BTEX-Standard wurde direkt in das Tenaxbett injiziert ohne dass der Gasführungsweg verändert werden musste. Die weitere Verfahrensweise gestaltete sich wie bei der Plakette ohne Septumverschraubung oder normalen Passivsammlern. Als Beispiel ist hier nun die Kalibration und Regression für m-Xylen im Diagramm dargestellt.

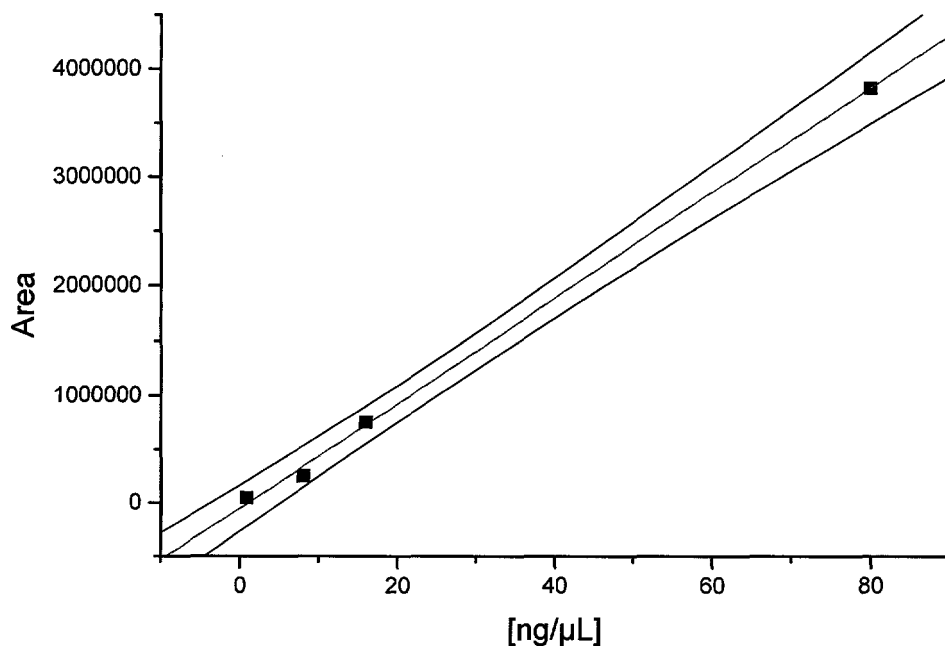


Abbildung 26: Kalibrationsgerade für m-Xylen, Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung

Auch diese Kalibration der Plakette ohne Septumverschraubung zeigte den gewünschten linearen Verlauf. Für die m-Xylen-Kalibration erhält man ein Regressionskoeffizient von 0,99878. Die ungewichtete linear durchgeführte Regression ergibt die Kalibrationsfunktion in der Form: $Y = A + B \cdot X$. In Tabelle 21 sind für alle Analyten die Parameter der Kalibrationsfunktionen zusammengefasst.

Tabelle 21: *Parameter der BTEX-Kalibrationsfunktionen, TDS D und Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung*

	A	B		Regressionskoeffizient R
Benzen	733812,812	26049,969		0,99871
Toluen	94635,9985	29232,1852		0,99853
Ethylbenzen	79671,4932	55596,6797		0,99870
p-Xylen	61516,0903	45364,0519		0,99875
m-Xylen	88568,48	45003,55		0,99878
o-Xylen	72975,21	51491,41		0,99870

2.8.1.6 Vergleich der vier BTEX-Kalibrationen am GC-MSD

Ein Vergleich der durchgeführten Kalibrationen des chromatographischen Systems soll zeigen, dass erstens mit Hilfe der entwickelten Kalibrationsplaketten für den TDS D eine zuverlässige Kalibration zur quantitativen Auswertung von Realprobenmessungen mit den TOPAS-Plaketten möglich ist und zweites, dass eine vollständige Probenüberführung während der Thermodesorption erfolgt.

Zum Vergleich der Kalibrationsfunktionen wurde aus der errechneten Ausgleichfunktion die Peakfläche für eine 80 ng – Aufgabe für alle BTEX berechnet und in Abbildung 8 gegenübergestellt. In dieser Berechnung wurde berücksichtigt, dass der Thermodesorptionsinjektor für Aktivsammelröhrchen DESCON im Gegensatz zum TDS D und zum KAS 3 im splitless-Modus betrieben wurde. Die eingetragenen Fehlerbalken ergeben sich aus dem Vertrauensbereich der Kalibrationsfunktionen.

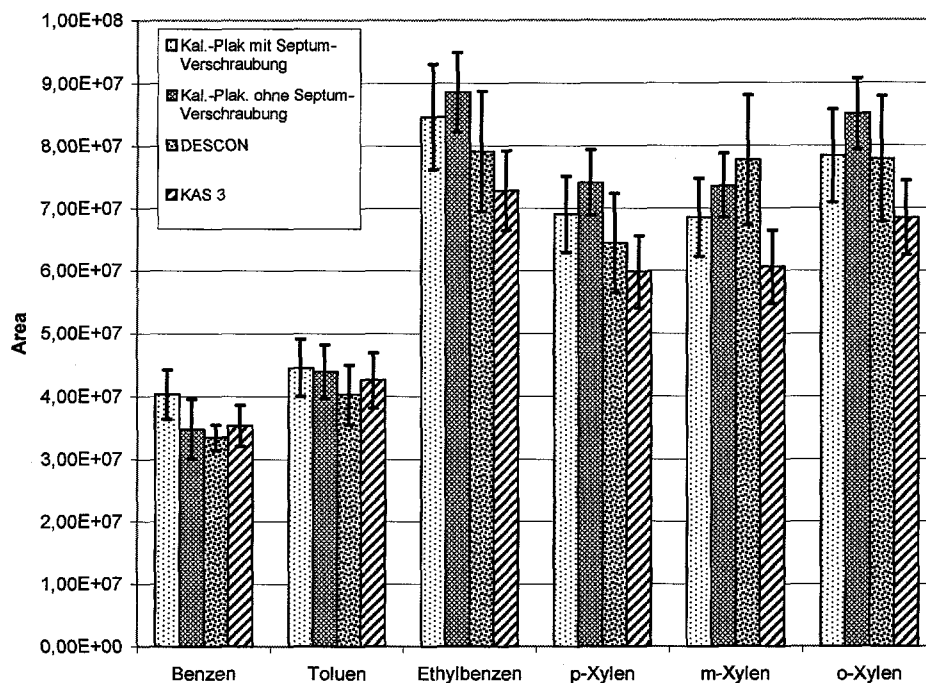


Abbildung 27: Vergleich der 4 BTEX-Kalibrationen des GC-MS-Systems

- Flüssigaufgabe in die Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung, Probenüberführung mit dem TDS D
- Flüssigaufgabe in die Kalibrationsplakette ohne Septumverschraubung, Probenüberführung mit dem TDS D
- Flüssigaufgabe in ein Tenax-Aktivsammelröhrchen, Probenüberführung mit dem DESCON
- Flüssiginjektion in den KAS 3 - Injektor

Die Abbildung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen Peakflächen bei den verschiedenen Kalibrationen, die sich schließlich stark in der Art des Probeneintrags unterscheiden. Der Vergleich der Kalibrationen über den TDS D mit den Kalibrationsplaketten mit der Kalibration über den DESCON und dem Aktivsammelröhrchen zeigt, dass der neu entwickelte Thermodesorptionsinjektor TDS D für Passivsammelröhrchen die gleichen Leistungsdaten aufweist, wie herkömmliche Thermodesorptionsinjektoren für Aktivsammelröhrchen. Des weiteren zeigt der Vergleich der drei Kalibrationen, die einen Thermodesorptionsschritt beinhalten, mit der Kalibration, die mittels einer üblichen Flüssiginjektion ins KAS 3 erhalten wurde, dass ein Substanzverlust bei der Thermodesorption nicht auftritt und im Rahmen der Messungenauigkeiten eine 100%ige Wiederfindung erreicht wird. Auch hier erweist sich der neu entwickelte TDS D als voll funktionsfähig.

Beim Vergleich der Kalibrationsfunktionen, die unter Verwendung der beiden verschiedenen Kalibrationsplaketten erhalten wurden, ist nicht zu erkennen, ob eine der beiden Plaketten besser Leistungsdaten aufweisen könnte. Prinzipiell sind also beide Plaketten funktionsfähig. Für die weiteren Arbeiten wurde allerdings nur noch auf die Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung zurückgegriffen, da hier ein Septumwechsel wie beschrieben sehr viel leichter möglich ist, und somit diese Plakette insgesamt anwenderfreundlicher ist.

2.8.1.7 Bestimmung der Aufnahmeraten des TOPAS

Neben allen Verfahrenskennwerten des Systems ist die Aufnahmerate des neuen Thermodesorptionspassivsammlers TOPAS die entscheidende Größe, da hiermit eine quantitative Aussage über die Luftprobe möglich wird.

Zur Überprüfung, ob die weiterentwickelten TOPAS-Plaketten die gleichen Aufnahmeraten aufweisen, wie die Prototypen, werden fünf Sammler bei einer Kennzahl zu unterschiedlichen Zeiten, zwischen 1 h und 24 h, der BTEX-Konzentration in der Prüfkammer ausgesetzt und anschließend auf ihren Gehalt hin analysiert. Die Bestimmung wurde mit Kennzahl 100 durchgeführt. Dann kann die Berechnung der Aufnahmeraten mit Hilfe der bekannten Größen von Kammerkonzentration und Expositionszeit erfolgen:

$$S_i = m_{i,ads} / (c_{i,Kammer} * t) \quad \text{mit:}$$

S_i	Aufnahmerate [L/h]
$m_{i,ads}$	adsorbierte Analytmenge [ng]
$c_{i,Kammer}$	Analytkonzentration in der Kammer [ng/L]
t	Expositionszeit [h]

Die berechneten Aufnahmeraten geben dann Auskunft darüber, wie groß der durchschnittliche „scheinbare Volumenstrom“ durch den Sammler während der Expositionszeit ist. Die Aufnahmerate oder der „scheinbare Volumenstrom“ S_i gibt an, aus welchem Volumen der Analyt in einer bestimmten Zeit quantitativ adsorbiert wird.

Tabelle 22: Berechnete BTEX-Aufnahmeraten der weiterentwickelten TOPAS-Plaketten

Expo.-Zeit [h]	Benzen [L/h]	Toluen [L/h]	Ethylbenzen [L/h]	p-Xylen [L/h]	m-Xylen [L/h]	o-Xylen [L/h]
1	5,72	0,69	3,28	3,41	2,79	2,62
2	4,39	0,55	2,80	3,00	2,40	2,18
4	3,26	0,45	2,69	2,92	2,33	2,12
12	2,21	0,37	2,27	2,44	1,94	1,81
24	1,34	0,32	2,11	2,19	1,83	1,71

Wie schon gezeigt, beschreibt eine Exponentialfunktion 2. Ordnung die Zeitabhängigkeit der Aufnahmerate TOPAS-Plaketten am besten. Es hat sich gezeigt, dass diese Funktion die unterschiedlichen Vorgänge bei der Aufnahme der BTEX in dem Passivsammler in sehr guter Weise mathematisch darstellen kann. Eine derartige Ausgleichsfunktion wie beschrieben die Form:

$$y = y_0 + A_1 * e^{(-x/t_1)} + A_2 * e^{(-x/t_2)}$$

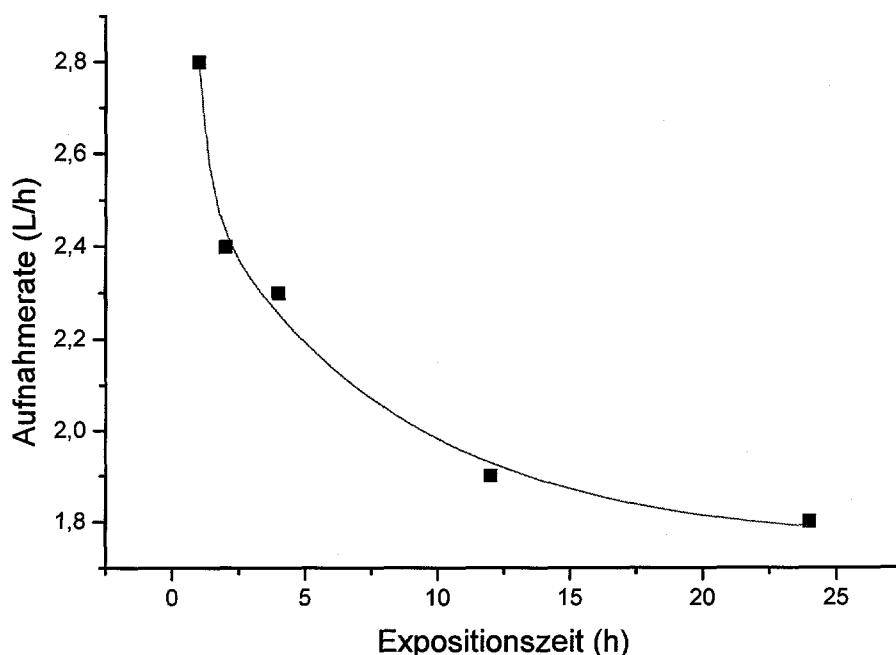


Abbildung 28: Zeitabhängigkeit der Aufnahmeraten des weiterentwickelten TOPAS für m-Xylen

In Abbildung 28 ist als Beispiel die zeitliche Abhängigkeit der Aufnahmeraten für m-Xylen und die zugehörige Ausgleichsfunktion dargestellt. In Tabelle 23 sind die Parameter der Ausgleichsfunktionen für die Aufnahmeraten des weiterentwickelten TOPAS für alle BTEX zusammengefasst.

Tabelle 23: Ausgleichsfunktionen für die BTEX-Aufnahmeraten des weiterentwickelten TOPAS

	Benzen	Toluen	Ethylbenzen	p-Xylen	m-Xylen	o-Xylen
y0	-0,17963	0,30808	1,9787	2,09826	1,74058	1,63486
A1	3,67558	0,3015	1,13931	1,27438	0,88214	0,9604
t1	21,35973	2,69699	2,04341	0,65609	2,0402	1,59638
A2	1,93146	0,13412	0,58674	1,09627	0,48909	0,43608
t2	6,31072	9,15648	17,93576	9,99351	12,2578	13,53217

Bei allen Analyten ist wie erwartet eine sehr ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Aufnahmerate zu beobachten. Bei einer 1-stündigen Probenahme liegen die bestimmten Aufnahmeraten des weiterentwickelten Passivsammlers für die BTEX zwischen 2,6 und 5,7 L/h. Hierbei erreicht man nicht ganz die ermittelten Aufnahmeraten, die bei den Prototypen bei 6 bis 8 L/h lagen. Nach einer Verlängerung der Probenahmezeit auf bis zu 24 h erreichen die Passivsammler Aufnahmeraten zwischen 1,3 und 2,2 L/h, so dass für alle Analyte fast gleichbleibende Aufnahmeraten auch im Vergleich zum Prototypen vorliegen. Die Leistungsdaten der Prototypen, die nach 24 h Aufnahmeraten von 1,0 bis 2,7 L/h erreichten, können also auch durch die weiterentwickelten Plaketten bestätigt werden. Es muss hier allerdings beachtet werden, dass die Aufnahmerate nur mit einer Ungenauigkeit von ca. $\pm 20\%$ bestimmt werden können. Die veränderte Zeitabhängigkeit der Aufnahmeraten im Vergleich zu den Prototypen lassen sich über

den leicht veränderten Plakettenaufbau erklären. Bei den Prototypen war die Membran nur über die Plakette mit Hilfe eines O-Ringes gespannt, bei den weiterentwickelten Plaketten wird die Membran über die gesamte Oberfläche des Sammlers durch die Teflonschur gehalten. Hierdurch ergeben sich leicht veränderte Diffusionsstrecken die sich natürlich auf die Aufnahmeraten auswirken. Ein Vergleich der Aufnahmeraten der Prototypen und der weiterentwickelten Plakette ist für eine Expositionszeit von 24 h in der folgenden Abbildung dargestellt.

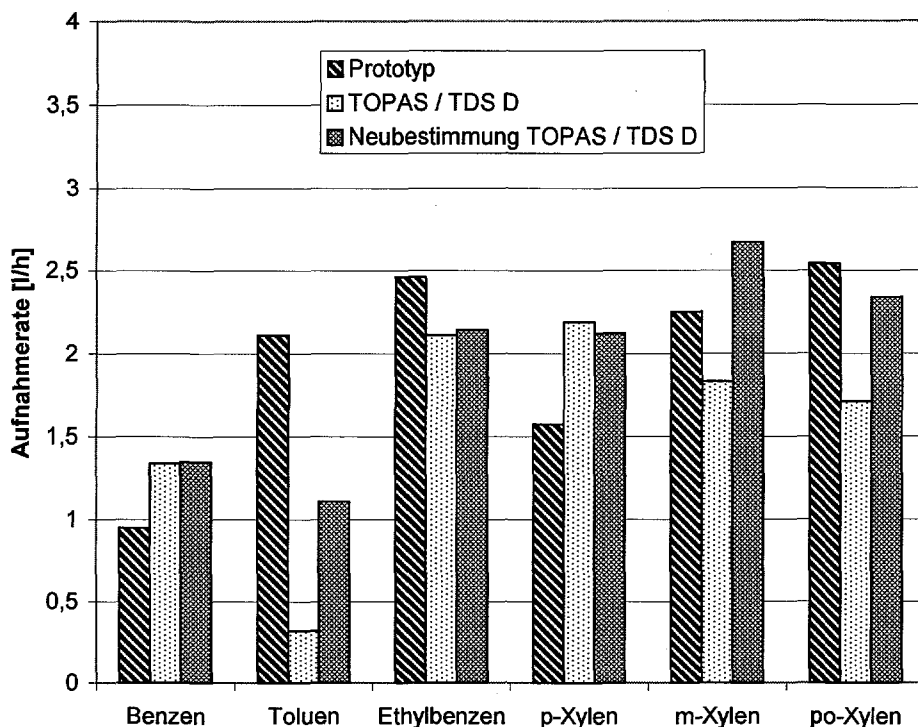


Abbildung 29: Vergleich der Aufnahmerate des Prototypen und des weiterentwickelten TOPAS für eine Expositionszeit von 24 h

Die Bestimmung der Aufnahmerate der Prototypen erfolgte mit einer Kammerkonzentration von 37,9 ng/L. Bei den weiterentwickelten Prototypen hingegen erfolgte diese Bestimmung mit einer Kammerkonzentration von 4,9 ng/L und bei der Neubestimmung mit einer Kammerkonzentration von 5,6 ng/L.

Für Toluol wurde zunächst wie in diesem Kapitel dargestellt geringere Aufnahmeraten von 0,32 bis 0,69 L/h bestimmt. Diese ließ sich durch fehlerhafte Standards für die Kalibration erklären. Aus diesem Grund erfolgte in einer neuen Messreihe eine Neubestimmung der BTEX-Aufnahmeraten für die weiterentwickelten TOPAS-Plaketten. Die Leistungsfähigkeit der Passivsammler in Verbindung mit dem neuen TDS-System wurde in dieser Messreihe, bis auf die Ausnahme für Toluol, bestätigt.

Zur Planung von Realprobenmessungen ist es jedoch bequemer anstelle der Aufnahmeraten ein Probenahmevolumen ähnlich wie bei der aktiven Probenahme zu benutzen. Auch um von der auf den Sammler gefundenen Analyt-Mengen auf die Konzentration in der untersuchten Luft umrechnen zu können kann ein solches „aufgenommenes“ Volumen herangezogen werden. Es ergibt sich definitionsgemäß aus dem Produkt aus der Aufnahmerate und der Expositionszeit.

Tabelle 24: Berechnetes „aufgenommenes“ Volumen des weiterentwickelten TOPAS

Expo.-Zeit [h]	Benzen [L]	Toluen [L]	Ethylbenzen [L]	p-Xylen [L]	m-Xylen [L]	o-Xylen [L]
1	5,72	0,69	3,28	3,41	2,79	2,62
2	8,78	1,1	5,6	6,00	4,80	4,36
4	13,04	1,8	10,76	11,68	9,32	8,48
12	26,52	4,44	27,24	29,28	23,28	21,72
24	32,16	7,68	50,64	52,56	43,92	41,04

In dem folgenden Beispiel ist zu erkennen, dass die Werte für die Substanz m-Xylen auf einem gekrümmten Funktionsgraphen liegen und erwartungsgemäß kein linearer Zusammenhang zwischen dem aufgenommenen Volumen und der Expositionszeit festzustellen ist, da die Aufnahme­rate exponentiell von der Zeit abhängig ist.

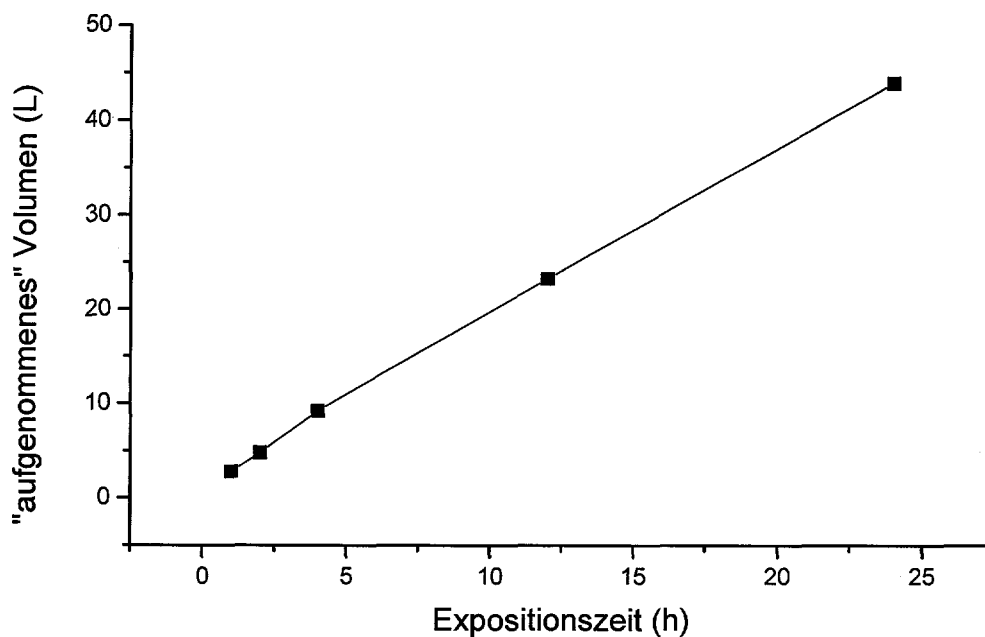


Abbildung 30: Auftragung des „aufgenommenen“ Volumens des weiterentwickelten TOPAS gegen die Expositionszeit für m-Xylen

2.8.2 Kenndaten für die Analytik der LHKW mit dem Nullseriensystem

Ein Verfahren zur Luftanalytik der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) konnte nicht mehr mit den TOPAS-Prototypen und dem selbstkonzipierten TOPAS-Thermodesorptionsinjektor entwickelt werden, da der Injektor, wie beschrieben, zu reparaturanfällig war. Diese Arbeiten wurden demzufolge ausschließlich mit dem Nullseriensystem durchgeführt. Da dieses System mit einem GC-MSD System aufgebaut war, mussten zunächst die im Arbeitspunkt a) entwickelten Vergleichsverfahren auf dieses andere chromatographische System übertragen werden. Laut Projektplan war ebenfalls eine Übertragung der gaschromatographischen Verfahren für die Analytik der LHKW auf eine Detektion mittels eines MSD vorgesehen, um die BTEX und LHKW auch simultan in einer Luftprobe bestimmen zu können.

Desweiteren musste die Prüfkammer für den Betrieb mit einem LHKW-Prüfgas kalibriert werden. Um die Kosten für das Prüfgas im Rahmen zu halten, wurden die folgenden vier Substanzen gewählt: Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen. Die Auswahlkriterien waren erstens, dass ein möglichst großer Unterschied in der Flüchtigkeit der Substanzen vorlag, zweitens sollten bezüglich der Analytischen Handhabung auch kritische Substanzen ausgewählt werden und drittens sollten die Substanzen auch in Umweltluftproben zu finden sein. Ein Möglichst großer Unterschied bezüglich der Flüchtigkeit konnte durch die Auswahl von Chloroform (Sdp.: 61,7°C) und Tetrachlorethen (Sdp.: 121°C) nur bedingt erreicht werden. Als kritischer Analyt ist Trichlorethen zu bezeichnen, da es leichter als die anderen LHKW's hydrolytische abgebaut wird. Tetrachlorethen ist aufgrund der Verwendung in chemischen Reinigungen eine ubiquitäre Substanz.

Nach diesen Vorarbeiten konnte die Bestimmung der Leistungskenndaten des neuen TOPAS / TDS D Systems bezüglich der Luftanalytik der LHKW mit dem GC-MSD bestimmt werden. Hierzu gehören die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des chromatographischen Systems und die Aufnahmeraten der TOPAS-Plaketten.

2.8.2.1 LHKW-Kalibrierung des Systems für die aktive Probenahme

Für die Bestimmung der Aufnahmeraten muss der Passivsammler in einer Prüfkammer kontrolliert mit den zu untersuchenden Analyten beaufschlagt werden. Die Konzentration in der Prüfkammer wird dabei über eine aktive Probenahme ermittelt. Dafür wird jeweils 1 L Luft aus der Kammer durch ein mit Tenax gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die adsorbierten Substanzen werden thermisch desorbiert und über ein GC-MS-System analysiert. Die dabei verwendete Methode und Geräte, sowie eine täglich durchgeführte Arbeitskalibration werden in diesem Kapitel beschrieben. Eine Grundkalibrierung des Systems und der Nachweis der Linearität im untersuchten Konzentrationsbereich wurde bereits im Rahmen anderer Arbeiten durchgeführt.

Geräte für die LHKW-Analytik bei der aktiven Probenahme

Thermodesorptionssystem:	TDS 2 mit Autosampler TDS A, in Verbindung mit dem Kaltaufgabesystem KAS 3, Fa. Gerstel, Mühlheim an der Ruhr
Gaschromatograph:	HP 5890 Series II, Fa. Hewlett Packard
Trägergas:	Helium 5.0; Fa. AGA, Hamburg, nachgereinigt mit Oxisorb-, Aktivkohle- und Hydrosorb-Patronen, Fa. Messer-Griesheim, Krefeld
GC-Trennsäule:	Ultra 2 (5% Diphenyl-Dimethylpolysiloxan Phase), 50 m Länge x 0,32 mm ID x 0,5 µm Filmdicke, Fa. Hewlett Packard

Detektor: HP 5970 massenselektiver Detektor (MSD), Datenaufnahme mit HP 9940A, Chemstation (Software-Version C.03.00), Spektrenvergleich über die NBS-Spektrenbibliothek, Fa. Hewlett Packard

Probenahme-Pumpe: Meta 7300, selbständig arbeitende Membranpumpe mit eingebautem Akkumulator, Massenflußregler und Temperaturfühler, Fa. AMA, Hilden

Adsorptionsröhrchen: TDS Röhrchen für Gerstel -TDS 2, -TDS G und -TDS A, unkonditioniert, AD: 6 mm, ID: 4 mm, Länge 178 mm, Adsorbens: 90 mg Tenax TA

Die Geräteparameter

Für die gaschromatographische Trennung der LHKW auf der Ultra 2 Säule wurde folgendes Temperaturprogramm ausgewählt:

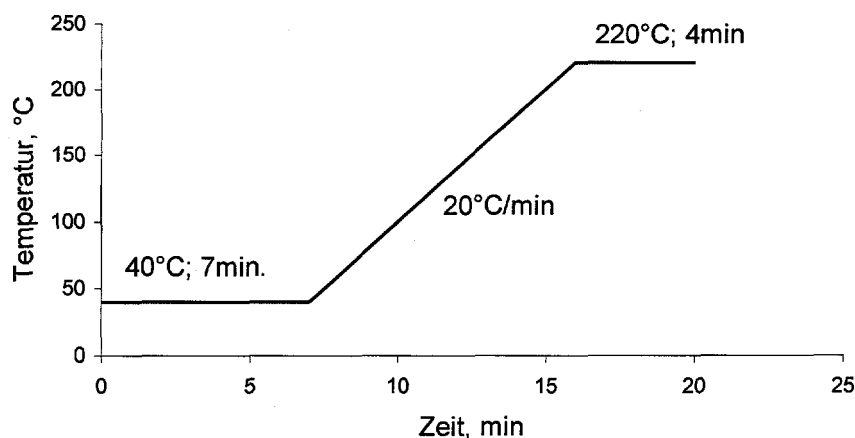


Abbildung 31: Temperaturprogramm für die Trennung der LHKW auf der Ultra 2 Säule

Die Aufnahme der Chromatogramme am massenselektiven Detektor (MSD) erfolgt im SIM-Modus (Selected-Ion-Monitoring). In diesem Betriebsmodus werden ausschließlich die Massenspuren ausgewählter Molekülfragmente detektiert und nicht wie im Full-Scan-Modus der gesamte Massenbereich. Pro Substanz werden 2 charakteristische Molekülfragmente mit einer intensiven Abundance ausgewählt. Der Detektor wird so eingestellt, dass in dem Zeitintervall, indem eine Substanz von der GC-Säule eluiert wird nur die beiden entsprechenden Masse/Ladungsverhältnisse (m/z), detektiert werden.

Tabelle 25: Retentionszeiten und detektierte Molekülfragmente der untersuchten LHKW

Analyt	Retentionszeit [min]	(m/z)
Chloroform	6,6	83; 85
1,1,1-Trichlorethen	7,5	97; 99
Trichlorethen	9,1	130; 132
Tetrachlorethen	11,8	166; 164

Abbildung 32 zeigt am Beispiel eines Standards (Konzentration: 10 ng/µL) die Trennung der Analyte auf der Ultra 2 Säule. Bei einem Säulenvordruck von 10 kPa beträgt der theoretische Volumenfluß durch die Trennsäule 1,2 mL/min. Während der Desorption beträgt der Trägergasstrom (Helium) über das Desorptionsröhrchen ca. 150 mL/min.

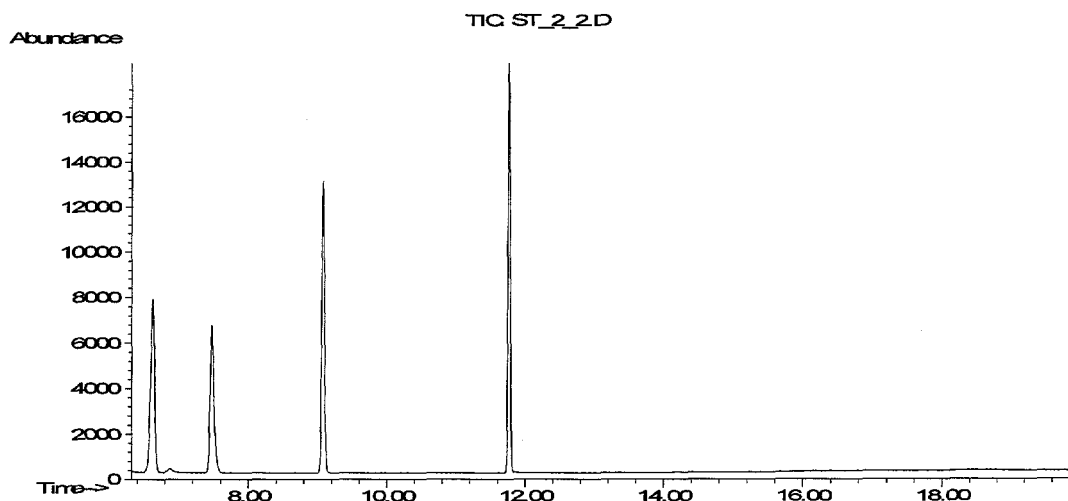


Abbildung 32: Beispielchromatogramm für die Trennung der untersuchten LHKW auf einer Ultra 2 Säule (1: Chloroform, 2: 1,1,1-Trichlorethan, 3: Trichlorethen, 4: Tetrachlorethen)

Die Parameter für die Thermodesorption werden im folgenden aufgelistet.

TDS

Starttemperatur: 40 °C
 Startzeit: 0,5 min
 Heizrate 1: 40 °C/min
 Endtemperatur 1: 200 °C
 Haltezeit 1: 15 min
 Heizrate 2: 0 °C
 Transfertemperatur: 220 °C
 Sample Mode: standby cooling
 Aufgabemodus: splitlos
 Standby-Temperatur: 50 °C

KAS

Starttemperatur: -100 °C
 Startzeit: 0 min
 Heizrate 1: 12 °C/s
 Heizrate 2: 0 °C
 Kryokühlung: ein
 Equilib.-Zeit: 0,5 min
 GC-Laufzeit: 30 min
 Aufgabemodus: splitlos
 Splitloszeit: 2 min

Flüssigkalibrierung für die LHKW-Analytik bei der Aktivprobenahme

Zur Kalibrierung des Systems für die Aktivprobenahme wird jeweils 1 µL eines in Pentan gelösten Standards direkt in das Tenax-Bett des Adsorptionsröhrchens injiziert. Die Aufgabe erfolgt mit einer 1 µL Spritze der Fa. Hamilton. Bei den verwendeten TDS-Röhrchen ist das Adsorbens mit einem kleinen Gitternetz gesichert, das mit einer Spritze nicht durchstochen werden kann. Um dennoch eine Flüssiginjektion zu ermöglichen, wurde das Gitternetz durchbohrt und anschließend das entstandene Loch mit Glaswolle gefüllt.

Für die Kalibrierung werden 4 Standards im Bereich zwischen 1 ng/μL und 40 ng/μL angesetzt. Ca. 0.5 g der Standardsubstanzen werden in einen 25 mL Messkolben pipettiert, genau eingewogen und mit Pentan aufgefüllt (0,02 g/mL). Aus dieser Stammlösung 1 wird eine 2. Stammlösung erstellt, indem 0,5 mL Stammlösung 1 in einen 50 mL Messkolben pipettiert werden (200 ng/μL). Von der 2. Stammlösung ausgehend werden die 4 Standards durch weiteres Verdünnen hergestellt.

Bei der ungewichteten, linearen Regression erhält man für die 4 Standardsubstanzen folgende Kalibrierfunktionen:

Tabelle 26: Kalibrierfunktionen der untersuchten LHKW

allgemein:	Y =	A	+	B	* X	R = Regressionskoeffizient
Chloroform:	Y =	13893	+	31197	* X	R = 0,9999
1,1,1-Trichlorethan:	Y =	18879	+	25756	* X	R = 0,9996
Trichlorethen:	Y =	9993	+	36546	* X	R = 0,9998
Tetrachlorethen:	Y =	14486	+	44084	* X	R = 0,9998

In Abbildung 33 ist die Ausgleichsgerade der ungewichteten linearen Regression für den Analyten Chloroform graphisch dargestellt. Der Vertrauensbereich ist mit einem Signifikanzniveau von 95 % eingezeichnet. Die Fehlerbalken an den einzelnen Messpunkten ergeben sich aus der Standardabweichung bei einer sechsfachen Injektion.

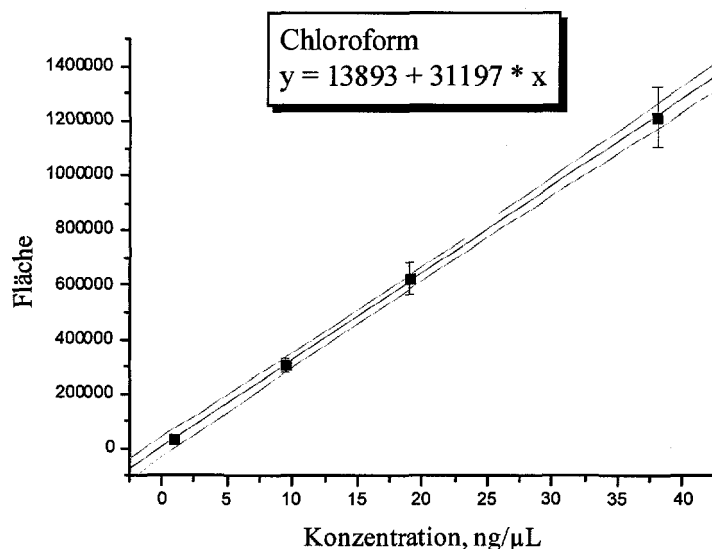


Abbildung 33: Kalibrationsgerade von Chloroform für die Aktivprobenahme

2.8.2.2 Kalibrierung des Systems für die Passivprobenahme

Geräte für die Analytik bei der Passivprobenahme

Thermodesorptionssystem:	Thermodesorptionsinjektor TDS D, Prototyp, in Verbindung mit dem Kaltaufgabesystem KAS 3 der Firma Gerstel
Gaschromatograph:	HP 5890 Series II, Fa. Hewlett Packard
GC-Trennsäule:	FFAP-Säule (säuremodifizierte Polyethylenglykol Phase), 50 m Länge x 0,32 mm ID x 0,5 µm Filmdicke, Fa. Hewlett Packard
Detektor:	HP 5971A massenselektiver Detektor (MSD) mit MS ChemStation, Spektrenvergleich über Wiley 138 Spektrenbibliothek
Passivsammler:	Typ TOPAS bestehend aus Aluminium (38 mm AD x 6 mm Dicke) mit eingefräster Nut (210 mm Länge x 2,5 mm Breite x 2,5 mm Tiefe), gefüllt mit ca. 290 mg Tenax TA, Eigenentwicklung ICB / Fa. Gerstel (Mühlheim)
Trärgas:	Helium 5.0; Fa. AGA, Hamburg, nachgereinigt mit Oxisorb-, Aktivkohle- und Hydrosorb-Patronen; Fa. Messer-Griesheim, Krefeld

Die Geräteparameter

Die gaschromatographische Trennung der LHKW erfolgt bei der Passivprobenahme auf einer FFAP Säule. Das GC-Temperaturprogramm ist in Abbildung 34 wiedergegeben. Die erforderliche Mindesttemperatur beträgt bei der FFAP Säule 60 °C, bei niedrigeren Starttemperaturen wird die Auflösung schlechter.

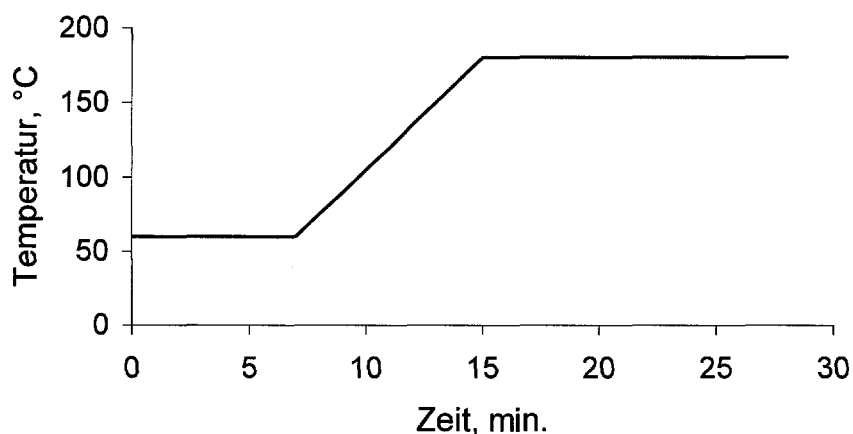


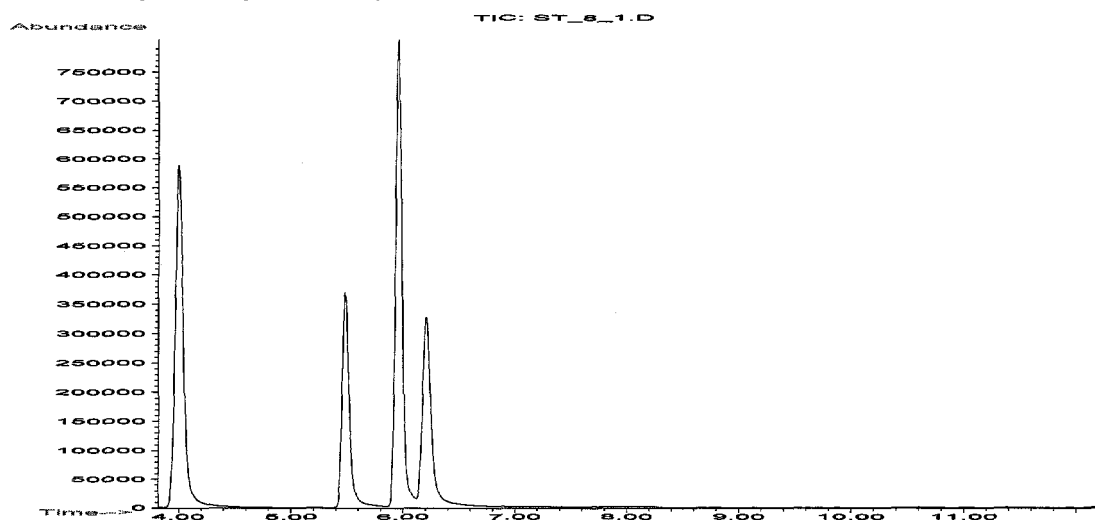
Abbildung 34: Temperaturprogramm für die Trennung der LHKW auf der FFAP Säule

Die ausgewählten Massenspektren für die Detektion am massenselektiven Detektor und die Parameter für die Thermodesorption entsprechen den Einstellungen bei der Aktivprobenahme. Da die Analyten Trichlorethen, Chloroform und Tetrachlorethen in schneller Reihenfolge von der Säule eluieren ist es nicht möglich einzelne Schaltzeiten für die entsprechenden Molekülfragmente am Detektor einzustellen. Deshalb werden die für diese Substanzen ausgewählten Masse/Ladungsverhältnisse gleichzeitig detektiert.

Tabelle 27: Retentionszeiten und detektierte Molekülfragmente der untersuchten LHKW bei der Passivprobenahme

Analyt	Retentionszeit [min]	(m/z)
1,1,1-Trichlorethan	4,1	97, 99
Trichlorethen	5,6	130, 132
Chloroform	6,1	83, 85
Tetrachlorethen	6,3	164, 166

Der Desorptionsfluss durch den Passivsammler beträgt ca. 15 mL/min. Bei einem Säulenvordruck von 50 kPa ist der theoretische Volumenfluss durch die Trennsäule 1,5 mL/min. Abbildung 35 zeigt am Beispiel eines Standards (Konzentration: 30 ng/μL) die Trennung der



Standardsubstanzen auf der FFAP Säule.

Abbildung 35: Beispielchromatogramm für die Trennung der untersuchten LHKW auf einer FFAP Säule (1: 1,1,1-Trichlorethan, 2: Trichlorethen, 3: Chloroform, 4: Tetrachlorethen)

Flüssigkalibrierung für die Analytik bei der Passivprobenahme

Für die Kalibrierung des Systems bei der Passivprobenahme wurde die Kalibrationsplakette mit Septumverschraubung verwendet.

Für das System bei der Passivprobenahme wird eine Grundkalibrierung mit 10 Standards im Bereich zwischen 0,1 ng/μL und 100 ng/μL durchgeführt. Ca. 0,5 g der Standardsubstanzen werden in einen 25 mL Meßkolben pipettiert, genau eingewogen und mit Pentan aufgefüllt (0,02 g/mL). Von dieser Stammlösung 1 wird eine 2. Stammlösung erstellt, indem 0,5 mL Stammlösung 1 in einen 50 mL Kolben pipettiert und genau eingewogen werden (200 ng/μL).

Aus der Stammlösung 2 werden 10 Standard durch weiteres Verdünnen hergestellt. Die abpipettierte Masse der Stammlösung 2 wird für jeden Standard eingewogen. In Tabelle 28 sind die weiteren Verdünnungsschritte und die über die Einwaagen berechneten Konzentrationen der untersuchten LHKW wiedergegeben.

Tabelle 28: Konzentrationen der LHKW für die Kalibrierung bei der passiven Probenahme in ng/µL

Standard	Verdünnung Aus Stammlsg. 2 [mL/mL]	1,1,1- Trichlorethan [ng/µL]	Chloroform [ng/µL]	Trichlorethen [ng/µL]	Tetrachlorethen [ng/µL]
St_1	0,125/250	0,074	0,074	0,074	0,072
St_2	0,15/100	0,303	0,301	0,303	0,296
St_3	0,3/100	0,840	0,834	0,840	0,820
St_4	0,5/100	0,999	0,991	0,998	0,974
St_5	0,75/50	3,266	3,241	3,264	3,185
St_6	0,3/10	6,324	6,276	6,320	6,168
St_7	0,5/10	10,730	10,649	10,723	10,466
St_8	0,75/5	31,433	31,196	31,413	30,659
St_9	1,5/5	65,831	65,335	65,791	64,210
St_10	2,5/5	109,296	108,473	109,229	106,605

Für die Grundkalibrierung bei der passiven Probenahme wird eine gewichtete lineare Regression durchgeführt. Die Berechnung der Ausgleichsgeraden erfolgt dabei unter Berücksichtigung eines Wichtungsfaktors w_i , der sich aus der Standardabweichung s_i bzw. der Varianz s_i^2 der einzelnen Kalibrierstandards ergibt.

$$w_i = \frac{1}{s_i^2}$$

Durch die Einführung des Wichtungsfaktors w_i wird die Überbewertung großer Messwerte bei gleichbleibendem relativen Fehler umgangen. Die gewichtete Regression empfiehlt sich, wenn in der Gaschromatographie über mehrere Dekaden kalibriert wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Messfehler in der GC-Analytik nicht auf Ungenauigkeiten des Detektors beruht, sondern hauptsächlich durch Volumenfehler bei der Injektion verursacht wird. Volumetrische Messungen aber besitzen einen gleichbleibenden relativen Fehler, so dass die für eine lineare Regression geforderte Varianzhomogenität nicht gegeben ist. In Abbildung 28 ist die Ausgleichsgerade der gewichteten linearen Regression für den Analyten Chloroform graphisch dargestellt. Der Vertrauensbereich ist mit einem Signifikanzniveau von 95 % eingezeichnet. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung bei einer dreifachen Injektion.

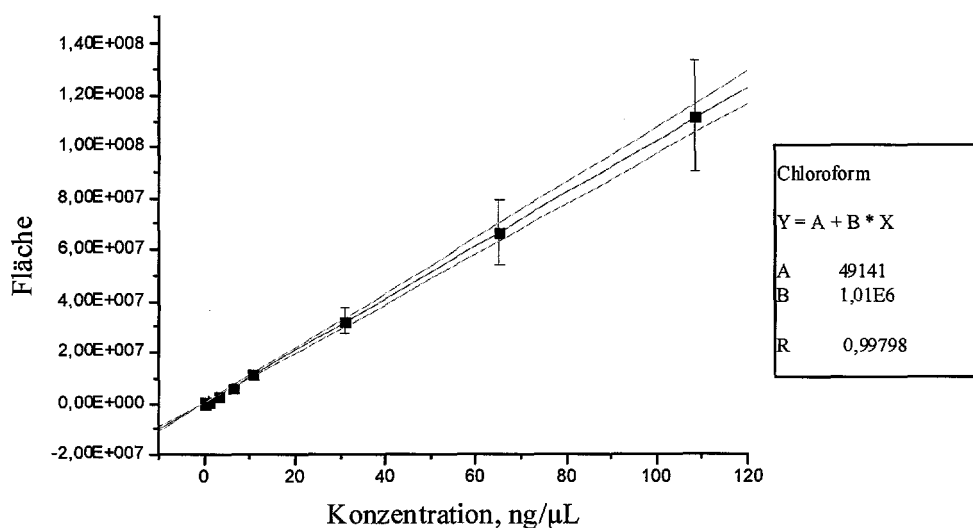


Abbildung 36: Kalibrationsgerade von Chloroform für die passive Probenahme

Um die Leistungsfähigkeit des Analyseverfahrens bei der passiven Probenahme zu ermitteln, werden die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze berechnet. Dafür wird eine allgemein anerkannte graphische Methode verwendet. Die Bestimmung der Nachweisgrenze X_N erfolgt über den Schnittpunkt der oberen Vertrauensbereichsgrenze (Signifikanzniveau 95 %) mit der Y-Achse. Dieser Wert wird auf die Ausgleichsgerade projiziert, der zugehörige X-Wert gibt die Nachweisgrenze an. Die Bestimmungsgrenze ist definitionsgemäß der dreifache Wert der Nachweisgrenze. Die in DIN 32645 angegebenen Berechnungsformeln für Reststandard- und Verfahrensstandardabweichung können bei einer gewichteten Regression nicht angewendet werden.

Tabelle 29: Verfahrenskennndaten für das TDS D/GC-MS System bei der Passivprobenahme

Analyt	Nachweisgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]
Chloroform	0,15	0,45
1,1,1-Trichlorethan	0,10	0,30
Trichlorethen	0,25	0,75
Tetrachlorethen	0,25	0,75

2.8.2.3 Die Prüfkammer

Die Prüfkammer dient wie beschrieben, dazu eine Atmosphäre mit definierter Analytkonzentration bereitzustellen, in der dann eine kontrollierte Beaufschlagung der Passivsammler erfolgen kann. Vor der Umstellung der Prüfkammer vom BTEX-Prüfgas auf das LHKW-Prüfgas wurde an der hinteren Stirnfläche der Kammer ein Ventilator angebracht, um untersuchen zu können, ob die Anströmgeschwindigkeit der Sammler einen Einfluss auf die Aufnahmezeiten der TOPAS-Plaketten hat. Durch die Aufnahme an Analyten kann es in der Umgebungsluft des Sammlers zu einer Verarmung an Analyten kommen. Dieses geschieht vereinfacht genau dann, wenn die Diffusion der Analyte in den Sammler schnell ist als der Nachtransport an Analyten zur

Umgebungsluft des Sammlers durch Luftbewegungen. Eine solche Verarmung führt natürlich zu einer scheinbar geringer werdenden Aufnahme rate und muss vermieden werden. Der Ventilator konnte allerdings nicht geregelt werden, sondern ließ sich nur an und aus stellen. Die genauen Strömungsgeschwindigkeiten in der Kammer lassen sich aber generell nur sehr ungenau abschätzen.

Konzentrationseinstellung in der Prüfkammer

Die Kammer wurde vor Inbetriebnahme mehrere Tage lang mit synthetischer Luft gespült, um evtl. vorhandene Kontaminationen zu beseitigen. Eine anschließende Blindwertprobe zeigte keinerlei Spuren der zu untersuchenden Analyten.

In der Prüfkammer sollen die Passivsammler kontrolliert mit den zu bestimmenden Substanzen beaufschlagt werden. Deshalb muss überprüft werden, wie lange die Kammer mit dem über die Kennzahl eingestellten Gasgemisch gespült werden muss, damit sich eine konstante Konzentration im Inneren der Kammer einstellen kann. Dies gilt besonders im Hinblick auf den zu Beginn dieser Arbeit neu installierten Ventilator. Vom Kunststoffgehäuse des Ventilators könnten bei hohen Konzentrationen in der Prüfkammer Substanzen adsorbiert werden. Wird die Prüfkammer danach mit einer geringeren Konzentration betrieben, könnten diese Substanzen wieder freigesetzt werden und die Einstellung einer konstanten Kammer-Konzentration verhindern.

Die Überprüfung erfolgte einmal mit und einmal ohne Ventilator über eine aktive Probenahme. Dafür wurde jeweils 1 L Luft aus der Kammer durch ein mit Tenax gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. An der Pumpe wurde ein Volumenstrom von 250 mL/min eingestellt, so dass sich eine Probenahmezeit von 4 Minuten ergibt. Die Adsorptionsröhrchen wurden nach der Beaufschlagung thermisch desorbiert und die Analytkonzentration mittels des TDS 2/GC-MS-Systems bestimmt. Die Kalibrierung des analytischen Systems und die dabei verwendeten Methoden sind in Kap. 2.8.2.1 beschrieben.

Zunächst wurde die Kammerkennzahl 300 für ca. 6 Stunden eingestellt und die entsprechende Kammerkonzentration über eine Dreifachbestimmung ermittelt. Am nächsten Tag erfolgte die gleiche Bestimmung mit Kammerkennzahl 1000. Danach wurde die Kammerkennzahl wieder auf 300 zurückgestellt und alle 30 Minuten eine Probe gezogen. Die dabei erhaltenen Werte sind in Abbildung 37 graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Kammer ein sehr schnelles Ansprechverhalten besitzt. Wird die Kammer mit Ventilator betrieben, so wird nur ein geringfügig längerer Zeitraum bis zur Einstellung einer konstanten Konzentration benötigt. Mögliche Adsorptionen am Kunststoffgehäuse des Ventilators haben demnach keinen Effekt auf die Einstellung einer konstanten Kammer-Konzentration. Für die Bestimmung der Aufnahme raten wird die gewünschte Kammerkennzahl mindestens 2 h vor Messbeginn eingestellt um sicher zu gehen, dass sich eine konstante Konzentration in der Kammer eingestellt hat. Bei der Überprüfung der Prüfkammer im Rahmen BTEX-Untersuchungen wurde ein vergleichbares Kammer-Zeitverhalten festgestellt.

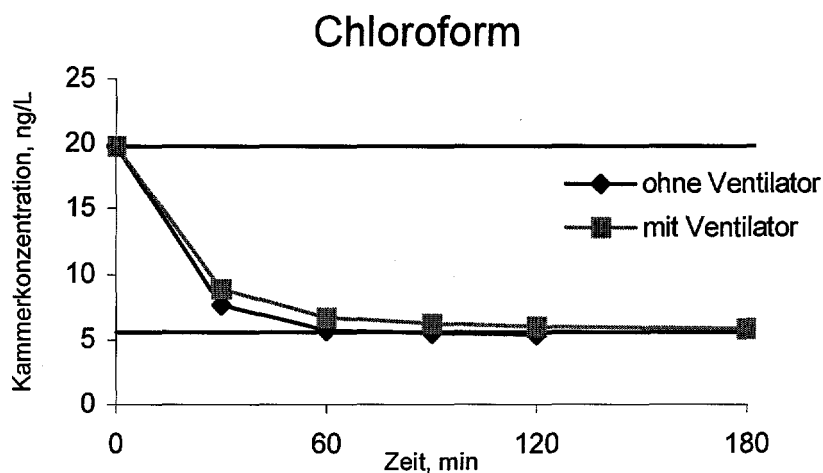


Abbildung 37: Einstellung der Kammerkonzentration für Chloroform, von Kammerkennzahl (KKZ) 1000 nach Kammerkennzahl 300

Konzentrationen der untersuchten LHKW in der Prüfkammer während der Bestimmung der Aufnahmeraten

Die Analytkonzentration in der Prüfkammer wurde vor, während und nach der Bestimmung der Aufnahmeraten für jede Kammerkennzahl über eine aktive Probenahme untersucht. Die Durchführung der aktiven Probenahme wurde im vorstehenden Kapitel erläutert. Zu jedem Probenahmezeitpunkt wurden 2 Adsorptionsröhrchen beaufschlagt, so dass sich die ermittelten Kammerkonzentrationen jeweils aus einer sechsfachen Bestimmung ergeben.

Tabelle 30: Analytkonzentrationen in der Prüfkammer während der Bestimmung der Aufnahmeraten (sechsfach Bestimmung).

Kammerkennzahl	Konzentration [ng/L] 1,1,1-Trichlorethan		Konzentration [ng/L] Trichlorethen		Konzentration [ng/L] Chloroform		Konzentration [ng/L] Tetrachlorethen	
	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator
100	1,14 ± 0,03	1,09 ± 0,01	1,66 ± 0,09	1,50 ± 0,09	1,67 ± 0,08	1,57 ± 0,03	2,02 ± 0,15	1,62 ± 0,22
300	3,62 ± 0,16	3,18 ± 0,04	4,83 ± 0,27	5,33 ± 0,15	5,45 ± 0,20	5,42 ± 0,23	5,69 ± 0,38	6,63 ± 0,30
1000	13,7 ± 0,49	12,8 ± 0,41	17,9 ± 0,84	17,5 ± 0,21	20,3 ± 0,83	19,1 ± 0,46	21,8 ± 0,72	21,2 ± 0,57

Tabelle 31: Relative Standardabweichungen bei der Bestimmung der Analytkonzentrationen in der Prüfkammer

Kammerkennzahl	RSD [%]		RSD [%]		RSD [%]		RSD [%]	
	1,1,1-Trichlorethan		Trichlorethen		Chloroform		Tetrachlorethen	
	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator
100	2,2	1,2	5,4	6,0	4,5	1,5	7,4	13,7
300	4,4	1,2	5,5	2,8	3,7	4,2	6,7	4,6
1000	3,6	3,2	4,7	1,2	4,1	2,4	3,3	2,7

Die Bestimmung der Analytkonzentration in der Prüfkammer erfolgte für jede Kammerkennzahl über einen Zeitraum von ca. 24 h. In Tabelle 10 sind die relativen Standardabweichungen (RSD) der dabei ermittelten Konzentrationen wiedergegeben. Sie liegen im Durchschnitt bei 4 % und zeigen, dass die Prüfkammer die eingestellte Analytkonzentration über einen längeren Zeitraum mit nur geringen Schwankungen aufrechterhalten kann.

2.8.2.4 Bestimmung der Aufnahmeraten des Passivsammlers (TOPAS) für leichtflüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe, LHKW

Parameter bei der Bestimmung der Aufnahmeraten

Die Aufnahmerate ist die entscheidende Größe der Passivsammler. Sie bestimmt das Luftvolumen aus dem in einer gegebenen Zeit die Analyte angereichert werden. Um bei Realproben auf die tatsächliche Luftkonzentration zu schließen, müssen die Aufnahmeraten der zu analysierenden Substanzen bekannt sein.

$$S_i = \frac{m}{c \cdot t}$$

S_i = Aufnahmerate [L/h]

m = adsorbierte Analytmenge [ng]

c = Analytkonzentration in der Kammer [ng/L]

t = Expositionszeit [h]

Die Aufnahmerate gibt an, wie groß der „scheinbare Volumenstrom“ durch den Sammler während der Expositionszeit ist. Bei dieser Angabe ist allerdings zu beachten, dass der Volumendurchsatz fiktiv ist. In Wirklichkeit liegt ein Stofftransport ohne tatsächlichen Luftvolumendurchsatz vor.

Die Aufnahmeraten sind von der Geometrie des eingesetzten Passivsammlers und vom analytspezifischen Diffusionskoeffizienten abhängig. Für die Gruppe der BTEX wurden die Aufnahmeraten des Passivsammlers bereits bestimmt. Zur Erweiterung des Einsatzbereiches sollen die Aufnahmeraten für einige Substanzen aus der Gruppe der LHKW's bestimmt werden. Dazu wurden wie oben beschrieben folgende Substanzen ausgewählt:

- 1,1,1-Trichlorethan
- Chloroform
- Tetrachlorethen
- Trichlorethen

Wie bereits beschrieben, basiert die Berechnung der Aufnahme­raten auf dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz. Dabei werden konstante Stoffkonzentrationen in der Umgebung des Sammlers vorausgesetzt. Kommt es aufgrund der Diffusion zur Adsorbensoberfläche in der unmittelbaren Umgebung des Sammlers zu einer Verarmung an zu sammelnden Stoffen, so erhält man zu geringe Aufnahme­raten. Um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden, muss ein ausreichender Stofftransport zur Sammleroberfläche durch eine minimale Anströmgeschwindigkeit gewährleistet sein. Zu diesem Zweck wurde ein Ventilator an der Rückwand der Kammer angebracht, der die Bestimmung der Aufnahme­raten bei zwei unterschiedlichen Strömungsverhältnissen ermöglicht.

Weiterhin wurden 3 verschiedene Kammer-Kennzahlen (KKZ) eingestellt, um den Einfluss der Luftkonzentration auf die Aufnahme­rate zu bestimmen. Da bei der Bestimmung der BTEX - Aufnahme­raten eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit beobachtet wurde, werden 4 verschiedene Expositionszeiten zwischen 1 h und 16 h gewählt.

Tabelle 32: *Parameter für die Bestimmung der Aufnahme­raten*

ohne Ventilator					mit Ventilator				
KKZ 100	1h	2h	4h	12h	KKZ 100	1h	2h	4h	15h
KKZ 300	1h	2h	4h	14h	KKZ 300	1h	2h	4h	16h
KKZ 1000	1h	2h	4h	16h	KKZ 1000	1h	2h	4h	14h

Die Bestimmung der Aufnahme­raten erfolgt in der im Kap. 2.2 beschriebenen Prüfkammer. Für jede Einstellung werden jeweils 2 Plaketten gleichzeitig in die Kammer eingehängt. Die verwendeten Plaketten werden spätestens 2 h nach der Beaufschlagung vermessen.

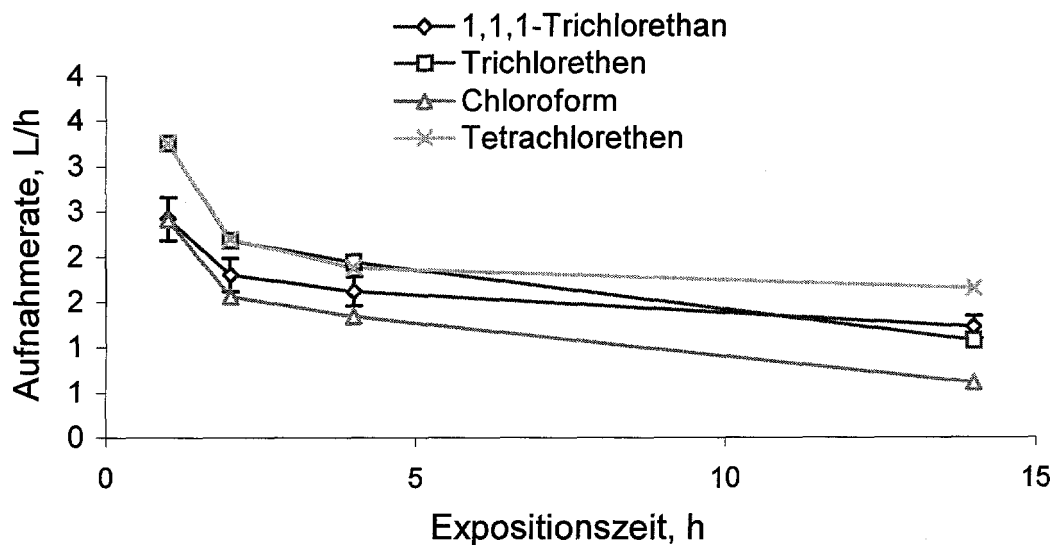


Abbildung 38: Aufnahmeraten der LHKW, KKZ 300, ohne Ventilator

Wie zuvor bei der Bestimmung der BTEX - Aufnahmeraten ist auch bei der Gruppe der LHKW eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Aufnahmerate zu beobachten. Dabei zeigen die einzelnen Analyten leicht unterschiedliches Verhalten. Chloroform und 1,1,1-Trichlorethan besitzen bei einer 1-stündigen Expositionszeit Aufnahmeraten von 2,1 bzw. 2,3 L/h. Bei gleicher Expositionszeit wurden für Trichlorethen und Tetrachlorethen mit 2,8 bzw. 2,9 L/h deutlich höhere Aufnahmeraten bestimmt. Zwischen 1- und 2-stündiger Expositionszeit fallen die Aufnahmeraten aller Analyten stark ab. Ab einer Expositionszeit von 4 Stunden verändert sich die Aufnahmerate bei den Analyten Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan nur noch geringfügig, während bei den Analyten Trichlorethen und Chloroform weiterhin ein Abfallen der Aufnahmeraten beobachtet wird.

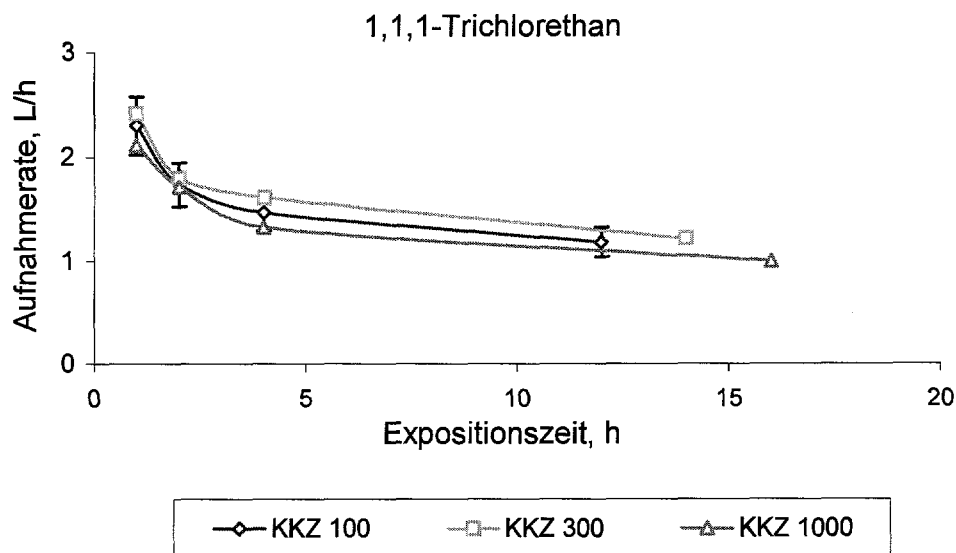


Abbildung 39: Zeitabhängigkeit der Aufnahmeraten für 1,1,1-Trichlorethan bei verschiedenen Kammer-Konzentrationen, ohne Ventilator

Die bei unterschiedlichen Kammer-Kennzahlen erhaltenen Aufnahmeraten stimmen unter Berücksichtigung der verfahrensbedingten Messungenauigkeiten überein. Abbildung 5 zeigt dies am Beispiel von 1,1,1-Trichlorethan. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Fehlerbalken nur für die Kurve bei KKZ 1000 eingezeichnet.

Die Aufnahmerate berechnet sich aus der vom Sammler adsorbierten Masse, dividiert durch die Luft-Konzentration während der Exposition. Beide Messgrößen werden unabhängig (unkorreliert) voneinander bestimmt. Bei der Division zweier unkorrelierter Messgrößen besteht folgender Zusammenhang zwischen dem relativen Fehler der berechneten Größe (y) und den relativen Fehlern der Messgrößen (a , b):

$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} \quad \sigma = \text{Standardabweichung}$$

Die mittlere relative Standardabweichung beträgt bei der Kalibrierung des TDS 2/GC-MS-Systems für die aktive Probenahme (zur Bestimmung der Luft-Konzentration) ca. 8 %, bei der Kalibrierung des TDS D/GC-MS-Systems für die passive Probenahme (Bestimmung der vom Sammler adsorbierten Masse) ca. 9 %. Daraus resultiert für die Aufnahmerate eine relative Standardabweichung von 12 %.

Die Ergebnisse der anderen 3 LHKW zeigen ebenfalls, dass die Aufnahmeraten, im Rahmen der verfahrensbedingten Messungenauigkeit, von der Luft-Konzentration unabhängig sind.

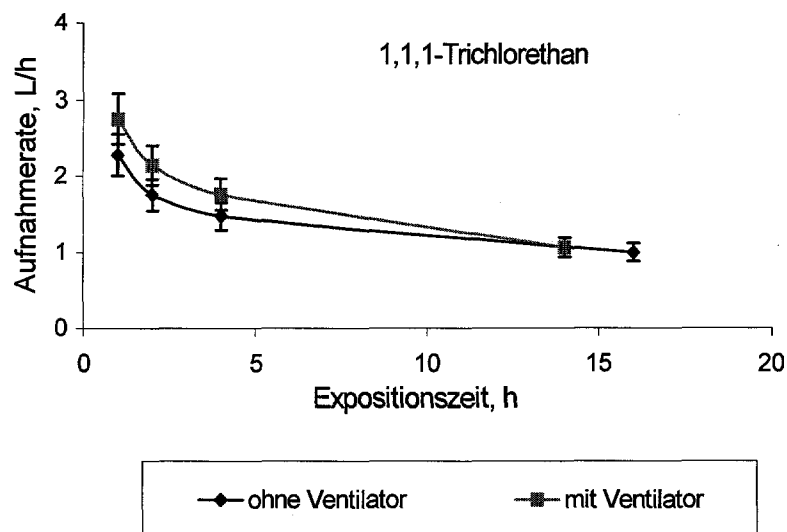


Abbildung 40: Zeitabhängigkeit der Aufnahmeraten von 1,1,1-Trichlorethan mit und ohne Ventilator (gemittelte Werte aus den Bestimmungen bei 3 unterschiedlichen Kammer-Konzentrationen)

Die Untersuchungen zur Strömungsabhängigkeit der Aufnahmerate ergeben für die 4 Analyte ein sehr unterschiedliches Bild. Bei den Analyten 1,1,1-Trichlorethan und Chloroform liegen die Aufnahmeraten mit Ventilator in den ersten 4 Stunden nur geringfügig höher als die Aufnahmeraten, die ohne Ventilator bestimmt wurden. Für 1,1,1-Trichlorethan liegt dieser Unterschied innerhalb der verfahrensbedingten Messungenauigkeit. Ab einer Expositionszeit von 4 Stunden unterscheiden sich die Aufnahmeraten mit und ohne Ventilator für diese beiden Analyten nicht mehr. Der Analyt Trichlorethan zeigt bis zu einer Expositionszeit von 4 Stunden deutlich höhere Aufnahmeraten bei der Bestimmung mit Ventilator, bei einer Expositionszeit von 14 h sind beide Aufnahmeraten in etwa gleich. Die größten Abweichungen zwischen den Aufnahmeraten bei unterschiedlichen Luftströmungen ergeben sich für den Analyten Tetrachlorethan. Hier liegt die Aufnahmerate bei eingeschaltetem Ventilator auch nach einer Expositionszeit von 14 h noch deutlich über dem Wert, der ohne Ventilator ermittelt wurde.

Es fällt auf, dass bei großen Aufnahmeraten (kurze Expositionszeit) auch ein großer Unterschied zwischen den Aufnahmeraten bei verschiedenen Strömungsverhältnissen besteht. Bei längeren Expositionszeiten fällt die Aufnahmerate ab und der Unterschied wird kleiner. Vergleicht man die Aufnahmeraten der 4 Analyte untereinander, ergibt sich das gleiche Bild. Trichlorethan und Tetrachlorethan, die deutlich höhere Aufnahmeraten als die beiden anderen Analyten aufweisen, zeigen bei unterschiedlichen Strömungsverhältnissen die größten Abweichungen. 1,1,1-Trichlorethan und Chloroform besitzen im Vergleich zu Trichlorethan und Tetrachlorethan kleinere Aufnahmeraten und der Unterschied zwischen den Werten bei eingeschaltetem Ventilator und ohne Ventilator ist gering.

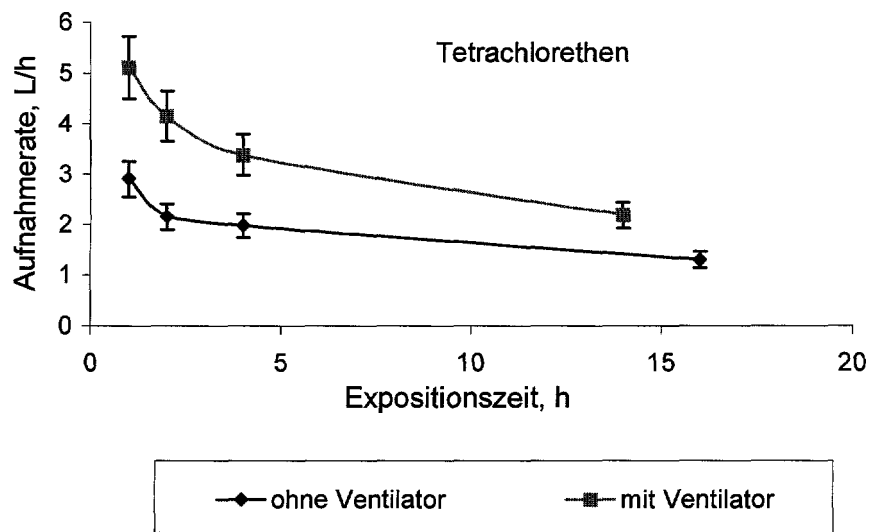


Abbildung 41: Zeitabhängigkeit der Aufnahmerate von Tetrachlorethen mit und ohne Ventilator (gemittelte Werte aus den Bestimmungen bei 3 unterschiedlichen Kammer-Konzentrationen)

Die Grundlage für die Berechnung der Aufnahmeraten ist das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Stoffkonzentration in der Nähe des Sammlers der Umgebungsstoffkonzentration entspricht, und dass die Stoffkonzentration direkt über der Sammelphase Null ist, da alles adsorbiert wird.

Da bei eingeschaltetem Ventilator andere Aufnahmeraten ermittelt werden als bei der Bestimmung ohne Ventilator, liegt der Schluss nahe, dass die Anströmungsgeschwindigkeit in der Kammer bei hohen Aufnahmeraten ohne Ventilator nicht ausreicht, um eine konstante Stoffkonzentration in der Umgebung des Sammlers aufrechtzuerhalten.

Im folgenden sollen einige Überlegungen zur Strömungsgeschwindigkeit in der Prüfkammer angestellt werden. Bei idealen Strömungen (keine Wirbelbildung und vor allem keine innere Reibung) gilt für inkompressible Flüssigkeiten eine Kontinuitätsgleichung:

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2$$

A = Querschnitt

V = Geschwindigkeit

Auch Gase können näherungsweise als inkompressibel angesehen werden, wenn ihre Strömungsgeschwindigkeit höchstens ein Drittel der Schallgeschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit in Luft 330 m/s) beträgt.

Der Volumenstrom $\dot{V}$ in der Prüfkammer beträgt: 50 L/h, Die Querschnittsfläche: 380 cm²

$$\text{mit } \dot{V} = A \cdot v \quad \Leftrightarrow \quad v = \dot{V} / A \quad (9)$$

folgt für die theoretische Strömungsgeschwindigkeit in der Kammer:

$$v = \frac{5000 \text{ cm}^3}{\text{h} \cdot 380 \text{ cm}^2}$$

$$v = 133 \text{ cm/h}$$

$$v = 0,3 \text{ E-03 m/s}$$

In DIN 838 „Diffusionssammler für Gase und Dämpfe“ wird für die Bestimmung der Aufnahmerate eine Luftgeschwindigkeit von ca. 0,5 m/s vorgeschlagen. Die theoretisch ermittelte

Strömungsgeschwindigkeit in der verwendeten Prüfkammer liegt ohne Ventilator mit $0,3 \text{ E-}03 \text{ m/s}$ weit unter diesem Wert. Zur Prüfung auf den Einfluss der Luftgeschwindigkeit wird in der zuvor genannten DIN 838 folgende Anmerkung gemacht: „Da der Einfluss der Luftbewegung auf die Leistung der Diffusionssammler von der Sammler-Geometrie abhängt und nicht von der gewählten Analysensubstanz, braucht diese Prüfung an einem gegebenen Diffusionssammler mit nur einer typischen Analysensubstanz durchgeführt zu werden.“ Die bei der Bestimmung der Aufnahme­raten des Passivsammlers TOPAS für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe ermittelten Werte widersprechen dieser Aussage, da für die untersuchten Analyte ein unterschiedlich starker Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Aufnahme­rate gefunden wurde. Da der Passivsammler für die Analyte unterschiedliche Aufnahme­raten besitzt, was sich aus dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten der verschiedenen Analyte erklärt, ist dieser unterschiedliche Einfluss der Anströmgeschwindigkeit durchaus erklärbar.

Welche der bestimmten Aufnahme­raten die richtigen sind, hängt von den Bedingungen ab, denen der Passivsammler bei Realprobenmessungen ausgesetzt ist. Für die Berechnung der Schadstoffkonzentration bei der personenbezogenen Luftanalytik bieten die Aufnahme­raten, die bei eingeschaltetem Ventilator bestimmt wurden eine bessere Grundlage. Bei Realprobenmessungen in denen der Sammler einer ruhenden Luftumgebung ausgesetzt ist bieten sich die Aufnahme­raten, die ohne Ventilator bestimmt wurden an. Eine ruhende Luftumgebung ist in der Praxis allerdings nur in Spezialfällen gegeben.

Mathematische Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Aufnahme­raten

Um bei Realproben verschiedene Expositionszeiten wählen zu können, ist es wichtig für die Zeitabhängigkeit der Aufnahme­raten eine mathematische Funktion zu bestimmen. Anhand dieser Funktion können dann die Aufnahme­raten für beliebige Expositionszeiten berechnet werden. Bei der Bestimmung der Aufnahme­raten der BTEX wurde festgestellt, dass eine Exponentialfunktion 2. Ordnung die Diffusionsvorgänge beim Passivsammler TOPAS am besten beschreibt. Für die Gruppe der LHKW ergibt diese Funktion ebenfalls die beste Beschreibung der Messwerte.

Tabelle 33: *Berechnete Aufnahme­raten in L/h (Mittelwerte aus den Bestimmungen bei 3 unterschiedlichen Kammer-Konzentrationen)*

Zeit [h]	1,1,1-Trichlorethan [L/h]		Trichlorethen [L/h]		Chloroform [L/h]		Tetrachlorethen [L/h]	
	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator	mit Ventilator	ohne Ventilator
1	2,8	2,3	4,5	2,83	2,9	2,1	5,1	2,9
2	2,2	1,8	3,4	2,22	2,1	1,7	4,2	2,2
4	1,8	1,5	2,7	1,90	1,3	1,3	3,4	2,0
14 ^{*)}	1,1	1,0	1,3	0,94	0,5	0,5	2,7	1,3

^{*)}Die Expositionszeit für die Aufnahme­raten ohne Ventilator beträgt 16 h.

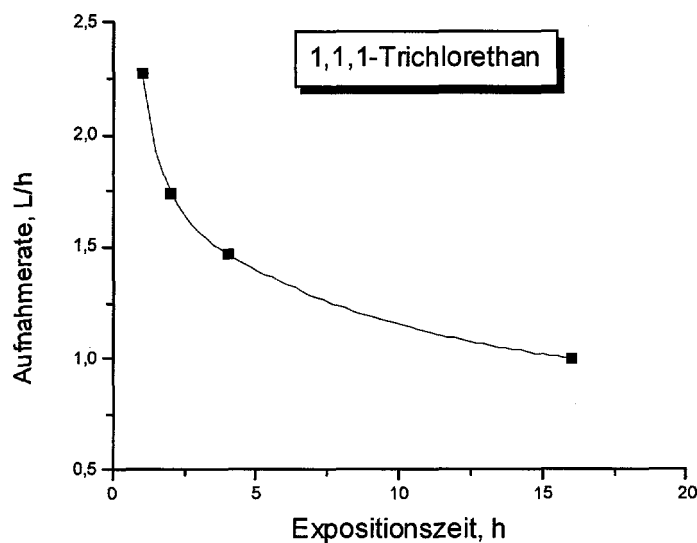


Abbildung 42: Zeitabhängigkeit der Aufnahmerate für 1,1,1-Trichlorethan, ohne Ventilator

Die allgemeine Form einer Exponentialfunktion 2. Ordnung lautet:

$$y = y_0 + A_1 * e^{\left(\frac{-x}{t_1}\right)} + A_2 * e^{\left(\frac{-x}{t_2}\right)}$$

In diesem Fall ist y die Aufnahmerate mit der Einheit L/h und x die Expositionszeit in Stunden. A_1 , A_2 , t_1 , und t_2 sind Konstanten, deren Werte in den folgenden Tabellen wiedergegeben sind.

Tabelle 34: Funktionswerte für die Beschreibung des zeitlichen Abfalls der Aufnahmerate bei der Bestimmung ohne Ventilator.

Analyt	Y_0	A_1	t_1	A_2	t_2
1,1,1-Trichlorethan	0,8671	2,5598	0,6445	0,9867	7,9826
Trichlorethen	0,3787	5,4944	0,4172	2,1204	12,0380
Chloroform	0,1526	1,2891	1,3659	1,4552	11,8559
Tetrachlorethen	0,5962	19,7743	0,2986	1,7251	17,5670

Tabelle 35: Funktionswerte für die Beschreibung des zeitlichen Abfalls der Aufnahmerate bei der Bestimmung mit Ventilator

Analyt	Y_0	A_1	t_1	A_2	t_2
1,1,1-Trichlorethan	0,7230	2,4284	0,7183	1,5867	9,2100
Trichlorethen	0,4801	5,5923	0,5758	3,3657	9,6536
Chloroform	0,4414	2,6083	3,6893	1,888	0,7078
Tetrachlorethen	2,5047	3,4292	1,2888	1,1702	8,2692

2.9 Arbeitspunkt g): Untersuchung der Praxistauglichkeit der thermodesorbierbaren Passivsammler

2.9.1 Erste Realprobenmessungen mit TOPAS

Die Routinetauglichkeit und Robustheit des Prototypen des TOPAS-Systems sollte in einem ersten Schritt durch die Analyse einer größeren Anzahl von Realproben unter Beweis gestellt werden. Hierzu wurden in verschiedenen Wohnungen und gewerblich genutzten Innenräumen Luftproben mit dem TOPAS genommen und anschließend auf ihren BTEX-Gehalt untersucht. Weiterhin sollte versucht werden, weitere Substanzen aufgrund der erhaltenen Massenspektren zu identifizieren. Alle in diesem Kapitel dargestellten Messungen wurden mit dem Prototypen des TOPAS-Systems durchgeführt, da das weiterentwickelte serienreife System zu diesem Zeitpunkt noch nicht fertiggestellt worden war.

Wohninnenraumluft stellt im Hinblick auf die Zusammensetzung eine sehr komplexe Matrix dar, da sie durch eine Vielzahl von Faktoren mit unterschiedlichsten Schadstoffen belastet ist. So werden z.B. die in dieser Arbeit primär untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe bei anderen Untersuchungen in geschlossenen Wohnungen an stark befahrenen Straßen mit erhöhten Werten nachgewiesen.

Neben diesen angeführten Schadstoffen anthropogenen Ursprunges sind aber auch in Wohnungen eine Reihe natürlicher Quellen vorhanden, die organische Verbindungen in nicht unerheblichem Maße freisetzen. In erster Linie ist hier wiederum das Holz zu nennen, welches auch im unbehandelten Zustand einige Substanzen (z.B.: Terpene) an die Raumluft abgibt. In gleicher Weise können auch Zimmerpflanzen in einigen Fällen die Quelle für bestimmte Spurenbestandteile der Innenraumluft sein. Teilweise werden auch durch die Bewohner bewusst Substanzen in die Luft abgegeben. In diesem Zusammenhang sind in erster Linie die Duftstoffe zu nennen, durch die das Wohlbefinden gesteigert werden soll. Insofern sind nicht alle organischen Verbindungen in Luft immer Schadstoffe, aufgrund ihrer Vielzahl ist die Matrix Innenraumluft aber in den meisten Fällen sehr komplex. Aus diesem Grund wurden neben den Messungen am massenselektiven Detektor, welcher an sich bereits eine Fülle von Informationen über die Analyte gibt, auch noch Bestimmungen mit einem Atomemissionsdetektor durchgeführt. Dieser liefert zusätzliche Daten in der Form elementselektiver Chromatogramme, wodurch dann Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der eluierenden Substanzen möglich sind.

- *Messungen von Realproben aus unterschiedlichen Innenräumen am MSD*

Die Darstellung der Leistungsfähigkeit des TOPAS erfolgte durch die Analyse von Luftproben aus insgesamt acht verschiedenen Innenräumen. Um einen möglichst großen Bereich bei den vorliegenden BTEX-Konzentrationen erfassen zu können, wurden Probenahmeorte mit sehr unterschiedlichen Belastungsfaktoren gewählt. Gänzlich ohne direkt erkennbare BTEX-Quelle sind 4 Probenahmeorte, zwei davon befanden sich in Nichtraucher-Wohnungen (Wohnung 1 und 2), welche weiterhin in sehr ruhigen Wohngegenden mit äußerst geringem Autoverkehr lagen. Die beiden anderen befanden sich in unterschiedlichen Räumen eines chemischen Instituts (Chemie 1 und 2). Diese beiden Standorte zeichneten sich durch eine sehr gute Belüftung (Luftwechselrate 8 h^{-1}) aus, wodurch die Belastungen relativ gering sein sollten. Die an diesen Orten erhaltenen Werte wurden dann mit denen verglichen, die an Standorten mit offensichtlichen Belastungsfaktoren ermittelt wurden. In einer ersten Messreihe wurden die Auswirkungen des bereits hinlänglich bekannten Belastungsfaktors Rauchen quantifiziert. Hierfür standen zwei Messstellen (Wohnung 3 und Chemie 3) zur Verfügung. Eine weitere Ursache für eine zu erwartende Belastung bestand darin, dass sich die Probenahmestellen (Wohnung 4) in

einem Raum befand, dessen Fenster direkt zu einer stark befahrenen Straße zeigten. Hier sollte untersucht werden, inwieweit tatsächlich eine Anreicherung der durch den Straßenverkehr freigesetzten Schadstoffe in Innenräumen stattfindet. Abschließend bestand noch die Möglichkeit, die Auswirkungen der Verwendung von lösemittelhaltigen Lacken in Innenräumen zu untersuchen. An dem Standort Chemie 1 wurden nach den ersten Messungen Lackierarbeiten an einigen Kleinteilen vorgenommen, und es bestand danach die Möglichkeit, diesen Ort nochmals zu beproben und somit Vergleichswerte zu erhalten.

Die bei diesen Untersuchungen verwendeten Probenahmezeiten lagen zwischen 2 und 12 h. Die Aufnahme der Chromatogramme erfolgte am MSD im SCAN-Modus mit dem sonst auch verwendeten Massenbereich von m/z 60-200.

In Abbildung 43 wird zunächst das Chromatogramm einer Innenraumluftprobe (Wohnung 1) wiedergegeben, die durch keine direkt erkennbaren Belastungsfaktoren gekennzeichnet ist.

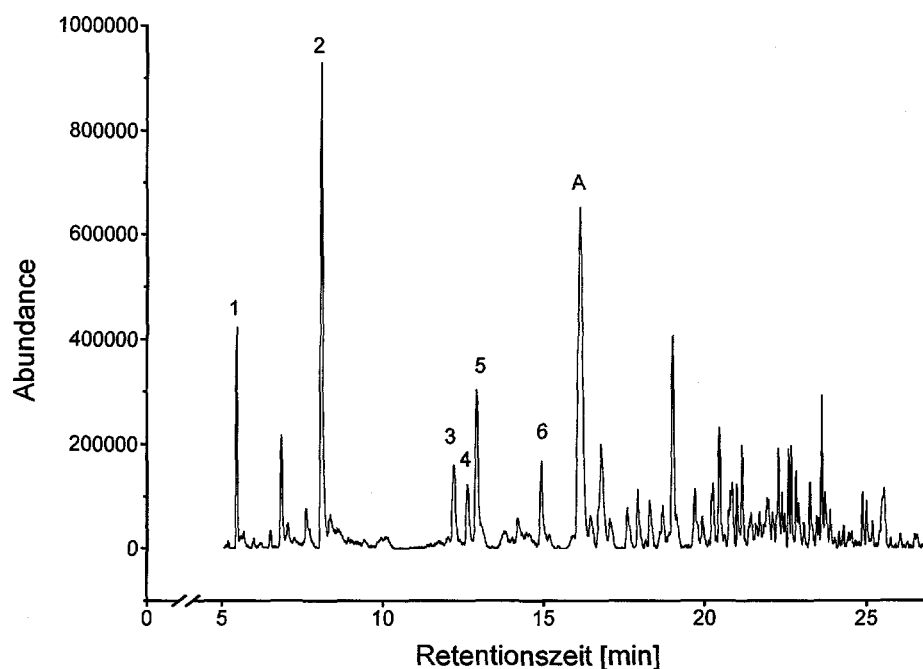


Abbildung 43: Chromatogramm einer Innenraumluftprobe (2 h; Wohnung 1)

Trotz des Fehlens direkt erkennbarer Schadstoffquellen weist dieses Chromatogramm eine Vielzahl von Peaks auf. Wie auch an den anderen Probenahmestellen konnten neben den sechs gekennzeichneten BTEX verschiedene höher substituierte Benzene nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte die bei Peak A eluierende Substanz anhand der aufgenommenen Massenspektren identifiziert werden. Es handelt sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit (~96 %) um Limonen. Die Quelle für diesen Stoff konnte in allen Fällen nicht genau lokalisiert werden, da Limonen jedoch an vielen Stellen (z.B.: Kosmetik, Reinigungsmittel) als Duftstoff zugesetzt wird, ist der Nachweis in Innenraumluftproben nicht ungewöhnlich. Der Versuch einer weitergehenden Identifizierung anderer Substanzen blieb ohne nennenswerten Erfolg, da bei dem Vergleich der erhaltenen Massenspektren mit solchen aus Datenbanken die Übereinstimmungen zu gering waren, als dass daraus eine eindeutige Zuordnung erfolgen konnte.

Die gemessenen Konzentrationen der einzelnen BTEX an den vier relativ unbelasteten Probenahmeorten sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Gemessene BTEX-Luftkonzentrationen an den vier "unbelasteten" Probenahmeorten

Substanz	Wohnung 1 [ng/L]	Wohnung 2 [ng/L]	Chemie 1 [ng/L]	Chemie 2 [ng/L]
Benzen	3,8 ± 0,3	3,1 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,8 ± 0,2
Toluen	10,4 ± 0,8	28,5 ± 2,3	12,6 ± 1,0	7,4 ± 0,6
Ethylbenzen	3,1 ± 0,3	2,7 ± 0,2	3,3 ± 0,3	2,4 ± 0,2
p-Xylen	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,0 ± 0,2
m-Xylen	4,9 ± 0,4	4,6 ± 0,4	5,8 ± 0,5	3,9 ± 0,3
o-Xylen	1,7 ± 0,1	2,4 ± 0,2	3,2 ± 0,3	1,9 ± 0,2

Obwohl die Probenahmeorte alle in unterschiedlichen Teilen von Münster waren und auch sonst nicht von den gleichen Ausgangsbedingungen auszugehen war, so liegen doch die gemessenen BTEX-Konzentrationen alle in einem sehr engen Rahmen. Besonders merkwürdig ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass bei den Standorten Chemie 1 und 2, die beide mit guten Lüftungseinrichtungen versehen waren, die Belastungen mit BTEX nicht deutlich geringer war, als bei den beiden anderen Probenahmeorten. Weiterhin ist bei diesen Werten anzumerken, dass die Belastung mit Toluen in allen Fällen mehr als doppelt so hoch war, wie mit irgendeinem anderen der fünf Aromaten. Es muss erstaunlicherweise festgestellt werden, dass die Innenraumluft relativ stark mit BTEX belastet war. Die Werte sind erheblich höher als die normale Hintergrundbelastung und durchaus mit denen direkt neben einer Hauptverkehrsstraße zu vergleichen.

Völlig anders stellt sich dagegen die Situation in der Wohnung 3 dar, die direkt an einer solchen stark befahrenen Straße liegt. An unterschiedlichen Tagen wurden hier BTEX-Konzentrationen gemessen, die um den Faktor 5 bis 8 höher waren, als in den Wohnungen ohne den Belastungsfaktor Straßenverkehr. Da in dieser Wohnung keine anderen Quellen für die BTEX ausgemacht werden konnten und auch im Umfeld keine derartigen Emissionsquellen bekannt waren, liegt die Vermutung nahe, dass der Straßenverkehr in irgendeiner Form für diese hohen Luftwerte verantwortlich ist. Weitere Messreihen in vergleichbaren Wohnungen sind jedoch notwendig, um diesen Verdacht zu bestätigen.

In Tabelle 37 sind die gemessenen Werte aus Wohnung 1 und 3 gegenübergestellt, wobei die Proben in letzterer an unterschiedlichen Tagen genommen wurden.

Tabelle 37: Vergleich der BTEX-Luftkonzentrationen in Wohnung 1 und 3

Substanz	Wohnung 1 [ng/L]	Wohnung 3 [ng/L] (1. Probenahme)	Wohnung 3 [ng/L] (2. Probenahme)
Benzen	3,8 ± 0,3	17,3 ± 1,4	10,4 ± 0,9
Toluen	10,4 ± 0,8	70,6 ± 5,6	103 ± 15
Ethylbenzen	3,1 ± 0,3	17,6 ± 1,4	11,5 ± 1,2
p-Xylen	2,1 ± 0,2	11,5 ± 0,9	7,8 ± 0,8
m-Xylen	4,9 ± 0,4	41,0 ± 3,3	19,6 ± 2,7
o-Xylen	1,7 ± 0,1	4,9 ± 1,2	11,6 ± 1,3

Um einen möglichen Messfehler ausschließen zu können, wurden an dem zweiten Probenahmetag die Luftproben mit 8 Sammlern parallel genommen und anschließend analysiert.

Die Einzelergebnisse dieser Bestimmungen sind für die Analyte Benzen, p- und o-Xylen in Abbildung 44 dargestellt.

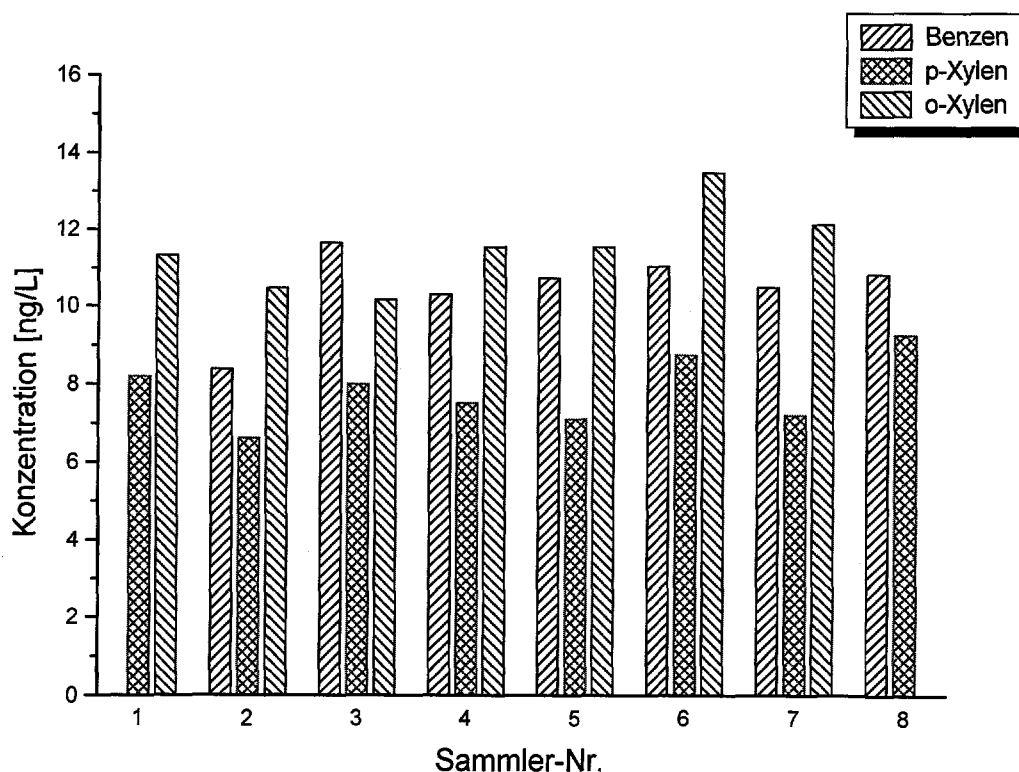


Abbildung 44: Einzelergebnisse einiger BTEX bei parallelen Realprobenbestimmungen

Wie der oben abgebildeten Graphik zu entnehmen ist, stimmen die bei den unterschiedlichen Sammlern gemessenen BTEX-Konzentrationen in guter Weise überein. Die Standardabweichung der Messwerte liegt bei ca. 10 %, was für ein völlig neues Verfahren ein sehr guter Wert ist. Zusätzlich zu den sehr hohen Konzentrationen der quantitativ erfassten BTEX konnten in einer Luftprobe aus Wohnung 3 die C3-substituierten Benzene in so hohen Konzentrationen bestimmt werden, dass eine eindeutige Peakzuordnung stattfinden kann. In dem in Abbildung 45 wiedergegebenen Chromatogramm sind mit den Ziffern 7 bis 14 diese Substanzen gekennzeichnet, wobei der Peak des n-Propylbenzens (8) durch das koeluiierende Limonen (A) völlig überdeckt wird. Als weitere Substanz kann Pinen in dem mit B gekennzeichneten Peak mit großer Wahrscheinlichkeit identifiziert werden.

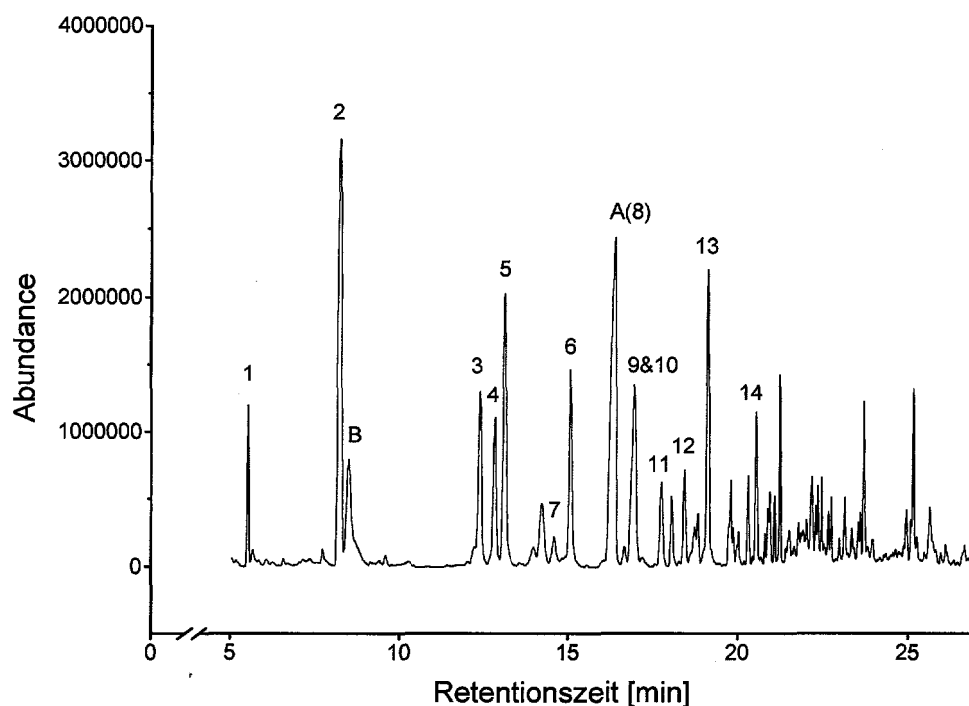


Abbildung 45: Chromatogramm einer Innenraumlufprobe (5 h 15 min; Wohnung 3)

Referenznummern	7	<i>i</i> -Propylbenzen
	8	<i>n</i> -Propylbenzen
	9	4-Ethyl-methyl-benzen
	10	3-Ethyl-methyl-benzen
	11	1,3,5-Trimethylbenzen
	12	2-Ethyl-methylbenzen
	13	1,2,4-Trimethylbenzen
	14	1,2,3-Trimethylbenzen

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Rauchens auf die BTEX-Belastung der Innenraumluf stand mit dem Probenahmeort Chemie 3 ein Raum zur Verfügung, dessen einziger Unterschied zu Standort Chemie 2 darin lag, dass in einem geraucht und in dem anderen nicht geraucht wird. Ansonsten lagen in beiden gleiche Lüftungsverhältnisse vor, und auch von der bestimmungsgemäßen Nutzung her sind beides Aufenthaltsräume, in denen keine weiteren Arbeiten durchgeführt werden.

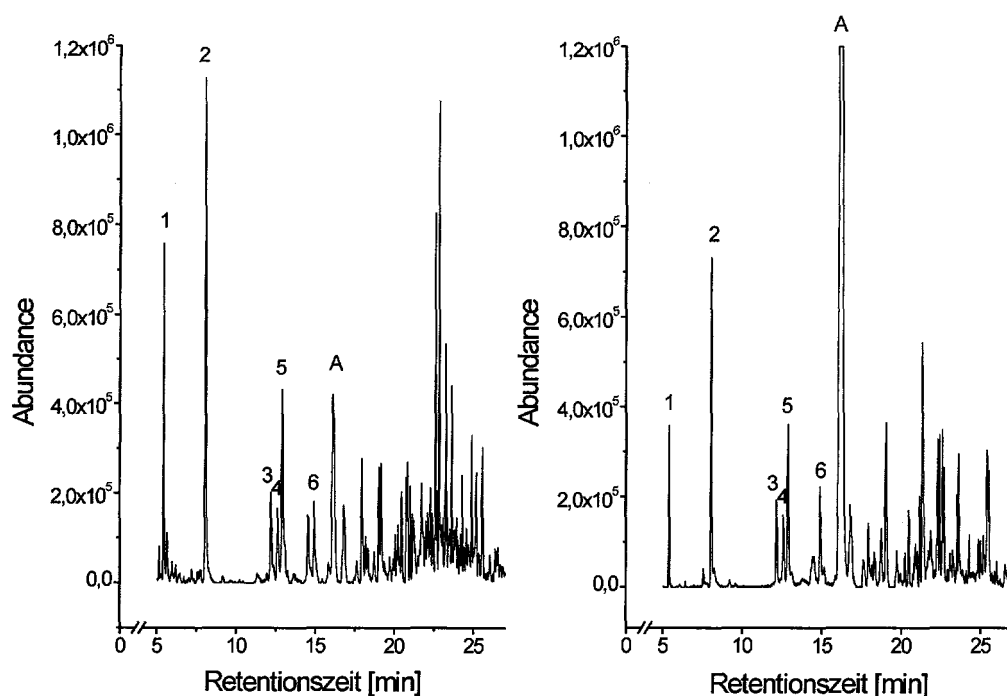


Abbildung 46: Chromatogramme von Luftproben aus Innenräumen, in denen geraucht (links; Chemie 3) und nicht geraucht (rechts; Chemie 2) wird (je 2 h 45 min) wird

In einem direkten Vergleich der aus beiden Luftproben erhaltenen Chromatogramme ist sehr deutlich zu sehen, dass durch das Rauchen höhere BTEX-Peaks und damit auch eine erhöhte Belastung hervorgerufen wird. Weiterhin ist auch zu erkennen, dass ein erheblicher Anstieg der insgesamt detektierbaren Substanzen zu verzeichnen ist, der sich jedoch hauptsächlich auf den Bereich der spät eluierenden, meist also höher siedenden Substanzen beschränkt. Die bestimmten Werte bei Benzen sind dabei ca. 2,5 mal und bei Toluol zweimal so hoch wie bei dem Nichtraucherzimmer. Die Auswirkungen bei den anderen BTEX durch diesen zusätzlichen Belastungsfaktor sind nicht ganz so deutlich, obwohl auch hier in allen Fällen die Konzentrationen in dem Raucherraum höher sind. Vergleichbare Ergebnisse können auch bei dem zweiten Probenahmeort (Wohnung 4) gemacht werden, der ebenfalls den Belastungsfaktor des Rauchens aufweist. In Tabelle 38 sind die Einzelergebnisse der unterschiedlichen Probenahmeorte gegenübergestellt.

Tabelle 38: Vergleich der BTEX-Luftkonzentrationen in Raucher- bzw. Nichtraucherzimmern

Substanz	Raucherraum (Chemie 3) [ng/L]	Raucherraum (Wohnung 4) [ng/L]	Nichtraucherraum (Chemie 2) [ng/L]
Benzen	$7,5 \pm 0,6$	$6,4 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,2$
Toluol	$15,4 \pm 1,2$	$19,2 \pm 1,5$	$7,4 \pm 0,6$
Ethylbenzen	$3,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$
p-Xylen	$2,3 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$
m-Xylen	$6,2 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,3$
o-Xylen	$2,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$

Auch ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den Probenahmeorten mit gleichartigen Belastungsfaktoren vorliegt. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Lüftung bei dem Probenahmeort Chemie 3 keinen großen Einfluss auf die BTEX-Konzentrationen hatte.

Wie eingangs bereits ausgeführt, kann abschließend noch untersucht werden, welchen Einfluss die Verarbeitung von lösemittelhaltigen Lacken auf die Innenraumluft hat. Hierzu werden am Probenahmeort Chemie 1 ca. 3 Wochen nach dem Lackieren einiger Kleinteile nochmals Luftproben mit TOPAS genommen und analysiert.

Tabelle 39: Auswirkungen der Verarbeitung lösemittelhaltiger Lacke auf die BTEX-Konzentrationen

Substanz	Vor der Verarbeitung (Chemie 1) [ng/L]	Nach der Verarbeitung (Chemie 1) [ng/L]
Benzen	$1,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,4$
Toluen	$12,6 \pm 1,0$	$20,6 \pm 2,1$
Ethylbenzen	$3,3 \pm 0,3$	> 150
p-Xylen	$2,7 \pm 0,2$	> 150
m-Xylen	$5,8 \pm 0,5$	> 150
o-Xylen	$3,2 \pm 0,3$	> 150

Wie aus der vorstehenden Tabelle zu entnehmen ist, lagen die Werte für Benzen und Toluen nach der Verarbeitung etwa doppelt so hoch wie davor. Bei den anderen vier Aromaten sind die gemessenen Werte außerhalb des linearen Bereichs des Detektors. Da die Probenahmezeit aber nicht weiter verkürzt werden kann, ist nur eine Schätzung der Luftkonzentrationen für die Stoffe möglich. Unter Einbeziehung der höchsten gemessenen Konzentration bei der Kalibrierung und der Expositionszeit, müssen Werte oberhalb von 150 ng/L angenommen werden.

Bereits bei der Verarbeitung der Lacke wurde aufgrund der Angaben des Herstellers festgestellt, dass die verschiedenen Xylenisomere und Ethylbenzen als Lösemittel in diesem Produkt verwendet wurden. In sofern ist ein Anstieg der Luftkonzentrationen für diese Substanzen nicht verwunderlich. Das aber nach einer Zeitspanne von ca. 3 Wochen immer noch Werte gemessen werden können, die so hoch wie an keiner anderen Stelle sind, ist vor allem vor dem Hintergrund interessant, dass der Probenahmeort mit einer Lüftung ausgestattet ist.

- *Kopplung des TOPAS mit dem AED*

Der Atomemissionsdetektor (AED) ist ein sehr selektiver Detektor, bei dem die von der Säule eluierenden Substanzen in ein mikrowelleninduziertes Plasma geleitet werden. Dort werden die Atome in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur in unterschiedliche angeregte Zustände überführt. Bei der anschließenden Relaxation erfolgt dann eine Emission von Strahlung, die mit Hilfe eines Gitters wellenlängenabhängig dispergiert wird. Durch die Detektion mit einem Photodiodenarray können so elementselektive Chromatogramme erhalten werden. Die Kopplung des TOPAS mit diesem Detektor ermöglicht es nun, relativ einfach weitere Informationen über die Analyte in einer untersuchten Luftprobe zu erhalten. Ist die Auswertung der Massenspektren am MSD bei unbekannten Substanzen bisweilen sehr zeitaufwendig, so ergeben sich am AED durch den Vergleich der verschiedenen Elementkanäle sehr schnell zusätzliche Angaben über die Zusammensetzung einer Verbindung.

Bei diesen Messungen soll jedoch primär gezeigt werden, dass eine Kopplung des TOPAS mit diesem Detektor möglich ist und der Umbau in kurzer Zeit realisiert werden kann. Erst in zweiter Linie soll die Ausnutzung der vorhandenen analytischen Möglichkeiten des AED erfolgen.

Optimierung der chromatographischen Trennbedingungen

Für die Detektion der BTEX sind aufgrund ihrer Zusammensetzung nur der Kohlenstoff- und der Wasserstoffkanal geeignet. Wie aus den Untersuchungen am MSD bereits bekannt ist und was auch in ersten Vorversuchen am AED bestätigt wird, eluiert in einem Retentionszeitbereich von 7 bis 10 min das in der Kühlfalle ausgefrorene Wasser von der Säule. Dieses verursacht im Chromatogramm des Wasserstoffkanals einen sehr großen Peak, der alle anderen Substanzen überdeckt. Aus diesem Grund wurde für alle quantitativen Bestimmungen ausschließlich der Kohlenstoffkanal verwendet. Bei einigen Chromatogrammen wurden zusätzlich auch der Chlor- und Bromkanal mit aufgezeichnet, um darüber Informationen zu erhalten, ob auch halogenierte Verbindungen in den Proben enthalten sind. Es wird dabei mit folgenden Wellenlängen gearbeitet:

Kohlenstoffkanal	193 bzw. 496 nm
Wasserstoffkanal	486 nm
Chlorkanal	479 nm
Bromkanal	478 nm

Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit der Untersuchungen an den beiden unterschiedlichen Detektoren zu gewährleisten, wurde wiederum die FFAP-Säule für die Trennung der BTEX verwendet. Bedingt durch gerätespezifische Gegebenheiten musste der Säulenvordruck beim AED gegenüber dem MSD stark erhöht werden, um bei gleichem Temperaturprogramm annähernd identische Retentionszeiten zu erhalten. Aus Gründen der Dichtigkeit bei TOPAS wird ein Wert von 150 kPa nicht überschritten.

Ein unter diesen Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm ist in Abbildung 47 wiedergegeben, wobei die jeweilige Analytmenge ca. 15 ng absolut betrug.

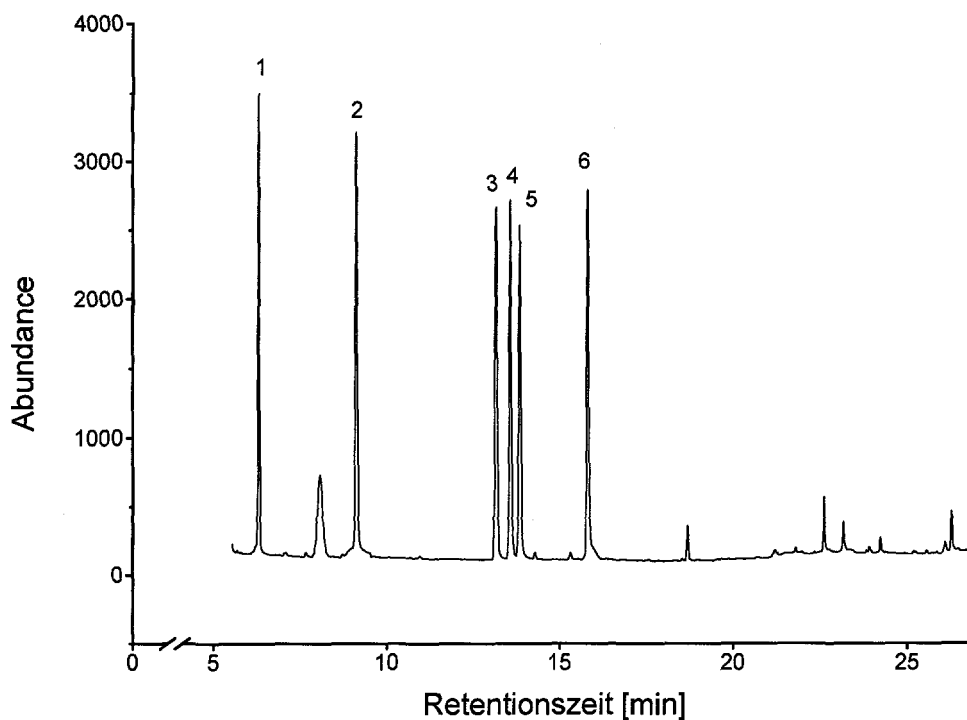


Abbildung 47: Standardchromatogramm am AED im Kohlenstoffkanal (193 nm)

Trotz des stark erhöhten Säulenvordrucks eluieren alle BTEX später als am MSD, was sich in etwas längeren Retentionszeiten widerspiegelt.

Tabelle 40: Retentionszeiten der untersuchten BTEX am AED

Substanz	Retentionszeit [min]
Benzen	6,34
Toluen	9,24
Etylbenzen	13,26
p-Xylen	13,66
m-Xylen	13,93
o-Xylen	15,88

Grundkalibration, Arbeitsbereich und Blindwert

Bei der Kalibration werden wiederum Standardmischungen der BTEX in n-Pentan verwendet. Die Konzentrationen liegen zwischen 1 und 1000 ng/μL, das Injektionsvolumen beträgt in allen Fällen 0,5 μL.

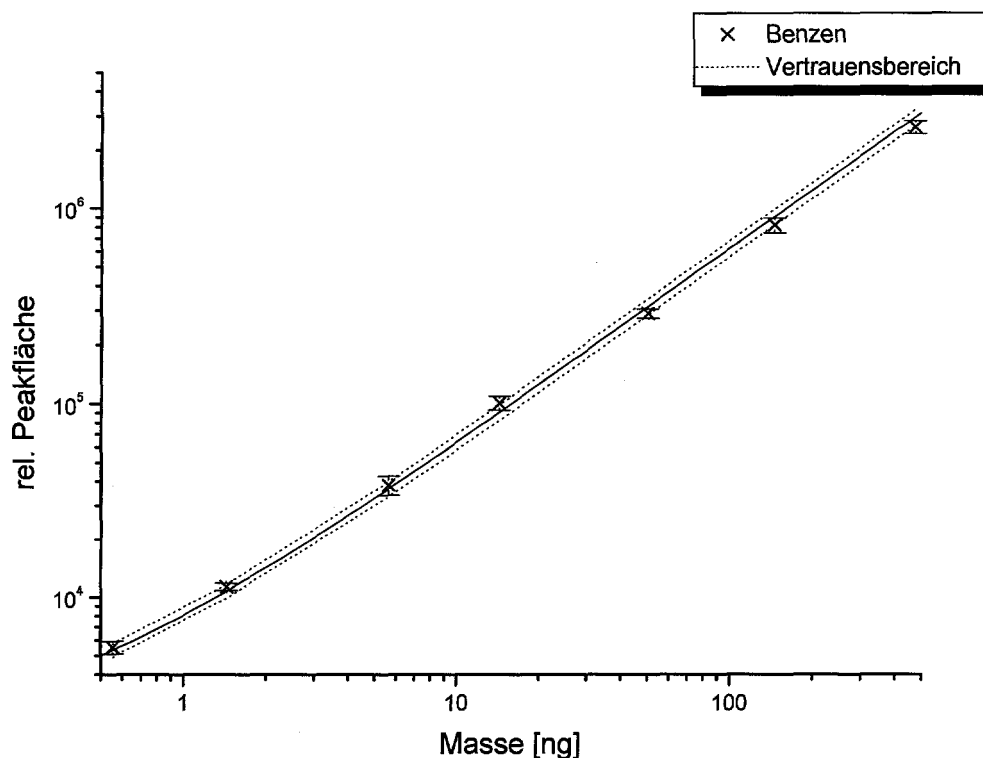


Abbildung 48: Kalibrationsgerade für Benzen am AED im Kohlenstoffkanal (193 nm)

Anhand der in Abbildung 48 dargestellten Kalibrationsgerade für Benzen ist zu erkennen, dass eine Linearität über den gesamten betrachteten Bereich von 3 Dekaden vorliegt. Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfolgt nach dem bekannten graphischen Verfahren unter Zuhilfenahme des Vertrauensbereiches mit einem Signifikantsniveau von 95 %. Die sich dabei ergebenden Daten sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

Tabelle 41: Verfahrenskennndaten des TOPAS für die Detektion am AED (Kohlenstoffkanal 193 nm)

Substanz	Nachweisgrenze [ng]	Bestimmungsgrenze [ng]	Blindwert [ng]
Benzen	0,15	0,45	0,31
Toluen	0,37	1,11	2,22
Ethylbenzen	0,13	0,39	0,16
p-Xylen	0,23	0,69	0,23
m-Xylen	0,21	0,63	0,26
o-Xylen	0,22	0,66	0,30

Der Schätzwert der Standardabweichung bei der Detektion mit dem AED beläuft sich auf 7,4 %. In einem Vergleich mit den entsprechenden Verfahrenskennndaten bei einer Kalibration am MSD sind die hier bestimmten Werte um einen Faktor 4 bis 10 schlechter, was aber auf erheblich höhere BTEX-Hintergrundwerte zurückzuführen ist. Diese werden dadurch verursacht, dass der Gaschromatograph mit dem Atomemissionsdetektor in einen Labor steht, in welchem auch

präparativ-organische Synthesen durchgeführt wurden und dort vor allem Toluol an vielen Stellen als Lösungsmittel Verwendung findet. Der sonst bei keinem Detektor ermittelte Blindwert von 2,22 ng Toluol ist so zu erklären. Zur Vermeidung einer Kontamination der Sammler werden diese während aller Messreihen in einem Reinraum gelagert und ausschließlich zum Einbau in die Desorptionseinheit in diesem Labor geöffnet. Offensichtlich reicht aber diese kurze Zeitspanne aus, dass erhebliche Mengen der BTEX von den Sammlern aufgenommen werden. Dieses zeigt, dass der TOPAS ein sehr schnelles Ansprechverhalten auf Konzentrationsspitzen besitzt. Bei den Messungen wirkt sich diese Tatsache sehr negativ auf die Verfahrenskennndaten aus.

Messung verschiedener Realproben mit dem AED

Wie auch bereits bei den Realprobenmessungen am MSD standen auch hier wiederum die Probenahmeorte Wohnung 1 bis 3 für Luftmessungen zur Verfügung. Zusätzlich konnten an einem weiteren Standort (Chemie 4) Proben genommen werden, der sich dadurch auszeichnet, dass dort neben den BTEX auch mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) gearbeitet wird.

In Abbildung 49 ist das Chromatogramm einer 2 h Innenraumlufprobe vom Probenahmeort Wohnung 2 wiedergegeben. Neben den sechs untersuchten BTEX sind hier im Anfangsbereich des Chromatogramms, der am MSD aufgrund des eingestellten solvent-delay (elektronische Ausblendung des eluierenden Lösungsmittels) nicht aufgezeichnet wird, noch eine Vielzahl weiterer Peaks zu erkennen, die in ihrer Mehrheit vermutlich von kurzkettigen Alkanen ($n = 1$ bis 5) hervorgerufen werden.

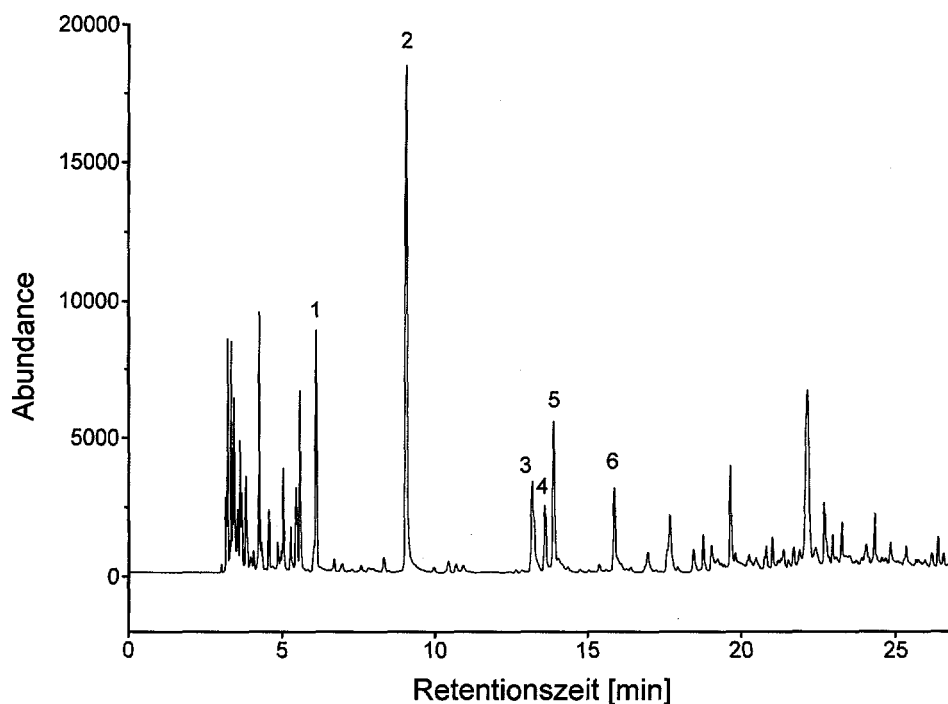


Abbildung 49: Chromatogramm einer Innenraumlufprobe am AED (2 h; Wohnung 2)

Die aus den gewonnenen Daten berechneten Luftkonzentrationen in Wohnung 1 und 2 stimmen mit den Messungen am MSD in guter Weise überein. Lediglich die Werte aus Wohnung 3, welche an einer stark befahrenen Straße lag und sich durch extrem hohe BTEX-Belastungen auszeichnete, konnten bei diesen Messung nicht bestätigt werden. In diesem Messzyklus liegen

auch an dieser Stelle die Konzentrationen in demselben Bereich, wie in den anderen Wohnungen. Gleichfalls wurden erheblich weniger C3-substituierte Aromaten in den Luftproben aus Wohnung 3 gefunden. Ein möglicher, etwas spekulativer Grund hierfür kann in der Tatsache liegen, dass die Proben für die MSD-Messungen an Wochentagen und die für die AED-Messungen am Wochenende genommen wurden. Das Verkehrsaufkommen war an den jeweiligen Probenahmeterminen stark unterschiedlich, wodurch die differierenden BTEX-Konzentrationen erklärt werden können.

Tabelle 42: Vergleich der BTEX-Luftkonzentrationen in verschiedenen Innenräumen (AED-Messungen)

Substanz	Wohnung 1 [ng/L]	Wohnung 2 [ng/L]	Wohnung 3 [ng/L]
Benzen	$4,8 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,5$
Toluen	$15,7 \pm 1,0$	$16,4 \pm 0,9$	$19,0 \pm 1,0$
Ethylbenzen	$5,2 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,2$
p-Xylen	$2,6 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$
m-Xylen	$6,0 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,3$
o-Xylen	$2,5 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$

Neben den sechs quantifizierten BTEX kann bei einer Retentionszeit von 16,9 min ein stark ausgeprägter Peak (A) registriert werden, bei dem es sich wiederum um Limonen handelt.

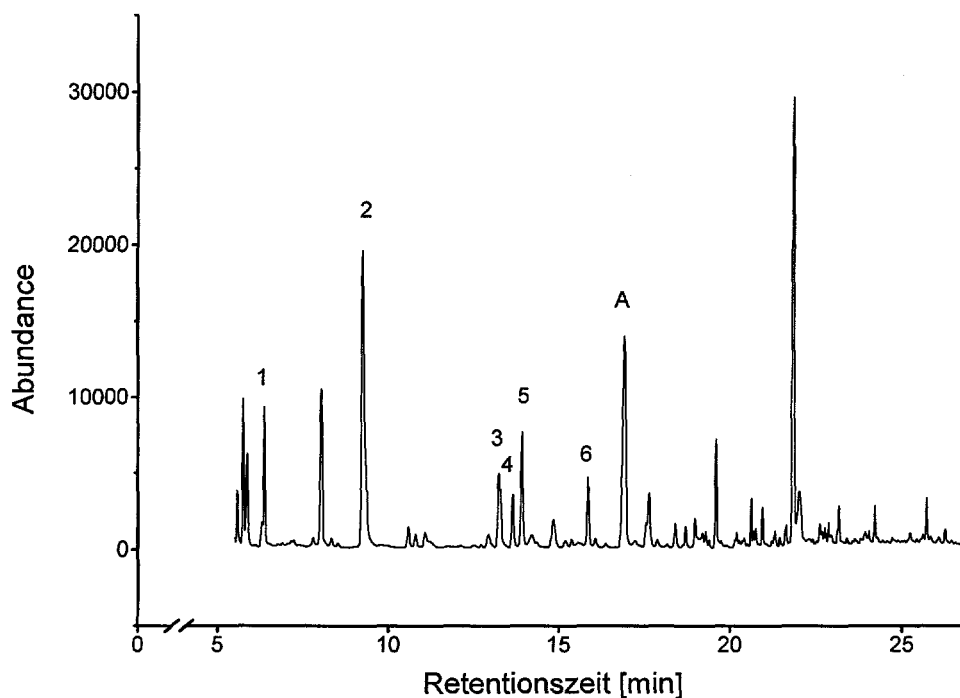


Abbildung 50: Chromatogramm einer Innenraumluftprobe am AED (3 h; Wohnung 3)

An dem letzten Probenahmeort (Chemie 4) wurde, wie bereits angeführt, auch mit halogenierten Lösungsmitteln gearbeitet, und entsprechend sollten diese Substanzen auch in Luftproben vorhanden sein. Zum Nachweis dieser LHKW wurde nicht nur der Kohlenstoffkanal, sondern

auch der Chlor-, Brom- und Wasserstoffkanal mit aufgezeichnet. Die sich daraus ergebenden elementselektiven Chromatogramme sind in Abbildung 51 dargestellt.

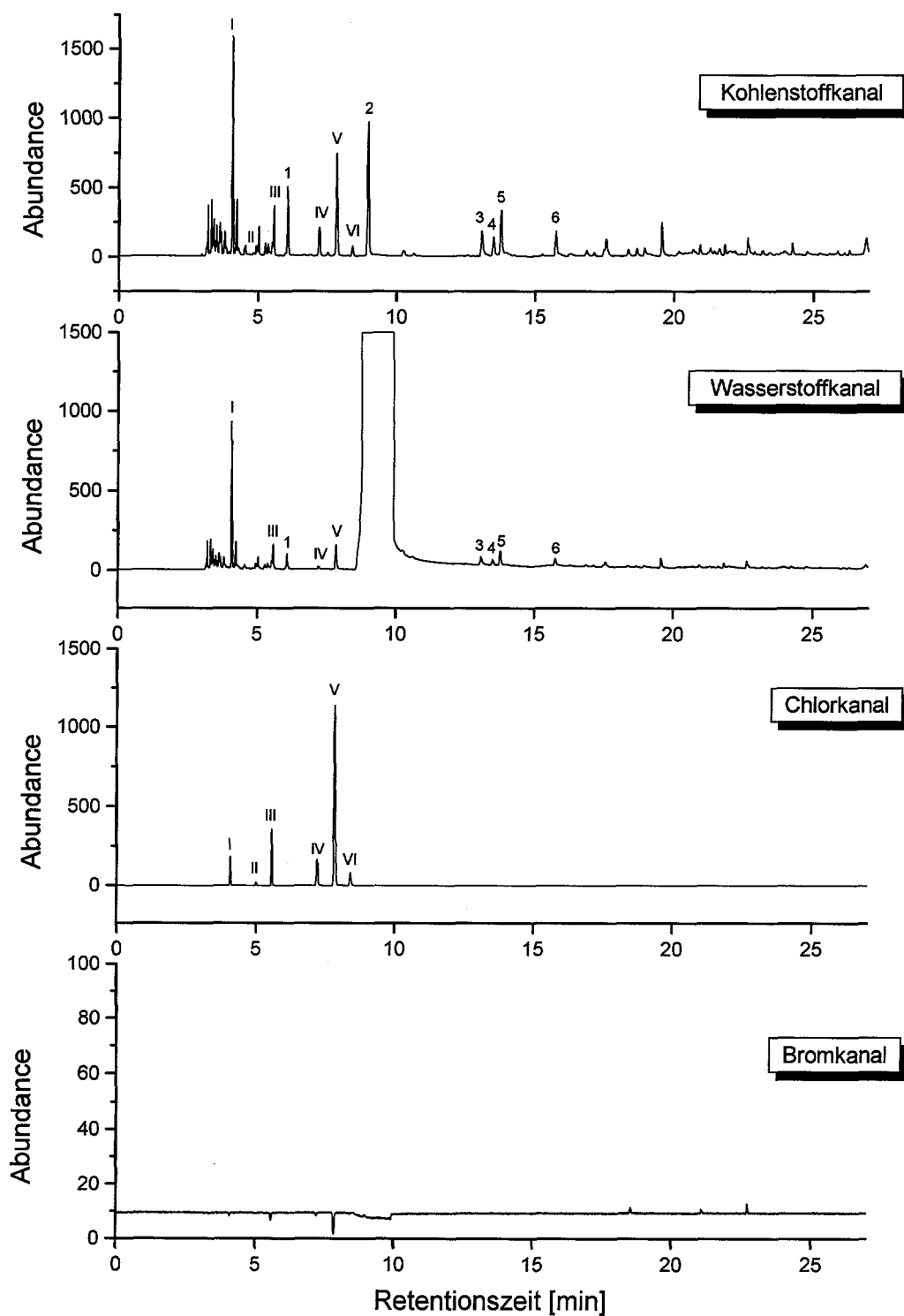


Abbildung 51: Elementselektive Chromatogramme einer Innenraumluftprobe (1 h 45 min; Chemie 4)

Im Chromatogramm des Kohlenstoffkanals sind die sechs Peaks der untersuchten BTEX mit den Referenznummern gekennzeichnet, daneben sind aber wiederum noch eine Vielzahl weiterer Peaks in einem Retentionszeitbereich zwischen 3 und 9 min zu erkennen, über deren Struktur zunächst keine Aussage gemacht werden kann. Der Informationsgehalt des Wasserstoffkanals ist relativ gering, da die Signalintensitäten und damit auch die resultierenden Peakhöhen alle sehr klein sind. Auffällig ist nur das alles überragende Signal zwischen 8 und 10 min, welches durch das eluierende Wasser hervorgerufen wird. Dagegen ist das Chromatogramm des Chlorkanals sehr gut auswertbar. Während des gesamten Laufes eluieren insgesamt sechs chlorhaltige Verbindungen mit Retentionszeiten zwischen 4 und 9 min, die in dem Chromatogramm mit I bis VI gekennzeichnet sind. Im Bromkanal dagegen sind keine nennenswerten Peaks zu erkennen.

Ein Vergleich der einzelnen Chromatogramme untereinander ergibt, dass die im Chlorkanal vorhandenen Peaks in ähnlicher Weise auch im Kohlenstoffkanal und teilweise im Wasserstoffkanal zu finden sind. Mit Hilfe einiger weiterer durchgeführter Messungen am MSD können alle sechs chlorierten Kohlenwasserstoffe eindeutig über einen Retentionszeitvergleich identifiziert werden. Eine Zuordnung der Referenznummern zu einzelnen LHKW erfolgt in Tabelle 43.

Tabelle 43: Zuordnung verschiedener LHKW zu den Referenznummern

Substanz	Referenznummer	Retentionszeit [min]
2-Chlorbutan	I	4,08
Tetrachlormethan	II	5,01
Dichlormethan	III	5,57
Trichlorethen	IV	7,21
Chloroform	V	7,85
Tetrachlorethen	VI	8,41

Aus dieser Zuordnung ergibt sich, dass die Substanzen II (Tetrachlormethan) und VI (Tetrachlorethen) ausschließlich aus Kohlenstoff und Chlor bestehen. Diese Tatsache kann auch durch das aufgenommene Chromatogramm des Wasserstoffkanals bestätigt werden, welches bei den entsprechenden Retentionszeiten keinen vergleichbaren Peak aufweist. Insofern konnten die am MSD vorgenommene Identifizierung in hervorragender Weise bestätigt werden.

Quantitative Auswertungen konnten hier allerdings nicht vorgenommen werden, da all diese Messungen noch mit dem Prototypen des TOPAS-Systems vorgenommen wurden und für diesen aufgrund der beschriebenen technischen Probleme keine Aufnahmezeiten für die LHKW vorliegen. Diese sind nur für das weiterentwickelte serienreife System vorhanden und können nicht ohne weiteres auf den Prototypen übertragen werden, wie der im vorigen Kapitel beschriebene Vergleich der Leistungsdaten zwischen dem Prototypen und dem serienreifen System für die BTEX zeigte.

2.9.2 Monitoring der VOC-Belastung ausgewählter Probanden

Ziel der im Folgenden dargestellten Versuchsreihe war es, die Anwendbarkeit des TOPAS-Systems für die Ermittlung der individuellen Belastung von Personen mit organischen Luftschadstoffen und für die Ermittlung der Belastungsquellen aufgrund der individuellen Lebensweise unter Beweis zu stellen.

Als Probanden stellten sich Diabetes-Patienten eines ortsansässigen Arztes zu Verfügung. Alle Probanden lebten in Münster im Stadtbezirk und hielten sich während der Versuchsreihe hauptsächlich in ihren Wohnungen auf. Somit sollte sichergestellt sein, dass alle Probanden einer ähnlichen Hintergrundbelastung ausgesetzt waren und nicht zusätzlichen organischen Luftschadstoffen durch einen belasteten Arbeitsplatz exponiert waren.

Alle im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden mit dem weiterentwickelten serienreifen TOPAS-System durchgeführt, da der Prototyp aufgrund seiner Reparaturanfälligkeit ausfiel. Aus diesem Grund konnte auch nur die Belastung mit BTEX quantifiziert werden, da die Leistungsdaten für die LHKW für das serienreife System zum Zeitpunkt dieser Versuchsreihe noch nicht vorlagen. Alle dargestellten Messungen erfolgten an GC/MS-Systemen, die mit einer unpolaren HP Ultra 2-Säule ausgestattet waren. Somit war es nicht möglich die Xylolisomere m-Xylol und p-Xylol getrennt voneinander zu bestimmen, da sie von dieser Säule koeluierten. Im folgenden ist somit für beide Substanzen immer ein Summenwert angegeben.

- *Identifizierung individueller Belastungen über die Ausatemluft*

Wie im Projektplan vorgesehen, wurde die Ausatemluft der Patienten als ein Bewertungskriterium für die individuelle Belastung mit organischen Schadstoffen untersucht. Eingeatmete Schadstoffe werden zeitweise im Körper gespeichert und zeitverzögert abgeatmet. Erhöhte Konzentrationen an organischen Schadstoffen in der Ausatemluft der Probanden sind also ein Indiz dafür, dass die Probanden in der vorangegangenen Zeit einer erhöhten Belastung ausgesetzt waren.

Die Atemluftprobenahme wurde immer in der Praxis des behandelnden Arztes durchgeführt. Den Probanden wurde ein 30 L Tedlar-Bag gegeben, in den sie ausatmen sollten. Die Tedlar-Bags wurden dann ins Analysenlabor transportiert. Zur Bestimmung der Atemluftkonzentrationen wurden anschließend 3 L-Luftproben über ein Tenax-Röhrchen gesaugt. Die Bestimmung erfolgte analog zu den entwickelten Vergleichsmethoden für die Luftanalytik mittels der Thermodesorption-GC/MSD Kopplung.

Um abgeatmete Schadstoffe zum Zeitpunkt der Atemprobenahme von der Hintergrundbelastung der eingeatmeten Luft zu unterscheiden, muss parallel zu jeder Atemluftprobenahme eine Raumluftbestimmung am Ort der Probenahme durchgeführt werden. Hierzu wurden sowohl 3 L-Raumluftproben auf Tenaxröhrchen angereichert als auch passive Probenahmen mit den TOPAS-Plaketten durchgeführt. Ziel war es in erster Linie die Hintergrundbelastung der Praxisluft zu ermitteln. Der Vergleich zwischen aktiver Probenahme und passiver Probenahme sollte aber auch dazu dienen, das weiterentwickelte serienreife TOPAS-System unter realen Bedingungen mit einem Standardanalysenverfahren zu vergleichen und seine Anwendbarkeit unter Beweis zu stellen. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse einer parallelen Probenahme mit den Aktivsammelröhrchen und den TOPAS-Plaketten gegenübergestellt.

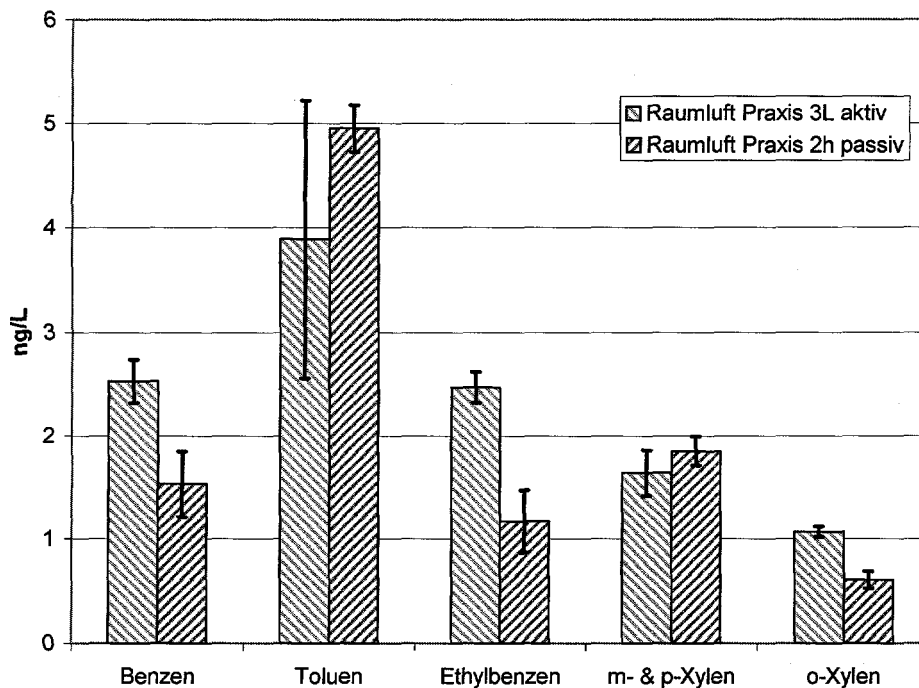


Abbildung 52: Vergleich der aktiven Probenahme (3L auf Tenaxröhrchen) mit der Passiven Probenahme (serienreifes TOPAS-System, 2h) zur Ermittlung der Raumluftbelastung der Arztpraxis

Parallel zu diesen Raumluftbestimmungen wurden von 3 Probanden Atemluftproben abgegeben. Dieses dauerte ca. 2 h. Um einen Mittelwert der Raumluftkonzentration über diese 2 h bestimmen zu können, wurden 3 TOPAS-Plaketten an verschiedenen Stellen im Raum zeitgleich über 2 h ausgelegt. In diesen 2 h wurden auch die 3 Raumluftproben mit den Aktivsammelröhrchen genommen. Da es nicht möglich war, den Volumenstrom der Pumpe so niedrig einzustellen, das auch die aktive Probenahme 2 h dauerte, wurden die 3 Aktiv-Proben hintereinander genommen, um so einen Mittelwert über die 2 h bestimmen zu können. In Abbildung 52 sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen über diese 3 Raumluft-Probenahmen dargestellt. Zunächst fällt auf, dass teilweise die Standardabweichungen für die aktiv genommenen Proben sehr viel größer sind als die der passiv genommenen Proben und auch die Mittelwerte im Rahmen der Fehler nicht immer übereinstimmen. Dieses erklärt sich dadurch, dass die aktiv genommenen Proben zeitlich hintereinander und die passiv genommenen Proben zeitgleich genommen wurden. Während dieser 2 h wurde die Tür des Raumes öfters und auch einmal das Fenster geöffnet. Hierdurch wurde möglicherweise die Konzentration der Raumluft verändert, was sich in der teilweise starken Streuung der Ergebnisse der aktiv genommenen Proben zeigt. Trotz dieser Schwierigkeiten in der Vergleichbarkeit der Probenahmen stimmen die Mittelwerte der passiv und aktiv genommenen Proben recht gut überein. Das TOPAS-System ist also auch unter realen Bedingungen sehr gut geeignet Raumluftuntersuchungen zur Bestimmung der BTEX durchzuführen.

In der Tabelle 44 sind die Ergebnisse der an diesem Tag genommenen Atemluftproben der 3 Probanden und die Ergebnisse der aktiv genommenen Raumluftproben in der Arztpraxis aufgeführt. Die Fehlerangaben stellen wieder die Standardabweichung des Mittelwertes dar. Für die Angaben der Raumluftkonzentrationen wurde wieder der Mittelwert und die Standardabweichung über die 3 hintereinander genommenen Proben aufgeführt. Die Angaben der Atemluftkonzentrationen beziehen sich jeweils auf zwei aus einem Tedlar-Bag angereicherte Proben.

Tabelle 44: Vergleich der Atemluftkonzentrationen und der Hintergrundbelastung der Raumluft

	Benzen [ng/L]	Toluen [ng/L]	Ethylbenzen [ng/L]	m- & p-Xylen [ng/L]	o-Xylen [ng/L]
Raumluft Praxis	4,8 ± 0,5	5,7 ± 1,6	1,2 ± 0,3	1,2 ± 0,3	1,3 ± 0,5
Atemluft Proband A	23,2 ± 1,6	31,1 ± 2,7	2,4 ± 0,7	0	1,7 ± 0,1
Atemluft Proband B	4,2 ± 0,1	4,6 ± 0,5	0,7 ± 0,1	0	0,01 ± 0,2
Atemluft Proband C	11,3 ± 1,4	12,0 ± 1,0	1,3 ± 0,4	0	1,7 ± 0,2

Am auffälligsten ist, dass die Xylene in der Atemluft der Probanden in sehr viel geringeren Konzentrationen vorhanden waren, als in der Raumluft der Praxis. Die Angabe „0“ bedeutet, dass die gefundenen Mengen unter der Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens liegen. Des Weiteren fällt auf, dass bei den Probanden A und C deutlich erhöhte Konzentrationen an Benzen und Toluen in der Atemluft im Vergleich zur Raumluft vorlagen.

Dieses Ergebniss deutet an, dass die Probanden A und C einer erhöhten Belastung mit Benzen und Toluen ausgesetzt waren. Um aufzuklären, ob es sich hierbei nur um ein einmaliges Ergebnis handelt oder ob es im Lebensumfeld der Probanden eine Quelle gibt, die diese erhöhte Belastung verursacht wurden diese Untersuchungen an drei Tagen im Zeitraum von 2 Wochen wiederholt. In der folgenden Abbildung sind die erzielten Ergebnisse dargestellt.

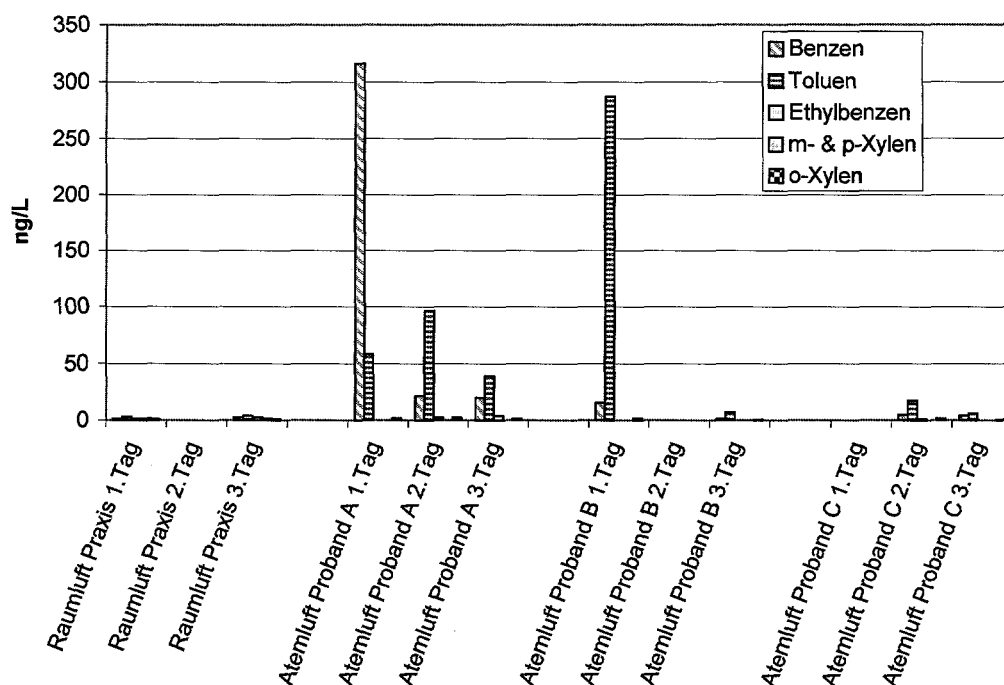


Abbildung 53: Messung der Ausatemluft der Probanden im Vergleich zum Probenahmeorthintergrund an 3 Tagen während eines Zeitraums von 2 Wochen

Es ist deutlich zu erkennen, dass Proband A während der ganzen Zeit erhöhte Konzentrationen an Benzen und Toluen in der Ausatemluft aufwies, wohingegen dieses bei Proband C an zwei Probenahmetagen und bei Proband B nur an einem Probenahmetag festzustellen war. Äußerst auffällig ist die Höhe der Atemluftkonzentrationen an Benzen am 1. Probenahmetag für Proband A und an Toluen am 1. Probenahmetag für Proband B welche 316 ng/L und 286 ng/L betragen.

Im Vergleich hierzu konnten während der Messungen mit TOPAS in Wohnungen mit stark befahrenen Straßen konnte nie Konzentrationen an Benzen oder Toluol über 20 ng/L gemessen werden. Da dieser Befund zunächst sehr ungewöhnlich erschien, sollte in einem weiteren Schritt versucht werden, die Quelle für diese ungewöhnliche Belastung im Lebensumfeld der Probanden aufzufinden.

- *Identifizierung der individuellen Belastungsquellen*

Da sich die Probanden überwiegend in den eigenen Wohnungen aufhielten, bestand der Verdacht, dass die Wohnungen erhöhte Konzentrationen an Benzen und Toluol aufwiesen, welche sich dann in den erhöhten Konzentrationen in der Atemluft widerspiegeln. Um diesem Verdacht nachzugehen, sollten die Probanden vor der nächsten Atemprobenahme TOPAS-Plaketten mit nach Hause nehmen und verschieden lange in einem zentralen Raum in der Wohnung auslegen. Die Ergebnisse dieser Raumluftmessungen mit dem Passivsammler sollten dann mit den Atemluftkonzentrationen verglichen werden. Falls die Wohnung die Quelle der erhöhten individuellen Belastung darstellte, sollten sich mit den Passivsammlern deutlich erhöhte Konzentrationen an Benzen und Toluol gegenüber sonst üblichen Konzentrationen von bis zu 20 ng/L finden. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die Probanden A und C dargestellt. Der Proband B stand zu diesem Zeitpunkt für die Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung.

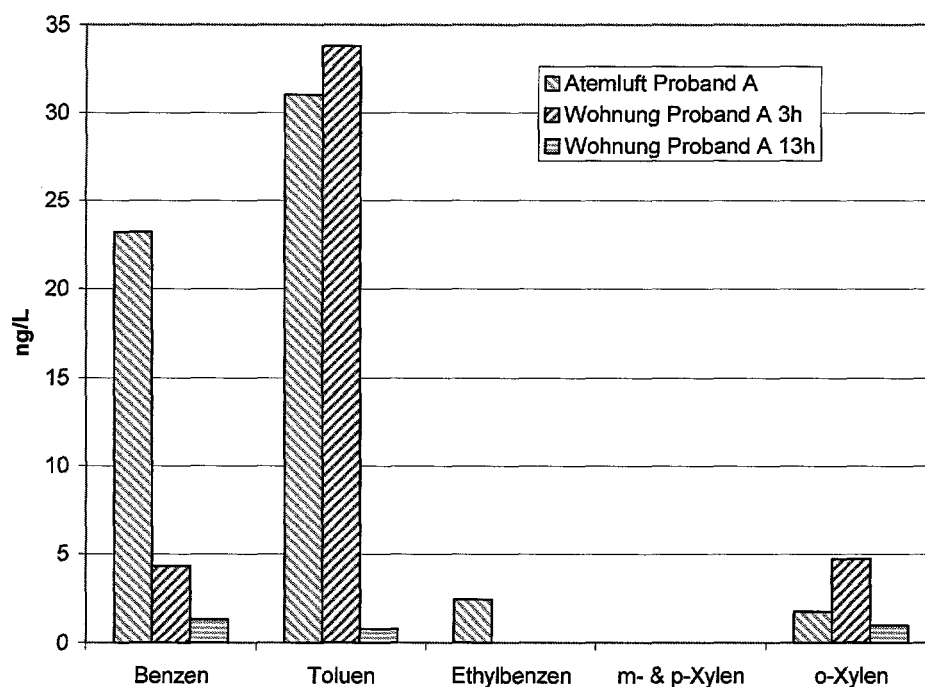


Abbildung 54: Vergleich der Ausatemluft des Proband A mit der mittels TOPAS über 3 und 13 h vor der Atemluftprobenahme ermittelten Wohnungsluftkonzentration

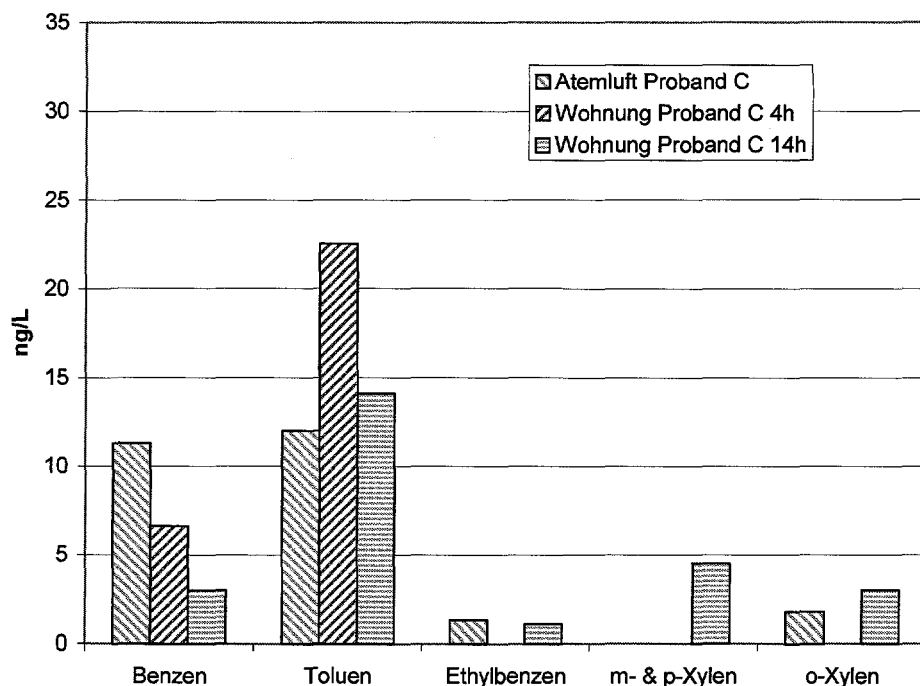


Abbildung 55: Vergleich der Ausatemluft des Proband B mit der mittels TOPAS über 4 und 14 h vor der Atemluftprobenahme ermittelten Wohnungsluftkonzentration

Bei der hier dargestellten Probenahme konnte weder beim Probanden A noch beim Probanden B die hohen Konzentrationen von über 300 ng/L bzw. über 250 ng/L in der Ausatemluft festgestellt werden, wie an den vorangegangenen Probenahmetagen. Allerdings lagen auch bei dieser Probenahme die Konzentrationen an Benzen und Toluol bei beiden Probanden deutlich über der Hintergrundkonzentration der Praxisraumluft, welche immer zwischen 1 – 5 ng/L lagen. Für Benzen weisen die Wohnungen keine signifikant erhöhte Raumluftkonzentrationen auf, so dass der Verdacht, dass die Wohnungen die Belastungsquellen darstellen nicht eindeutig ausgeräumt oder erhärtet werden konnte. Für Toluol weisen allerdings die Wohnungen beider Probanden deutlich erhöhte Belastungen auf. Es muss allerdings festgestellt werden, dass die kurzen Probenahmen mit den TOPAS-Sammlern deutlich höhere Raumluftkonzentrationen ergaben als die 13- bzw. 14-stündigen Probenahmen. Diese Probenahmen erfolgten über Nacht und es ist davon auszugehen, dass in dieser Zeit andere Lüftungsverhältnisse in den Wohnungen vorlagen, welche die Abweichungen erklären könnten.

Es lässt sich feststellen, dass diese Untersuchungen keine eindeutigen Aussage bezüglich der Belastungsquellen der Probanden zuließen. Der Verdacht, dass die Wohnräume eine Quelle für die individuelle Belastung darstellen, blieb aber nach wie vor bestehen und sollte durch weitere Untersuchungen belegt werden.

Im Folgenden sollte also die individuelle Belastung der Probanden im Vergleich zur Raumluftkonzentrationen ihrer Wohnungen bestimmt werden. Für diese Untersuchung stand leider nur noch Proband C zur Verfügung. Der Proband sollte mehrere TOPAS-Plaketten mit nach Hause nehmen, die er verschiedenen Orten in seiner Wohnung auslegen sollte. Desweiteren sollte eine Plakette über die gesamte Probenahmezeit am Körper tragen. Somit sollte einerseits seine personenbezogene Belastung mit BTEX aufgrund seiner Lebensweise ermittelt werden und in Beziehung zu der Umgebungskonzentration gesetzt werden. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt.

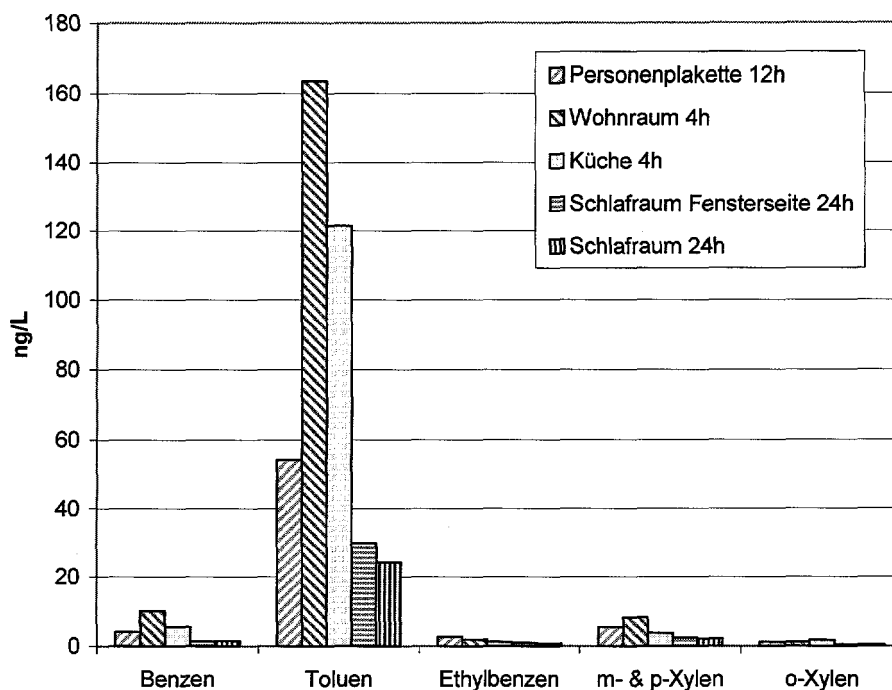


Abbildung 56: Vergleich der personenbezogenen Belastung von Proband C mit der Umgebungskonzentration in seiner Wohnung; durchgeführt mit TOPAS-Plaketten

Zunächst fällt bei diesen Untersuchungen auf, dass die Wohnräume deutlich unterschiedliche Konzentrationen der BTEX aufwiesen. Die Küche und der Wohnraum wiesen eine doppelt bis dreifach höhere Belastung auf, als der Schlafraum, wobei die Unterschiede eventuell auf die verschiedenen Probenahmezeiten 24 h im Schlafraum und jeweils 4 h im Wohnraum und in der Küche zurückzuführen sind. Bezogen auf die einzelnen Substanzen war die Belastung mit Toluol, wie schon häufiger beobachtet, teilweise um eine Größenordnung höher.

Die Plakette, die der Proband während der Beprobungszeit am Körper trug, zeigte wie erwartet eine mittlere individuelle Umgebungsluftkonzentration des Probanden C, die für alle Substanzen ungefähr dem Wohnungsmittelwert entspricht. Auch diese personenbezogene Messung zeigte eine erhöhte Belastung des Probanden mit Toluol, die über den Probenahmezeitraum im Mittel bei 54 ng/L lag.

Der Verdacht, dass die Wohnung für die drei Probanden die Quelle für ihre in der Ausatemluft festgestellte teilweise deutlich erhöhte Belastung mit Benzen und Toluol ist, konnte zumindest für den Probanden C erhärtet werden. Das Datenmaterial ist allerdings zu lückenhaft, um eindeutige Aussagen machen zu können. Hierfür hätten die Probanden und ihr Umfeld über einen längeren Zeitraum hinweg überwacht werden müssen. Dieses konnte zum einen wegen der begrenzten Zeit aber auch weil die Probanden nicht konstant zur Verfügung standen nicht durchgeführt werden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das TOPAS-System sehr gut geeignet ist, um die individuelle Belastung mit flüchtigen organischen Luftschadstoffen aufzuzeichnen und die Quellen der Belastung aufzuspüren. Die Probenahme ist einfach und kann vom Probanden selber ohne großen Aufwand durchgeführt werden. Das TOPAS-System ist nachweisstark genug, um auch kurze Probenahmezeiten bei sich schnell ändernden Umständen durchführen zu können. Die anschließende Laboranalytik ist sehr schnell durchzuführen, da eine Probenvorbereitung entfällt. Somit können große Datenmengen in kurzer Zeit und mit vertretbarem Aufwand gewonnen werden.

2.9.3 Qualitativer Nachweis innenraumrelevanter Substanzen mit dem TOPAS-System

Zur Überprüfung der Praxistauglichkeit des im Rahmen dieses Forschungsvorhabens neuentwickelten TOPAS-Systems sollte in einer weiteren kurzen Versuchsreihe ganz gezielt qualitativ überprüft werden, inwieweit das TOPAS-System für die Bestimmung weiterer Substanzklassen geeignet ist. Hierzu wurden zwei weitere Anwendungen aus der Innenraumanalytik ausgewählt.

Als erstes wurde das TOPAS-System zur qualitativen Bestimmung ausgasender Substanzen aus einem Teppichboden eingesetzt. Das mit dem TOPAS-System ermittelte Substanzspektrum wurde dann mit dem mittels aktiver Probenahmen auf Tenax ermitteltem Substanzspektrum verglichen. In einem weiteren Versuch wurde das TOPAS-System eingesetzt, um das Substanzspektrum der Innenraumluft einer Wohnung in der Nähe eines Waldgebietes zu ermitteln. Hierbei wurde zum Vergleich ein Aktivsammelröhrchen gefüllt mit Tenax als Passivsammel eingesetzt.

- *Ermittlung ausgasender Substanzen aus einer Teppichbodenprobe mit TOPAS*

Ziel dieses Versuches war die Überprüfung der Anwendbarkeit thermodesorbierbarer Passivsammel (TOPAS-System) zur Bestimmung ausgasender Substanzen aus einem verlegten Teppichboden im Vergleich zu thermodesorbierbaren Aktivsammelröhrchen, jeweils mit Tenax als Adsorbens. Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem Teppichforschungs-Institut in Aachen (TFI) durchgeführt. Die Probenahme erfolgte beim TFI, die anschließende Analyse erfolgte dann in Münster.

Die zu untersuchende Teppichprobe war in einem Prüfkasten verlegt worden, in dem eine definierte Atmosphäre bezüglich der Temperatur, der Luftfeuchte und der Luftwechselrate eingestellt werden konnte. In diesen Prüfkasten wurden die Passivsammel eine definierte Zeit eingebracht, parallel hierzu wurde die Atmosphäre des Prüfkastens mittels Aktivsammelröhrchen, auch hier mit Tenax als Adsorbens, beprobt. Um möglichst realitätsnahe Bedingungen zu schaffen, wurden folgende Parameter für den Betrieb des Prüfkastens eingestellt.

Temperatur	ca. 22°C
rel. Luftfeuchte	45 %
Prüfkastenvolumen	500 L
Luftwechselrate Prüfkasten	0,5/h (250 L pro h)
Fläche der Probe	0,4 m x 0,5 m = 0,2 m ²

Bei diesen Versuchen kam das weiterentwickelte serienreife TOPAS-System zum Einsatz. Für die Analyse der Aktivsammelröhrchen wurde der Thermodesorptionsinjektor TDS 2 der Fa. GERSTEL verwendet. Beide Systeme wurden auf dem gleichen GC-MS-System gegeneinander ausgewechselt. Da beide Thermodesorptionssysteme bis auf den Desorptionsofen prinzipiell baugleich sind und die gleichen Funktionen aufweisen, war der Wechsel innerhalb weniger Minuten durchzuführen. Somit war es möglich die passiv angereicherten Proben mit den aktiv genommenen Proben direkt zu vergleichen. Im folgenden sind die Gerätebedingungen aufgeführt.

TOPAS/TDS D Bedingungen:

Desorptionstemp:	200°C
Desorptionszeit:	15 min
Kühlfalle:	KAS 3, Liner gefüllt mit Tenax, -100°C
Ausheiztemp.:	200°C

Desorptionsfluss: splitabhängig
zwischen 30 mL/min (1:20 split) und 15 mL/min (1:10 split)

TDS Bedingungen:

Desorptionstemp: 200°C

Desorptionszeit: 15 min

Kühlfalle: KAS 3, Liner gefüllt mit Tenax, -100°C

Ausheiztemp.: 200°C

Desorptionsfluss: splitabhängig
zwischen 30 mL/min (1:20 split) und 15 mL/min (1:10 split)

GC-Bedingungen: GC HP 5890 Series II

Säule: FFAP, 50 m *0,32 mm, 0,52 µm film; Fluß 1,5 mL/min (60°C)

Ofenprogramm: 60°C (3min) mit 10°/min auf 240°C (24 min)

MSD HP 5971

Full Scan, 45 – 500 amu

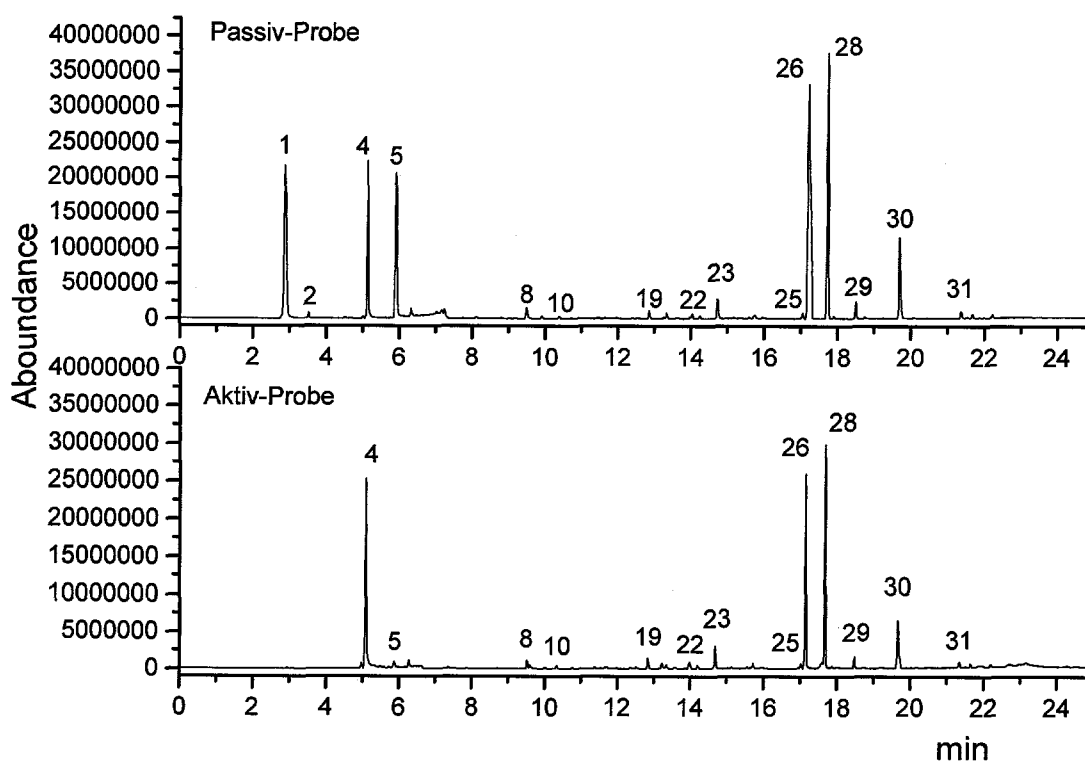


Abbildung 57: Vergleich der passiven und aktiven Probenahme für die Ermittlung des Substanzspektrums ausgasender Substanzen einer Teppichbodenprobe

Anhand der in Abbildung 57 gezeigten beiden Chromatogramme kann die aktive und passive Probenahme miteinander verglichen werden. Das obere Chromatogramm zeigt das Substanzspektrum, welches mit dem TOPAS-System ermittelt wurde (Probenahmezeit 10,25 h, 1:20 Desorptionsflusssplit), das untere Chromatogramm zeigt im Vergleich dazu das Substanzspektrum, welches über eine aktive Probenahme ermittelt wurde (Probenahmenvolumen 10,2 L, 1:20 Desorptionsflusssplit). Vgl. Tabelle 45

Tabelle 45: Vergleich der passiven mit der aktiven Probenahme

- Nicht alle in der Liste verzeichneten Substanzen sind sicher identifiziert, siehe match-Faktor
- Die Markierungen kennzeichnen die Substanzen, die vom TFI für die Probe angegeben wurden

Nr.	Passive Probenahme			Aktive Probenahme		
	R-time [min]	Name	match Faktor	R-time [min]	Name	match Faktor
1	2,87	3-Methylpentan	52	2,94	3-Methylpentan	59
2	3,50	Hexamethylcyclotrisiloxan	91	3,52	Hexamethylcyclotrisiloxan	59
3	4,50	Octamethylcyclotetrasiloxan	80	4,5	Octamethylcyclotetrasiloxan	64
4	5,15	2,2,4,6,6-Pentamethyl-3-hepten	*	5,09	2,2,4,6,6-Pentamethyl-3-hepten	*
5	5,90	Methylbenzen	91	5,88	Methylbenzen	81
6	9,19	Benzen-Derivat	90			
7				9,52	1,3,5,7 Cyclooctatetraen	94
8	9,53	Styren	95	9,60	Styren	93
9	9,938	Benzen-Derivat	90	10,02	Benzen-Derivat	94
10	10,40	Cyclohexanon	87	10,34	Cyclohexanon	90
11	10,74	1-Methylethenylbenzen	81	10,78	1-Methylethenylbenzen	93
12	10,93	Benzen-Derivat	87	10,96	Benzen-Derivat	86
13	11,43	n-Octylacetat	78	11,39	n-Octylacetat	72
14	11,51	Benzen-Derivat	86			
15				11,55	2,3 Dihydro-1-H Inden	86
16				11,80	Tetradecan	93
17				11,90	1 H Inden-Derivat	87
18				11,99	1-Ethenyl-2-methylbenzen	81
19	12,87	2-Ethyl-1-hexanol	78	12,84	2-Ethyl-1-hexanol	83
20				13,23	Dodecanal	86
21	13,36	Dichlorbenzen	93	13,35	Dichlorbenzen	96
22	13,99	Benzaldehyd	96	13,98	Benzaldehyd	95
23	14,78	Junipene	83	14,69	Junipene	90
24				15,72	1-Phenylethanon	97
25	17,08	Naphthalin	93	17,03	Naphthalin	91
26	17,22	2-(2-Butoxyethoxy) Ethanol	78	17,15	2-(2-Butoxyethoxy) Ethanol	90
27				17,60	2 Hydro -1,2,3-propantri-carboxylsäure	83
28	17,76	Ethanol 2-(2-butoxyethoxy) acetat	91	17,68	Ethanol 2-(2Butoxyethoxy)-acetat	90
29	18,52	Phenol-Derivat	95	18,47	Phenol-Derivat	94
30	19,7	Benzothiazol	90	19,67	Benzothiazol	95
31	21,38	Phenoxyethanol	87			
32	22,25	1H Inden-Derivat	80	22,2	1H Inden-Derivat	87
33				30,21	Hexamethyltetracosahexaen	93

* Identifizierung erfolgte über manuellen Spektrenvergleich mit einem Literaturspektrum

Es wurden noch weitere passive und aktive Proben aus dem Prüfkasten genommen, wobei die Probenahmezeiten der passiven Proben zwischen 5 und 10 h und der Desorptionsflusssplit zwischen 1:10 und 1:20 variiert wurden. Die qualitative Auswertung der Chromatogramme zeigt, dass sowohl die passiven Proben und die aktiven Proben untereinander sehr gut übereinstimmen aber auch die passiven Proben im Vergleich zu den aktiven Proben ein nahezu identisches Substanzspektrum aufweisen. Beim Vergleich der verschiedenen lang exponierten Passivsammler wurde deutlich, dass schon eine 5-stündige Probenahme ausreicht, um aussagekräftige Chromatogramme zu erhalten. Ein Vergleich der Peakhöhen für die Chromatogramme der Passivsammler mit den Chromatogrammen der Aktivsammler ergibt grobe Schätzwerte für die Aufnahmeraten von ca. 0,5-2 L/h. Solche Werte sind durchaus realistisch, wenn berücksichtigt wird, dass hier teilweise sehr schwerflüchtige und teilweise auch polare Verbindungen bestimmt wurden, die im Vergleich zu den BTEX oder LHKW kleinere Diffusionskoeffizienten aufweisen dürften.

In der Tabelle 45 sind exemplarisch die in der in Abbildung 57 dargestellten aktiven und passiven Probe identifizierten Substanzen gegenübergestellt. In der passiv genommenen Probe können alle Substanzen identifiziert werden, die auch in der aktiv genommenen Probe enthalten sind und vom TFI als relevante Substanzen für diesen Teppichboden angegeben wurden. Eine Blindwertbestimmung der Lagerung konnte nicht vorgenommen werden, da alle mitgelieferten Sammler vom TFI zur Probenahme eingesetzt wurden. Bei den zusätzlich identifizierten Substanzen ist deshalb nicht klar, ob hier Blindwerte vorliegen oder ob sie auch aus der Probe stammen. Ein Vergleich der beiden Chromatogramme zeigt, daß die Peaks 1 und 5 (3-Methylpentan? und Methylbenzen) sich jeweils deutlich unterscheiden. Hierbei handelt es sich um Blindwerte des TOPAS/TDS D Systems.

Es konnten allerdings nicht alle vom TFI für diesen Teppichboden angegebenen Substanzen identifiziert werden. Dieses trifft sowohl für die aktiv als auch für die passiv genommenen Proben zu. Die Substanzen sind im Folgenden aufgeführt.

- Cyclohexanamin
- Heptan-nitril
- Phenol
- Butylglycolacetat
- Methyl-tertbutyl-phenol
- Isolongifolen
- Methyl-di-tert.butyl-phenol (Ionol)
- Benzophenon

Hierbei handelt es sich um sehr schwerflüchtige bzw. sehr polare Verbindungen. Zur Analyse der Proben wurde eine temperaturempfindliche, sehr polare FFAP-Säule verwendet. Aus diesem Grund konnten nur Desorptionstemperaturen bis 200°C angewendet werden. Es ist wahrscheinlich, dass die aufgeführten Substanzen zwar mit angereichert wurden, aber entweder nicht desorbiert wurden bzw. nicht von der gaschromatographischen Säule eluierten. Allerdings konnte auch durch eine einmalige Steigerung der Desorptionstemperaturen auf 240°C keine dieser Substanzen im Chromatogramm identifiziert werden. Ein vom TFI zur Verfügung gestelltes Chromatogramm zeigte, dass diese Substanzen nur in sehr geringem Umfang in der Probe enthalten waren. Selbst wenn diese Substanzen mit desorbiert und eluiert wurden, war die Identifikation erschwert, da die Massenspektren bei derart kleine Peaks nicht eindeutig sind und aufgrund der anderen chromatographischen Bedingungen des Systems die Retentionszeiten dieser Substanzen nicht bekannt waren.

Abschließend lässt sich feststellen, dass bei der Ermittlung der ausgasenden Substanzen aus dieser Teppichprobe mit der passiven Probenahme und mit der aktiven Probenahme die gleichen Resultate erzielt werden konnten. Das TOPAS-System ist also mindestens ebenso gut für diese

Aufgabe geeignet, wie die aktive Probenahme. Falls der Probenahmeort weit entfernt ist bzw. viele Proben anfallen, ist das TOPAS-System sogar sehr viel besser geeignet, da keine Pumpe nötig ist und die Plaketten per Post verschickt werden können. In dieser Versuchsreihe wurden alle Plaketten aber auch die Röhrchen zwischen Münster und Aachen verschickt.

- *Ermittlung des Substanzspektrums einer Innenraumluft*

In dem hier kurz vorgestellten Versuch sollte noch einmal ganz gezielt anhand der Ermittlung des Substanzspektrums einer Wohnungsluftuntersuchung die Einsatzbreite des neuentwickelten TOPAS-Systemes und die Vorteile gegenüber anderen thermodesorbierbaren Passivsammlern auf der Basis von Aktivsammelröhrchen demonstriert werden.

Für diese Untersuchung wurde eine Wohnung ausgewählt, die in der Nähe eines Waldgebietes lag und kurz vor der Probenahme neu gestrichen wurde. Zum Einsatz kam auch hier wieder das weiterentwickelte serienreife TOPAS-System und Aktivsammelröhrchen mit Tenax als Adsorbens. Mit den Aktivsammelröhrchen wurde allerdings keine aktive Probenahme durchgeführt, sondern sie wurden wie auch bei kommerziell erhältlichen Systemen als Passivsammler eingesetzt.

In Tabelle 46 sind die in beiden Proben identifizierten Substanzen zusammengestellt. Die dargestellte Reihenfolge der Substanzen entspricht der Elutionsreihenfolge. Der TOPAS-Sammler wurde wie üblich an einem GC/MS-System mit einer polaren FFAP-Säule analysiert, das Aktivsammelröhrchen allerdings an einem GC/MS-System mit einer unpolaren Ultra 2 – Säule. Dementsprechend sind die Elutionsreihenfolgen der Substanzen unterschiedlich.

Tabelle 46: Vergleich Raumlufthproben mit TOPAS und Tenax-Sammelröhrchen

- Nicht alle in der Liste verzeichneten Substanzen sind sicher identifiziert, siehe match-Faktor
- Die Markierungen kennzeichnen die Substanzen, die in beiden Proben zu finden sind

TOPAS-Sammler Raumlufthprobe 40h, 1:10 split			Tenax-Sammelröhrchen Raumlufthprobe 240h, splitless		
Peak	Substanz	match	Peak	Substanz	match
1	3-Methylpentan	?	1	Ethanol	86
2	Carbon Disulfide	?	2	Essigsäureethylacetat	86
3	Decane	91	3	1, Propanol, 2-methyl	86
4	Alpha-Pinene	96	4	Toluene	91
5	Toluene	94	5	Hexanal	90
6	n-Butylacetat	74	6	n-Butylacetat	83
7	Hexanal	72	7	Ethylbenzene	94
8	Ethylbenzene	91	8	Dimethylbenzene	97
9	Dimethylbenzene	94	9	1 Butanol, 2-methyl, acetate	83
10	Dimethylbenzene		10	Styrene oder Cyclooctatetraen	94 // 94
11	Delta-Carene	94	11	Dimethylbenzene	83
12	Dimethylbenzene	94	12	Nonane	95
13	D,L-Limonene		13	Ethanol, 2-butoxy	86
14	Benzene, 1-ethyl-2methyl	95	14	Alpha-Pinene	96
15	Trimethylbenzene		15	2-Propanol, 1-butoxy	90
16	Styrene	86	16	Propyl Benzene	90
17	Trimethylbenzene		17	Benzaldehyd + Trimethylbenzen	96 + 83
18	Trimethylbenzene	91	18	Trimethylbenzene	94
19	Nonanal	78	19	Trimethylbenzene	94
20	Ethanol, 2-butoxy	78	20	Decane	97
21	1-Hexanol, 2-ethyl	83	21	Delta-Carene + Essigsäure hexylacetat	93 + 78
22	p-Menthon,	91	22	1-Hexanol, 2-ethyl	90
23	Decanal	86	23	D,L-Limonene	96
24	Camphor	86	24	Ethanone, 1-phenyl	
25	Benzaldehyde	96	25	Undecane	95
26	3-Cyclohexen-1-ol, 4 methyl-1-(1-methyle)	97	26	Nonanal	90
27	Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)	87	27	Dodecane	95
28	Ethanone-1-phenyl	91	28	Kohlenwasserstoffe	
29	Naphthalene	87	29	1,2 Benzenedicarboxylicacid, dimethyl e	96
30	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)	83	30	Pentadecane	94
31	Cyclodecane		31	Phenol, 2,6-bis /1,1 dimethylethyl)- 4met	95
32	Benzothiazol	64	32	Ionol	91
33	Phenol	91	33	Hexadecane	96
34	Hexandioicacid,bis (2methylpropyl) es	95	34	1,2 Benzenedicarboxylicacid, bis(2-methyl) oder 1,2 Benzenedicarboxylicacid, butyl 2me	94 // 86
35	Ethanol, 2-phenoxy	87	35	1,2 Benzenedicarboxylicacid, dibutyl es oder 1,2 Benzenedicarboxylicacid, butyl cycl	91 // 90
36	1,2 Benzene dicarboxylic acid, dimethyl es	95			
37	Diethylphthalate	93			

Die Probenahmezeit für die Probenahme mit dem TOPAS-System betrug in diesem Versuch 40 h, anschließend wurde der Sammler mit einem Desorptionsflusssplit von 1:10 analysiert. Eine unter gleichen Bedingungen passiv auf einem Tenax-Sammelröhrchen angereicherte und analysierte Probe zeigte kaum Substanzen. Die Aufnahmeraten für diese Sammler sind einfach zu gering. Erst mit einer 240-stündigen Probenahmezeit und einer splitlosen Desorption ließ sich eine zum TOPAS-Sammler vergleichbare Nachweistärke erzielen. Dieses zeigt noch mal auch für ein größeres Substanzspektrum, dass das TOPAS-System aufgrund höhere Aufnahmeraten mindesten um den Faktor 10 nachweisstärker ist als thermodesorbierbare Passivsammler auf der Basis von Aktivsammelröhrchen.

Obwohl beide Proben mit sehr unterschiedlichen GC-Säulen analysiert wurden, ist die Übereinstimmung beider jeweils identifizierten Substanzspektren sehr hoch. Neben vielen unpolaren aliphatischen und aromatischen Verbindungen konnten in beiden Proben auch einige Alkohole und Ester gefunden werden. Etwas überraschend war, dass es mit beiden Systemen möglich war, einige Weichmacher (Phtlasäureester) in der Raumluft nachzuweisen.

Dieser Versuch belegt noch einmal eindrucksvoll die Nachweisstärke des TOPAS-Systems. Auch das identifizierte Substanzspektrum belegt, dass mit dem TOPAS-System viele Anwendungsfelder in der Luftanalytik erschlossen werden können.

3 Bewertung des Erfolgs des Forschungsvorhabens

3.1 Zusammenfassung des Vorhabens und der wissenschaftlichen Ergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war es in einem ersten Schritt ein neuartiges passives Probenahmesystem zu entwickeln, das hohe Aufnahmezeiten aufweist und mit der Thermodesorption gekoppelt insgesamt ein nachweisstarkes und leicht zu handhabendes Verfahren für die Luftanalytik darstellen sollte. In einem zweiten Schritt sollte die Leistungsfähigkeit dieses System in einem Praxistest unter Beweis gestellt werden. In diesem Test sollte die individuelle Belastung von Personen aufgrund ihrer Lebensweise aufgezeichnet werden.

Das erste Entwicklungsziel konnte voll und ganz erreicht werden. Die neuen thermodesorbierbaren Passivsammler sollten einerseits eine große Oberfläche aufweisen, um möglichst große Aufnahmezeiten erzielen zu können, andererseits musste für die Thermodesorption ein relativ enger Desorptionsgaskanal geschaffen werden, damit eine vollständige Durchspülung des Adsorbensbettes und damit eine vollständige Probenüberführung auf das gaschromatographische System gewährleistet ist. Diese beiden an sich widersprüchlichen Anforderungen konnten mit einem völlig neuen Konzept der Desorptionsgasführung erfüllt werden.

In einen Metallgrundkörper wurde eine Spiralnute gebohrt, die zur Aufnahme des Adsorbens dient. Die spiralförmige Oberfläche der Nute ist mit einer Membran abgedeckt worden, um eine rein diffusionskontrollierte Aufnahme der Analyten zu gewährleisten. Die gesamte Oberfläche der spiralförmigen Nute beträgt 5,25 cm² und steht für die Anreicherung zur Verfügung. Zur Analyse wird die Oberfläche des Sammlers abgedeckt und nur der enge Querschnitt der Nute muss vom Desorptionsgas durchspült werden. So ließ sich ein plattenförmiger Passivsammler entwickeln, der aufgrund seiner großen Oberfläche hohe Aufnahmezeiten aufweist, andererseits aber auch ein vollständiger Probentransfer beim Schritt der Thermodesorption vorliegt.

Für dieses neuartige Konzept konnten sowohl Prototypen der Sammler als auch des zugehörigen Thermodesorptionsinjektors innerhalb weniger Monate realisiert werden. Dieses war möglich, da zum einen auf möglichst viele Bauteile eines schon vorhandenen selbstkonzipierten Thermodesorptionsinjektors für Aktivsammelröhrchen zurückgegriffen wurde und zum anderen auf eine möglichst einfache Bauweise geachtet wurde. Für diese Prototypen konnten alle geforderten Leistungsdaten bezüglich der Luftanalytik der BTEX aufgenommen werden. Die Leistungsfähigkeit der Sammler erfüllte dabei alle Erwartungen. Insgesamt ist die Nachweistärke die mit den TOPAS-Sammlern erreicht wird ca. 2000-3000 mal größer, als mit üblichen Aktivkohlepassivsammlern, da zwar gleiche Aufnahmezeit erzielt werden aber aufgrund der Thermodesorption als Probenüberführungstechnik eine Verdünnung der Probe durch die Lösungsmitteldesorption bei den Aktivkohlesammlern nicht auftritt. Gegenüber thermodesorbierbaren Passivsammlern auf der Basis von Aktivsammelröhrchen konnte die Nachweistärke mit den TOPAS-Sammlern um ca. das 20-fache gesteigert werden, da die TOPAS-Sammler sowohl einen erheblich größeren Diffusionsquerschnitt als auch eine sehr viel kleinere Diffusionsschicht aufweisen.

Das von Anfang an erklärte Entwicklungsziel, das Gesamtsystem mit möglichst einfachen Mitteln in möglichst kurzer Zeit zu realisieren, hat sich allerdings im Laufe des Projektes als nachteilig herausgestellt. Insbesondere die vielen Verschraubungen, die nötig waren um die Platten im Thermodesorptionsinjektor gasdicht abzudichten, waren zwar technisch einfach zu realisieren aber auch aufgrund der thermischen Belastung sehr schnell defekt. Dieses bedeutete immer lange Reparaturphasen, die das Projekt stark verzögerten. Aufgrund dieser Erfahrungen war aber auch von Anfang an klar, dass eine Weiterentwicklung zum Serientypen völlig anders angegangen werden musste. Somit wurde schon früher, als im Projektplan vorgesehen war, die

Weiterentwicklung der Prototypen mit der Fa. GERSTEL GmbH & Co. KG (Mülheim an der Ruhr) gestartet. Für die Passivsammler wurde letztlich nur die Geometrie der Spiralnute und die Teflonmembran als Diffusionsbarriere übernommen. Der Thermodesorptionsinjektor wurde auf der Basis des bekannten GERSTEL-Thermodesorptionsinjektors TDS 2 für Aktivsammelröhrchen völlig neu konzipiert. Auch erste Gerätestudien für einen Autosampler zum automatischen Plakettesammler konnten schon durchgeführt werden. Das weiterentwickelte serienreife TOPAS-System wurde deutlich früher, als im Projektplan vorgesehen war, fertiggestellt und stand somit für die abschließenden Arbeiten zur Verfügung.

Die neuen TOPAS-Plaketten hatten prinzipiell die gleiche Geometrie wie die Prototypen und sollten somit die gleichen Leistungsdaten aufweisen. Dieses musste allerdings noch einmal für die Parameter der BTEX überprüft werden. Mit dem neuen weiterentwickelten System wurden dann auch die Leistungsdaten für die Analytik der LHKW untersucht, wobei auch für diese Substanzklasse die Leistungsfähigkeit des Systems unter Beweis gestellt werden konnte.

Die Überprüfung der Praxistauglichkeit des neuen TOPAS-Systems war als ein weiteres Entwicklungsziel genannt worden. Die ersten Versuchsreihen hierzu wurden noch mit dem Prototypen des TOPAS-Systems durchgeführt. Es wurden Untersuchungen zur Belastung von Wohnräumen und gewerblich genutzten Räumen bezüglich ihrer Belastung mit BTEX durchgeführt, wobei die Ergebnisse, die mit dem TOPAS-System erhalten worden sind, auch immer durch aktive Probenahmen bestätigt werden konnten. Des weiteren wurden mit dem TOPAS-System in Verbindung mit einem GC-MS-System und auch in Verbindung mit einem GC-AED-System weitere Inhaltsstoffe der untersuchten Raumluftproben identifiziert, insbesondere auch die LHKW.

Eine weiterführende Messkampagne zur Untersuchung der individuellen Belastung ausgewählter Probanden mit organischen Luftschadstoffen und Identifizierung der Belastungsquellen wurde mit dem weiterentwickelten serienreifen TOPAS-System durchgeführt. Zunächst wurde hier die Belastung der Probanden bzgl. der BTEX anhand Untersuchungen ihrer Ausatemluft mit der aktiven Probenahme identifiziert. Wobei hier auch immer der Probenahmeorthintergrund mit Hilfe der aktiven und der passiven Probenahme mit aufgenommen wurde. In einem weiteren Schritt wurden vergleichende Untersuchungen der Ausatemluft der Probanden mit Hilfe der aktiven Probenahme und der Belastung der Wohnungsluft mit Hilfe der passiven Probenahme durchgeführt, wobei die Wohnungen als eventuelle Belastungsquellen identifiziert wurden. Anhand der Wohnung einer der Probanden wurde diese Versuche differenzierter durchgeführt, wobei hier auch die personenbezogene Belastung des Probanden mit Hilfe einer Plakette, die der Proband während der Messungen an der Kleidung trug, aufgezeichnet wurde.

In abschließenden Untersuchungen wurde ganz gezielt die Anwendbarkeit des TOPAS-Systems zur Identifizierung weiterer Substanzklassen für zwei weitere Beispiele der Innenraumluftanalytik demonstriert. In einem ersten Beispiel wurden die ausgasenden Substanzen aus einer Teppichbodenprobe mit dem TOPAS-System und mit der aktiven Probenahme untersucht und verglichen. Mit beiden Probenahmesystemen konnte ein annähernd gleiches Substanzspektrum ermittelt werden. Das gleiche galt auch für das zweite Beispiel, bei dem die Raumluft einer vor kurzem gestrichenen Wohnung, die in der Nähe eines Waldgebietes lag, untersucht wurde. Hier wurde das TOPAS-System mit einem Aktivsammelröhrchen, welches als Passivsammler verwendet wurde, verglichen. Auch hier wurde bei beiden Probenahmen ein ähnliches Substanzspektrum aufgezeichnet, wobei bei diesem Versuch die sehr viel höhere Nachweisstärke des TOPAS-Systems besonders eindrucksvoll demonstriert werden konnte.

Die Praxistauglichkeit des TOPAS-Systems konnte in diesen Versuchsreihen voll und ganz bestätigt werden. Leider war es aber nicht möglich, die Messkampagnen im geplanten Umfang durchzuführen. Aufgrund der Reparaturanfälligkeit des Prototypen war zu viel Zeit verloren gegangen, die auch durch die frühzeitige Fertigstellung des weiterentwickelten serienreifen TOPAS-Systems nicht mehr aufgeholt werden konnte. Das Hauptziel, zu zeigen, dass es mit dem TOPAS-System, im Vergleich zu allen anderen zur Verfügung stehenden Analyseverfahren, mit einem sehr viel geringerem Aufwand möglich ist, die individuelle Belastung weiter Bevölkerungsschichten mit organischen Luftschadstoffen zu untersuchen, wurde allerdings erreicht. Mit dem TOPAS-System ist es möglich, mit einem vertretbaren Aufwand eine

genügende Menge personenbezogener Daten zu sammeln, auf deren Grundlage gesundheitliche Risikoabschätzungen durchführbar sind.

3.2 Fortschritte auf dem Gebiet des Forschungsvorhabens bei anderen Stellen

Während des Forschungsvorhabens sind keine Ergebnisse von anderen Forschungsgruppen oder andern Stellen bekannt geworden, die ein zum TOPAS-System ähnliches Analysensystem zum Gegenstand gehabt hätten. Die Kombination von plakettenförmigen Passivsammlern mit der Thermodesorption als Probenüberführungstechnik für die Gaschromatographie ist von keiner anderen Stelle publiziert oder sonst bekannt gemacht worden. Andere Arbeiten beziehen sich immer auf Aktivkohlesammler, die anschließend mit Lösungsmitteln eluiert werden müssen, oder auf thermodesorbierbare Passivsammler auf der Basis von Aktivsammelröhrchen, mit den bekannten geringen Aufnahmezeiten. Somit ist die Nachweisstärke, die mit den TOPAS-Sammlern erzielt werden kann, und auch die Einfachheit der Handhabung weiterhin einzigartig.

3.3 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Mit dem im Rahmen dieses Forschungsvorhabens entwickelten TOPAS-System ist es erstmals möglich, mit einem vergleichbar geringen Aufwand große Datenmengen über die Belastung weiter Bevölkerungsschichten bezüglich ihrer alltäglichen Belastung mit organischen Luftschadstoffen zu sammeln und damit eine Abschätzung der damit verbundenen Gesundheitsrisiken vorzunehmen.

Die passive Probenahme ist für dieses Ziel die Methode der Wahl, da keine Pumpen oder Personal benötigt wird. Für die nachfolgende Analytik ist die Thermodesorption als Probenüberführungstechnik bestens geeignet, da eine Probenvorbereitung entfällt und somit ein hoher Probendurchsatz möglich ist.

Das TOPAS-System vereint beide Vorteile und bietet als erstes passives Probenahme- bzw. Analysensystem die nötige Nachweisstärke, um auch kurze Probenahmezeiten im Immissionskonzentrationsbereich realisieren zu können. Somit kann die Aussagekraft der gewonnenen Daten deutlich gesteigert werden.

Potentielle Anwender können die TOPAS-Plaketten und den Thermodesorptionsinjektor höchstwahrscheinlich noch in diesem Jahr über die Fa. GERSTEL GmbH & Co. KG beziehen. Auch die im Rahmen dieses Projektes erstellten Studien und Applikationsbeispiele sind entweder über die Westfälische Wilhelms-Universität bzw. über das Institut für Chemo- und Biosensorik oder über die Fa. GERSTEL für alle potentiellen Anwender des Systems verfügbar.

Das Funktions-Prinzip der TOPAS-Plaketten ist zum Patent angemeldet.

Titel: Vorrichtung und Verfahren zur Probennahme in fluiden Phasen mit einem Diffusionskörper und einer analytanbindenden weiteren Phase (TOPAS)

Patentnummer: P 197 10 525

Prioritätsdatum: 14.03.97

Erteilungsbeschluss: 31.05.99

Erfinder: Prof. Dr. Karl Cammann, Dr. Thomas Brendel

Die Nationalisierung in Japan, USA und EU ist eingeleitet.

3.4 Publikation der Ergebnisse

Die im Verlauf dieses Forschungsvorhabens erzielten Ergebnisse wurden einem breiten Fachpublikum im Rahmen von Tagungen und Messen vorgestellt.

- Vortrag beim GDCH-Chromatographieseminar Hohenrhoda, Januar 1999
- Vortrag und Gerätepräsentation auf der INCOM, März 1999

Des weiteren sollen die Ergebnisse in Form von Präsentationen am Stand der Fa. GERSTEL auf der ANALYTICA im April 2000 (München) und am Stand des Institutes für Chemo- und Biosensorik auf derACHEMA im Mai 2000 (Frankfurt) einem interessierten Fachpublikum und potentiellen

4 Anhang

4.1 Verwendete Geräte

Die im Folgenden aufgeführten Geräte wurden standardmäßig eingesetzt Für spezielle Anwendungen verwendete Geräte, Konfigurationen oder Einstellungen sind im Text ausdrücklich vermerkt.

Probenahme:

Adsorbensröhrchen	Glasröhrchen (140 mm (Länge) x 6 mm (AD) x 3 mm (ID)), gefüllt mit 90 mg Tenax TA (vogereinigt), Eigenbau
	Typ NIOSH, aus Glas, gefüllt mit 150 mg Kokusnußschalenkohle, Fa. Dräger, Lübeck
	Typ G, aus Glas, gefüllt mit 750 mg Kokusnußschalenkohle, Fa. Dräger, Lübeck
Gasstandardbeutel	Tedlar-Bags mit Ventil und Septum, 30 L, Fa. Chrompack, Mühlheim

Gaschromatographische Trennsysteme:

Injektionssysteme	Thermodesorptionsinjektor für Aktivsammelröhrchen, bestehend aus Septumaufgabekopf, Aluminiumblockofen, Teflonkühlfalle zur Kryofokussierung direkt auf der Trennsäule, externe Prozeßsteuerung, Kühlmittel fl. Stickstoff, Eigenbau
	Split/Splitlessinjektor, Teil eines HP-Gaschromatographen
	On-Column-Injektor, Teil eines HP-Gaschromatographen
GC-Trennsäulen	FFAP, 50 m (Länge) x 0,32 mm (ID) x 0,5 µm (Film), Fa. Hewlett-Packard, Bad Homburg
	DB 624, 30 m (Länge) x 0,32 mm (ID) x 1,8 µm (Film), Fa. J&W, Köln
	HP Ultra 2, 50 m (Länge) x 0,32 mm (ID) x 0,52 µm (Film), Fa. Hewlett-Packard, Bad Homburg

Gaschromatographen:

- mit MSD	HP 5890 A Gaschromatograph mit HP 5970 Massenselektiven Detektor
- mit FID	HP 5890 A Gaschromatograph mit HP 19231 Flammenionisationsdetektor
- mit ECD	HP 5890 Serie II Gaschromatograph mit HP 19233 B Elektroneneinfangdetektor
	alle Fa. Hewlett-Packard, Bad Homburg

Temperaturprogramme der GC-Öfen

- BETX-Bestimmung am MSD (Thermodesorption)	60°C (10 min); 5°/min; 100°C (0 min); 20°/min; 180°C (5 min)
- BETX-Bestimmung am MSD u. FID (Splitless-Injektion)	30°C (4 min); 15°/min; 175°C (3 min); 30°/min; 250°C (5 min)
- LHKW-Bestimmung am ECD (Thermodesorption)	40°C (6 min); 10°/min; 55°C (0 min); 20°/min; 80°C (4 min); 40°/min; 220°C (3 min)
- LHKW-Bestimmung am ECD (Split- Injektion)	40°C (6 min); 10°/min; 55°C (0 min); 20°/min; 80°C (4 min); 40°/min; 220°C (3 min)

4.2 Literatur

Da im Schlussbericht der Stand der Technik sehr kurz umrissen wurde, können nicht alle herangezogenen Literaturstellen im Text zitiert werden. Konsequenterweise wurden deshalb alle relevanten Literaturstellen, auf deren Ergebnissen diese Forschungsvorhaben beruht, thematisch sortiert aufgelistet.

Studie zur Belastung mit luftgetragenen Schadstoffen

1. Luftverunreinigungen in Innenräumen, Sondergutachten, Hrsg.: Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, Kohlhammer, Stuttgart, [1987]
2. Krause, W. Mailahn, R. Nagel, C. Schulz, B. Seifert, D. Ullrich, Proc. 4th Int. Conf. on Indoor Air Quality and Climate, Berlin 1987; 4 [1987] 102-6
3. J.L. Repace, Atmos. Environ.; **21** [1987] 407-18
4. M. Buck, K. Ellemann, "Die Immissionsbelastung durch BezoI in Nordreihn-Westfalen", Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordreihn-Westfalen, Bericht Nr. 82, Essen, [1988]
5. E.D. Morgan, N. Bradley, J. Chromatogr.; **468** [1989] 339-44
6. Rosell, J.I. Gomez-Belinchon, J.O. Grimalt, J. Chromatogr.; **562** [1991] 493-506
7. E. Schriever, R. Marutzky, WKI-Bericht Nr. 24, Geruchs- und Schadstoffbelastungen durch Baustoffe in Innenräumen, Eigenverlag Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, [1991]
8. H.U. Pfeffer, K. Ellemann, "LIMES-Jahresbericht: Diskontinuierliche Messungen Reihe B -Schwebstaub und Inhaltsstoffe, Kohlenwasserstoffe", Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordreihn-Westfalen, Essen, [1991]
9. P. Cicioli, A. Cecinato, E. Bracaleoni, M. Frattoni, A. Liberti, J. High Resolut. Chromatogr.; **15** [1992] 75-84
10. S.F. Patil, S.T. Lonkar, J. Chromatogr.; **600** [1992] 344-51
11. V.M. Brown, D.R. Crump, D. Gardiner, Environmental Technology; **13** [1992] 367-75
12. V.M. Brown, D.R. Crump, D. Gardiner, Environmental Technnology; **13** [1992] 367-75
13. Y. Tsujino, K. Kuwata, J. Chromatogr.; **642** [1993] 383-8
14. Bundesgesundheitsblatt Nr. 3, Bewertung der Luftqualität in Innenräumen, Hrsg.: Bundesgesundheitsamt, Berlin; [1993] 117-8
15. P. Cicioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato, R. Sparapani, M. Frattoni, J. Chromatogr.; **643** [1993] 55-69
16. J. Witthauer, H. Horn, W. Bischof, Raumluftqualität, C.F. Müller, Karlsruhe, [1993]
17. Benzoluntersuchungen in Münster, Werkstattbericht zum Umweltschutz 1/1993; Hrsg.: Der Oberstadtdirektor der Stadt Münster -Umweltamt-; Münster, [1993]

Grenz- und Richtwerte

18. Bekanntmachung des Bundesministers für Arbeit und Sozialordnung vom 11. November 1991 -IIIb4-35125-5-
19. Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV); WEKA Fachverlag für technische Führungskräfte, Augsburg, [1993]
20. H. Sagunski, Organisch-chemische Verunreinigungen in Innenräumen - Aspekte der umwelttoxikologischen Beurteilung, Öff. Gesundh.-Wes.; **52** [1990] 113-22

Stand der Technik zur Luftprobenahme – Direkte Probenahme

21. R.S. Hutte, E.J. Williams, J. Staehelin, S.B. Hawthorne, R.M. Barkley, R.E. Sievers, J. Chromatogr.; **302** [1984] 173-9
22. S.D. Hoyt, V.L. Smith, in Capillary Chromatography; Edited by: W.G. Jennings, J.G. Nikelly; Huethig-Verlag, Heidelberg; 83-94
23. N. Kirshen, E. Almasi, J. High Resolut. Chromatogr.; **14** [1991] 484-9
24. T. Kohno, K. Kuwata, J. Chromatogr.; **587** [1991] 338-42
25. J.Y.K. Lai, E. MATisova, D. He, E. Singer, H. Niki, J. Chromatogr.; **643** [1993] 77-90
26. E. Almasi, N. Kirshen, H. Kern, Int. J. Environ. Anal. Chem.; **52** [1993] 39-48
27. C.T. Farmer, P.J. Milne, D.D. Riemer, R.G. Zika, Environ. Sci. Technol.; **28** [1994] 238-45

Stand der Technik zur Luftprobenahme – Sammlung auf festen Adsorbentien

28. W.R. Betz, S.A. Hazard, E.M. Yearick, Firmenschrift, Supelco Inc., Supelco Park, Bellefonte

29. Messung von Gefahrstoffen -BIA Arbeitsmappe-, Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit-BIA des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften e.V.; Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, Methode 7055
30. A.V. Kiselev, Y.I. Yashin, Gas Adsorption Chromatography, New York, NY: Plenum Press, 1969
31. J. Namiesnik, E. Kozłowski; Fresenius Z. Anal. Chem., **311** [1982] 581-4
32. E.D. Pellizzari, D. Damian, K. Krost, Anal. Chem.; **56** [1984] 793-8
33. F.L. Mink, T.J. Brown, J. Rickebaugh, Bull. Environ. Contam. Toxicol., **37** [1986] 752-8
34. P. Ciccio, E. Brancaleoni, A. Cecinato, C. di Palo, A. Brachetti, A. Liberti, J. High Resolut. Chromatogr.; **351** [1986] 433-49
35. K. Figge, W. Rabel, A. Wieck, Fresenius Z. Anal. Chem., **327** [1987] 261-68
36. A.P. Bianchi, M.S. Varney, J. Chromatogr.; **643** [1992] 11-23
37. Michael Faust; Dissertation, Westfälische-Wilhelms-Universität; Münster, [1992]
38. Y.Z. Tang, Q. Tran, P. Fellin, W.K. Cheng, I. Drummond, Anal. Chem.; **65** [1993] 1932-5
39. M. Faust, LC-GC Int.; **6** [1993] 432-5
40. P. Commes, N. Gonzales-Flesca, T. Minard, J.O. Grimalt, Anal. Chem., **65** [1993] 1048-53
41. Sylke Oepkemeier; Diplomarbeit, Westfälische-Wilhelms-Universität; Münster, [1995]

Stand der Technik zur Luftprobenahme – Aktive Probenahme

42. K. Figge, W. Rabel, A. Wieck, Fresenius Z. Anal. Chem.; **327** [1987] 261-78
43. R.H. Brown, C.J. Purnell, J. Chromatogr.; **178** [1979] 79-90

Stand der Technik zur Luftprobenahme – Passive Probenahme

44. R.W. Coutant, R.G. Lewis, J. Mulik, Anal. Chem.; **57** [1985] 219-23
45. Technische Informationen 3M Monitore, 3M Monitore für organische Gase und Dämpfe; Hrsg.: 3M Deutschland GmbH, Neuss, [1986]
46. M.de Bortoli, H. Knöppel, E. Pechio, H. Vissers, Environmental International; **15** [1989] 427-34
47. N. van den Hoed, M.T.H. Halmans, Am. Ind. Hyg. Ass. J.; **48** [1987] 364-73
48. Dräger Probenahme-Handbuch, Hrsg.: Drägerwerk AG, Lübeck, [1991]
49. Thermal Desorption Data Sheet No. 11, Principles of Diffusive Monitoring and Sampler Design, Hrsg.: Perkin-Elmer GmbH; Überlingen [1991]
50. K. Schoene, J. Steinhanses, A. König, Spec. Publ.-R. Soc. Chem., **108** (Clean Air Work) [1992] 201-3
51. N. van den Hoed, M.T.H. Halmans, in: Diffusive Sampling: an alternative approach to workplace air monitoring; Edited by: A. Berlin, R.H. Brown, K.J. Saunders, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London; 131-42
52. M.E. Cassinelli, R. DeLon Hull, J.V. Crable, A.W. Teass, in: Diffusive Sampling: an alternative approach to workplace air monitoring; Edited by: A. Berlin, R.H. Brown, K.J. Saunders, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London; 190-202
53. X.C. Choo Yin, G. Layton-Matthews, in: Diffusive Sampling: an alternative approach to workplace air monitoring; Edited by: A. Berlin, R.H. Brown, K.J. Saunders, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London; 78-81
54. J. Begerow, E. Jermann, T. Keles, U. Rauff, I. Dünemann, Fresenius J. Anal. Chem. **351** [1995] 549-54
55. N.M. Bradshaw, J.A. Ballantine, Environ. Technol. **16** [1995] 433-444
56. Deutsches Institut für Normierung e.V., DIN EN 838, Diffusionssammler für Gase und Dämpfe, 1995
57. H. Hori, I. Tanaka, Ann Occup. Hygiene Society **40** [1996] 467-76
58. A. Hanus-Ilmar, Aktive und Passive Probenahme für Immissionsmessungen aromatischer KW im Raum Wien, Drägerheft 365, Juli 1997, 26-30
59. M. Bates, N. Gonzales-Flesca, V. Cocheo, R. Sokhi, Analyst **122** [1997] 1481-84
60. R. Otson C. Xu-Liang, J. Chromatogr. A **802** [1998] 307-14
61. International Standard ISO 16107, Workplace atmospheres – Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers, First edition 1999
62. DFG Handbuch Luftanalysen, Spezielle Vorbemerkungen Kapitel 7 Band 1, Passivprobenahme, Entwurf 1999
63. B. Tolani, A. Gelencser, G. Barko, J. Hlavay, Analyst **124** [1999] 1859-63

Probenüberführungstechniken – Lösungsmittel-elution

64. S. Van Tassel, n. Amalfitano, R.S. Nang, Anal. Chem. **53** [1981] 2130-5
65. NIOSH Manual of Analytical Methods, Third Edition 1984, Volume 1 u. 2, U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati, Ohio, NIOSH- Method Nr. 1501, Hydrocarbons, aromatics

66. VDI-Richtlinie 3482, Blatt 4, "Gaschromatographische Bestimmung von organischen Verbindungen mit Kapillarsäulen; Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle -Desorption mit Lösungsmittel-"; November 1984
67. VDI-Richtlinie 3482, Blatt 5, "Gaschromatographische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen; Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle -Desorption mit Lösungsmittel-"; November 1984
68. M.A. Leiber, H.C. Berk, Anal. Chem; **56** [1984] 2134-7
69. G. Triebig, K.H. Schaller, Toxicol. Environ. Chem.; **12** [1986] 285-312
70. J.F. van der Wal, F.L. Schulting, in: Diffusive Sampling: an alternative approach to workplace air monitoring; Edited by: A. Berlin, R.H. Brown, K.J. Saunders, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London; 277-85
71. S. Hagberg, R. Nordlinder, G. Sällsten, in: Diffusive Sampling: an alternative approach to workplace air monitoring; Edited by: A. Berlin, R.H. Brown, K.J. Saunders, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London; 242-5
72. C.R. Spielmann, K.D. Blehm, R.M. Buchan, R.N. Hagar, Appl. Ind. Hyg.; **2**[1987]66-70
73. R. Otson, J. Environ. Sci. Health.; **A24** [1989] 767-82
74. M.T. Zaranski, G.W. Patton, L.L. MacConnel, F.F. Bidleman, J.D. Mulik, Anal. Chem. **63** [1991] 1226-32
75. J.F. Periago, B. Uribe, Spec. Publ.-R. Soc. Chem., **108** (Clean Air Work) [1992] 452-6
76. International Organisation for Standardisation, Draft Method: Workplace Atmospheres - Determination of Mass Concentration of Vaporous Aromatic Hydrocarbons - Pumped Charcoal Tube/Solvent Desorption/Gas Chromatographic Method (ISO/TC146/SC2/WG4/N47)
77. Health and Safety Executive (HSE), Occupational Medicine and Hygiene Laboratories: Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS), No. 28
78. Messung von Gefahrstoffen -BIA Arbeitsmappe-, Hrsg.:Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit-BIA des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften e.V.; Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, Methode 7408

Probenüberführungstechniken – Thermodesorption

79. R. Eichmann, P. Neuling, G. Ketseridis, J. Hahn, R. Jaenicke, C. Jung, Atmos. Environ.; **13** [1979] 587
80. M. Terminia, G. Alaerts, J. Chromatogr.; **328** [1985] 367
81. VDI-Richtlinie 3482, Blatt 6, "Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen -Probenahme durch Anreicherung, Thermische Desorption-"; Juli 1988
82. K. Grob, A. Artho, C. Frauenfelder, I. Roth, J. High Resolut. Chromatogr. **13** [1990] 257-60
83. S. Lesage, Fresenius J. Anal. Chem. **339** [1991] 516-27
84. Michael Faust, Dissertation Münster, 1992
85. D.L. Heavner, M.W. Ogden, P.R. Nelson, Environ. Sci. Technol. **26** [1992] 1737-46
86. E. Woolfenden, G.M. Broadway, Spec. Publ.-R. Soc. Chem., **108** (Clean Air Work) [1992] 207-9
87. R. Nordlinder, G. Ljungkvist, Spec. Publ.-R. Soc. Chem., **108** (Clean Air Work) [1992]
88. B.D. Kruschel, R.W. Bell, R.E. Chapman, M.J. Spencer, K.V. Smith, J. High Resolut. Chromatogr. **17** [1994] 187-90
89. J.G. Lo, T.Y. Chen, T.L. Tso, Chromatographia; **38** [1994] 151-7
90. Bettina Faust, Dissertation, Westfälische-Wilhelms-Universität Münster [1995]

Prüfgaserstellung

91. O. Jann, FhG-Berichte; **1-88** [1983]24-30
92. H. Blome, Staub-Reinh. Luft; **48** [1988] 177-81
93. Colombo, M.de Bortoli, E. Pecchio, H. Schauenburg, H. Schlitt, H. Visseres, The Science of the Total Environment; **91** [1990] 237-49
94. S. Sollinger, K. Levsen, P. Seidel, Staub-Reinh. Luft; **52** [1992] 31-4
95. U.T. Meyer, K. Möhle, P. Eyerer, L. Maresch, Staub-Reinh. Luft; **54** [1994] 137-42
96. VDI-Richtlinie 3490, Blatt 1-16, "Messen von Gasen-Prüfgase"; Dezember 1980 - November 1994

Ausatempluftanalytik

97. DFG, Senatskommission zur Prüfung gesundheitschädlicher Arbeitsstoffe – Arbeitsgruppe „Analytische Chemie“, Analysen in biologischen Material, Band 2
98. G. Triebig, K. Burkhardt, Int. Arch. Occup. Environ. Health **42** [1978] 129-35
99. L.A. Wallace, E.D. Pellizari, T.D. Hartwell, V. Davis, L.C. Michael, R.W. Whitmore, Environ. Res **50** [1989] 37-55
100. J.H. Raymer, K.W. Thomas, S.D. Cooper, D.A. Whitaker, E.D. Pellizzari, J. Ana. Toxicol. **14** [1990] 337-40
101. J.H. Raymer, K.W. Thomas, E.D. Pellizzari, S.D. Cooper, J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol. **1/4** [1991] 439-51

102. K.W. Thomas, E.D. Pellizzari, S.D. Cooper, J. Anal. Toxicol. **15** [1991] 54-9
103. T.D. Hartwell, R.L. Perritt, E.D. Pellizzari, L.C. Miachael, Atmos. Environ. **26A/8** [1992] 1527-27
104. M. Phillips, J. Greenberg, Clinic. Chem. **3871** [1992]60-5
105. H.-W. Leung, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **53/6** [1992] 369-74
106. Dirk Kohlmüller, Dissertation Kaiserslautern 1993

Auswertung und Statistik

107. Deutsches Institut für Normierung e.V.; DIN 38 402, Teil 51, "Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen"; VCH Weinheim [1986]
108. W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie; VCH Weinheim [1992]
109. L. Sachs, Angewandte Statistik; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York [1974]
110. K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, 4. Auflage; VCH Weinheim [1987]
111. N.R. Draper, H. Smith, Applied Regression Analysis, 2. Auflage; John Wiley & Sons, New York [1981]
112. H. Mager, Moderne Regressionsanalyse; Verlag Otto Salle, Frankfurt/Main [1982]
113. Roth-van Eijk, U. Hillebrand, GIT Fachz. Lab.; **39** [1995] 45-9
114. Deutsches Institut für Normierung e.V., DIN 32 645, "Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze" [1994]

Gaschromatographische Bestimmung der BTEX

115. Hewlett Packard Chromatography User Catalog, Hrsg.: Hewlett Packard, B ad Homburg
116. Das Chromatographie-Handbuch, Hrsg.: Chrompack International, Middelburg, Niederlande
117. EPA-Methode 624

Gaschromatographische Bestimmung der LHKW

118. VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft Band 5, „messen gasförmiger Immissionen“ Richtlini 3482, Blatt 1-5, 1986
119. E.D. Pellizzari, K.B. Tomer, R.A. Zweidinger, Biomed. Mass. Spectrom. **7/4** [1980] 139-46
120. T.D. Hartwell, E.D. Pellizzari, R.L. Perritt, W. Whitmore, H.S. zelon, L. Wallace, Atmos. Environ. **21/11** [1987] 2413-24