



Hochschule Neubrandenburg
University of Applied Sciences

Hochschule Neubrandenburg

Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmitteltechnologie

Studiengang Lebensmitteltechnologie

WS 2019/2020

Etablierung einer Methode zum Nachweis von Toluol-Permeation in PET-Flaschen

Bachelorarbeit

Verfasserin: Tabitha Iker

Betreuer: Prof. Dr. Marco Ebert

Prof. Dr. Leif-Alexander Garbe

[urn:nbn:de:gbv:519-thesis-2019-0483-4](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:519-thesis-2019-0483-4)

Neubrandenburg, 23.01.2020

Abstract

The following text deals with the permeation of toluene through PET bottles. In addition, an analysis method for the detection of toluene is to be set up. Permeation through packaging, especially with thin PET, is often underestimated or is not known to consumers. Drinks are not only sold in supermarkets, but also at petrol stations, where the vapors of the fuel are in the air. The aim of this work is to find out the permeability of PET bottles to toluene. An analysis method is created for this evidence. For the experiments, water bottles are exposed to a certain amount of toluene for a certain time. The samples are then analyzed and evaluated using GC-MS and the established method.

The results show that toluene goes into PET bottles very quickly and in large quantities. The method has been successfully established and can be used for further experiments.

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbole

%	Prozentzeichen
Δ	Differenzzeichen
m	Masse
z	Ladung
V	Volumen
r	Radius
h	Höhe
\bar{x}	Mittelwert
Σ	Summenzeichen

Abkürzungen

PET	Polyethylenterephthalat
PE	Polyethylen
BTEX	Benzol, Toluol, Ethanol, Xylol
GC	Gaschromatograph oder Gaschromatographie
MS	Massenspektrometer oder Massenspektrometrie
SIDA	Stabile Isotopen Dilution Assay (Isotopenverdünnungsanalyse)
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	- 6 -
2	Stand der Wissenschaft und Technik	- 7 -
2.1	Permeation.....	- 7 -
2.1.1	Prinzip der Permeation.....	- 7 -
2.1.2	Kenngrößen der Permeation.....	- 8 -
2.2	Chromatographie	- 9 -
2.2.1	Gaschromatographie.....	- 10 -
2.2.2	Massenspektrometrie.....	- 13 -
2.3	Toluol.....	- 15 -
2.3.1	Fragmentierung von Toluol.....	- 16 -
2.3.2	Toluol-D3	- 18 -
2.4	Stabile Isotopen Dilution Assay (SIDA)	- 18 -
2.4.1	Prinzip der stabile Isotopen Dilution Assay (SIDA).....	- 18 -
3	Material und Methoden	- 19 -
3.1	Material.....	- 19 -
3.1.1	Geräte	- 19 -
3.1.2	Chemikalien und andere Utensilien	- 19 -
3.1.3	Proben.....	- 20 -
3.1.4	Verwendete Auswertungssysteme.....	- 21 -
3.2	Versuchsplanung	- 23 -
3.2.1	Versuchsaufbau	- 23 -
3.2.2	Ablauf der Probennahme.....	- 25 -
3.3	Methodenetablierung	- 26 -
3.3.1	Optimierung des Temperaturprogrammes	- 26 -
3.3.2	Herstellung der Kalibriergeraden	- 29 -
3.3.3	Ermittlung des Gasraumes in den Exsikkatoren	- 33 -
3.3.3.1	Simulation mit Headspace-Vial	- 33 -
3.3.4	Trennsäulenvergleich	- 35 -
3.3.4.1	Trennsäule DB-WAX	- 35 -
3.3.4.2	Trennsäule FFAP	- 36 -
4	Ergebnisse	- 37 -
4.1	Temperaturprogramm.....	- 37 -

4.2	Auswertung der Kalibriergeraden	- 39 -
4.3	Gasraum in den Exsikkatoren.....	- 43 -
4.3.1	Ergebnisse der Simulation mit Headspace-Vial.....	- 44 -
4.4	Ergebnisse des Trennsäulenvergleich.....	- 47 -
4.5	Ergebnisse der Versuche	- 48 -
5	Diskussion	- 55 -
5.1	Wahl des Temperaturprogrammes.....	- 55 -
5.2	Kalibriergeraden	- 55 -
5.3	Gasraum in den Exsikkatoren.....	- 57 -
5.3.1	Simulation mit den Headspace-Vial.....	- 57 -
5.4	Auswahl der Trennsäule	- 57 -
6	Zusammenfassung.....	- 60 -
7	Literaturverzeichnis.....	- 61 -
8	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	- 63 -
9	Anhänge	- 67 -
9.1	Analysemethode mit allen Parametern für die Probenmessung	- 67 -
9.2	Flushmethode mit allen Parametern	- 71 -
9.3	Methode zur Temperaturänderung	- 75 -
9.4	Report aus Valoo für die Kalibrierung von Toluol-Wasser	- 79 -
9.5	Chromatogramme der Messergebnisse der Kalibrierreihe Toluol mit Toluol-D3	- 81 -
9.6	Ergebnisse aus der MassHunter Software	- 82 -
	Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit.....	- 83 -

1 Einleitung und Zielsetzung

Für die Verbraucher haben Getränkeflaschen eine große Bedeutung. Diese dienen nicht nur als Schutz für das Produkt vor äußeren Einflüssen, sondern auch als Transportmöglichkeit ein Getränk jeder Zeit mitzuführen. Gerade Getränkeflaschen aus PET sind bei den Konsumenten sehr beliebt, da diese deutlich leichter als Glasflaschen sind und somit den Transport vereinfachen. Nicht nur in Supermärkten oder Kioske können Getränkeflaschen gekauft werden, sondern auch an Tankstellen. An Tankstellen befinden sich die flüchtigen Stoffe von Benzin, besonders Benzol, in der Umgebungsluft, wodurch die Gefahr einer Permeation dieser in die PET-Flaschen besteht. Auch bei längeren Transporten in Fahrzeugen zum Beispiel in LKWs können die Getränkeflaschen mit den flüchtigen Stoffen des Benzins durch die Luft in Kontakt kommen.

In dieser vorliegenden Bachelorarbeit soll eine Methode zur Analyse für die Permeation von Toluol in PET-Flaschen erarbeitet und etabliert werden. Für die Analyse der späteren Proben wird ein Gaschromatograph in Verbindung mit einem Massenspektrometer angewendet. In den ersten Schritten wird ein Temperaturprogramm an die Art der Analyse angepasst. Außerdem wird eine Kalibrierung durchgeführt, um spätere Probenergebnisse quantifizieren zu können. Es werden verschiedene Trennsäulen betrachtet und verglichen. Sind die ersten Schritte abgeschlossen, sodass die Methode angepasst ist, so werden Versuche durchgeführt. Bei den Versuchen werden PET-Flaschen einer definierten Menge an reinem Toluol über einem bestimmten Zeitraum ausgesetzt. Diese Proben werden dann mittels der erarbeiteten Analysemethode untersucht und gemessen. Die Versuche sollen uns zeigen, ob die Methode für die Messungen passend ist und bei welcher Menge Toluol eine Permeation in die Flaschen stattfindet.

Das Ziel dieser Arbeit ist es die Menge an Toluol herauszufinden, bei welcher die Permeation in die PET-Flaschen stattfindet und mittels Analysemethode nachweisbar ist. Mit diesen gewonnenen Erkenntnissen ist ein längerer und umfangreicherer Lagerversuch geplant, welcher jedoch nicht Teil dieser Arbeit ist. Außerdem soll die Analysemethode für den folgenden Versuch etabliert werden. Dafür soll ein geeignetes Temperaturprogramm ermittelt werden. Weiterhin soll es zeigen, wie durchlässig oder wie undurchlässig die PET-Flaschen sind und ob die Konsumenten bedenkenlos Getränkeflaschen an Tankstellen kaufen können.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Im folgenden Kapitel wird der Stand der Wissenschaft und Technik erläutert.

2.1 Permeation

Permeation (lateinisch: *permeare*- durchdringen, durchwandern) beschreibt einen Vorgang, indem ein Stoff, also das Permeat, einen Feststoff durchdringt. Dabei bewegt sich das Permeat ohne äußere Einflüsse in Richtung der geringeren Konzentration beziehungsweise des niedrigeren Druckes (Merseburg, 2019).

2.1.1 Prinzip der Permeation

Die Permeation verläuft in vier Teilschritten ab. Diese Schritte sind Adsorption, Absorption, Diffusion und Desorption, welche in der folgenden Abbildung 1 dargestellt sind.

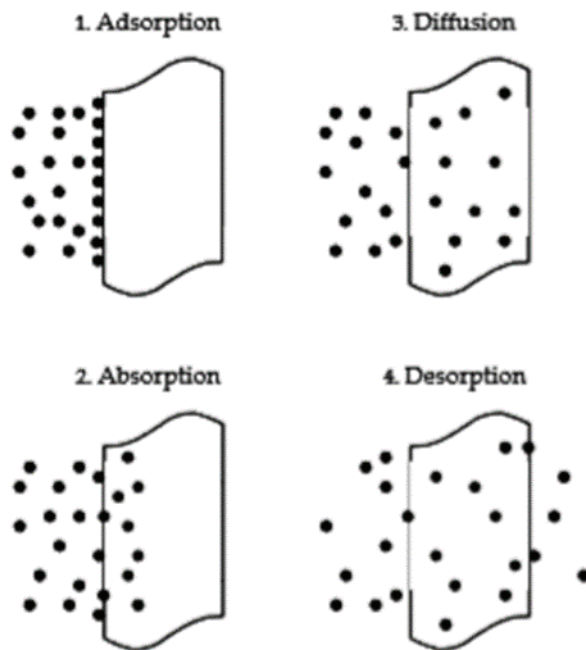


Abbildung 1: Vier Teilschritte der Permeation (Rück, 2009)

1. Bei der Adsorption erfolgt eine Grenzflächenreaktion zwischen einem gelösten oder gasförmigen Stoff, also das Permeat, und einem Feststoff. Dabei reichern sich Moleküle des Permeats an der Oberfläche oder auch der Phasengrenzfläche des Feststoffes an. Es wird zwischen physikalischer und chemischer Adsorption unterschieden. Bei der physikalischen Adsorption wirken schwache Van-der-Vaals-Kräfte, hingegen läuft die chemische Adsorption bis zur Gleichgewichtseinstellung ungehemmt ab (Schwedt, et al., 2010).

2. Bei der Absorption gelangen die angelagerten Stoffmoleküle in das oberflächennahe Volumen des absorbierenden Stoffes. Der Vorgang wird durch die Affinität gegenüber des Absorbats und dem Absorptionsmittel, also zwischen Permeat und Feststoff, hervorgerufen.
3. Bei der Diffusion wird der Transport des Permeates durch einen Feststoff mit eintretenden Ausgleich von Konzentrationsunterschieden beschrieben. Hierbei läuft der physikalische Prozess der Brown'schen Molekularbewegung ab. Bei diesem Prozess erfolgt nach bestimmter Zeit eine vollständige Durchmischung zwei oder mehrerer Stoffe. Dabei wird Entropie des Systems erhöht (Sauermost, et al., 1998).
4. Bei der Desorption erfolgt die Abgabe des permeierten Stoffes durch den Feststoff in das gegenüberliegende, umgebene Medium. Demnach ist dies der Umkehrvorgang der Adsorption. Damit dieser Vorgang ablaufen kann, müssen die desorbierenden Teilchen genügend Energie zur Überwindung der Feststoffwand besitzen oder zugeführt bekommen (Barnet, et al., 1998).

2.1.2 Kenngrößen der Permeation

Stoffübergänge sind abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie die Temperatur und die Kontaktdauer. Bei stationären, den zeitlich und örtlich konstanten Konzentrationsgefällen, wird das erste Fick'sche Gesetz angewandt.

- Erste Fick'sche Gesetz:
$$J = -D * \frac{dc}{dx}$$

Das erste Fick'sche Gesetz legt die Teilchenstromdichte (J) fest, welche proportional zum Konzentrationsgradienten ($\frac{dc}{dx}$) entgegen der Diffusionsrichtung ist. Hierbei beschreibt der Diffusionskoeffizient (D) die Proportionalitätskonstante. Es besagt, wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit bewegen.

- Diffusionskoeffizient D

Der Diffusionskoeffizient (D) dient im ersten Fick'schen Gesetz zur Berechnung des Stofftransportes, welcher thermisch bedingt ist, aufgrund zufälliger Teilchenbewegung. Dieser Koeffizient ist ein Maß für die Geschwindigkeit und wird als cm²/s angegeben. Der Wert erhöht sich mit steigender Temperatur.

- Löslichkeitskoeffizient S (Sorptionskoeffizient)

Der Löslichkeitskoeffizient (S), welcher auch Sorptionskoeffizient genannt wird, gibt die Löslichkeit eines Gases im Polymer wieder.

- Permeationskoeffizient P

Der Permeationskoeffizient ist ein Maß für den Teilchenstrom im Polymer und stellt somit den wichtigsten Parameter dar. Dieser Wert wird aus dem Diffusionskoeffizient (D) und dem Löslichkeitskoeffizient (S) gebildet:

Formel: $P = D * S$

Die oben genannte Formel kann auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$P = \frac{\text{Menge des Permeanten} * \text{Wandstärke}}{\text{Oberfläche} * \text{Zeit} * \text{Druckdifferenz}}$$

Durch diese Formel werden verschiedene Einflussgrößen auf die Permeation sichtbar. Nicht nur die Art und Menge des permeierten Stoffes beeinflusst den Vorgang, sondern auch die Art und Beschaffenheit des Kunststoffes, durch die der Stoff permeiert. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Temperatur. Nicht nur die Permeanten, sondern auch die Kunststoffe weisen bei bestimmten Temperaturen andere Eigenschaften auf.

2.2 Chromatographie

Die Chromatographie ist ein physikalisches Trennverfahren, welches schon im 19. Jahrhundert Anwendung in der Chemie fand. Mit der Zeit wurde dieses Verfahren immer bedeutender und präziser. Bei der Chromatographie handelt es sich um physikalisch - chemische Trennverfahren, bei dem die Einzelteile je nach Wechselwirkung zwischen einer stationären und mobilen Phase verteilt werden. Dabei sind diese Phasen nicht mischbar. Zwischen der stationären und mobilen Phase finden Sorptions- und Diffusionsprozesse statt. Jede Substanz reagiert unterschiedlich schnell und oft, wodurch verschiedene Retentionszeiten resultieren (Schwedt, 1994).

Die stationäre Phase ist die unbewegliche Phase, welche mit den einzelnen Substanzen des zu untersuchenden Gemisches Wechselwirkungen eingeht. Die Analyten wechseln bei der Retention zwischen mobiler und stationärer Phase, wodurch die charakteristischen Retentionszeiten entstehen. Die stationäre Phase kann sowohl als Trennflüssigkeit, Gel oder als Feststoff vorliegen. Die Wahl der stationären Phase hängt von der Art der Chromatographie ab (Gottwald, 1995).

Die mobile Phase ist die bewegliche Phase, in der das zu analysierende Substanzgemisch zu Beginn in das Trennsystem eingebracht wird. Die mobile Phase kann sowohl flüssig als auch gasförmig sein. Bei den gasförmigen mobilen Phasen wird von Trägergasen gesprochen. Die mobilen Phasen unterscheiden sich in ihrer Elutionsfähigkeit („Elutrope Reihe“), also in der Fähigkeit eine Substanz mitzuführen, dies bedingt unterschiedliche Retentionszeiten und unterschiedliche Selektivitäten. Je höher die Adsorption ist, desto höher muss auch die Elutionskraft sein. Die Auswahl der mobilen Phase hängt von dem zu trennenden Analyten und der verwendeten stationären Phase ab (Gottwald, 1995).

2.2.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine moderne, neuere Form der Chromatographie, wobei die eingesetzten Komponenten gasförmig oder unzersetzt verdampfbar sein müssen. Hierbei wird als mobile Phase ein sogenanntes Inertgas verwendet. Ein Inertgas kann nicht oder nur in sehr geringen Maße mit potenziellen Reaktionspartnern reagieren. Helium, Stickstoff oder Wasserstoff werden oft hierfür verwendet (Gottwald, 1995).

Bei der Gaschromatographie wird eine flüssige oder eine bereits gasförmige Substanz über den Injektor injiziert. Dabei wird die Prüfsubstanz unversetzt verdampft und als Gaspropf mit dem Trägergasstrom in die Trennsäule geleitet. In der Trennsäule wird die Prüfsubstanz in die einzelnen Stoffe getrennt. Diese verlassen die Säule nach und nach. Der Detektor zeigt die einzelnen Stoffe in Form von Peaks an. Zu beachten ist, dass die stationäre Phase nicht flüchtig ist oder die Prüfsubstanz chemisch verändert. Im Folgenden wird der schematische Aufbau eines Gaschromatographen in der Abbildung 2 dargestellt und die einzelnen Bauten des Gerätes genauer erklärt.

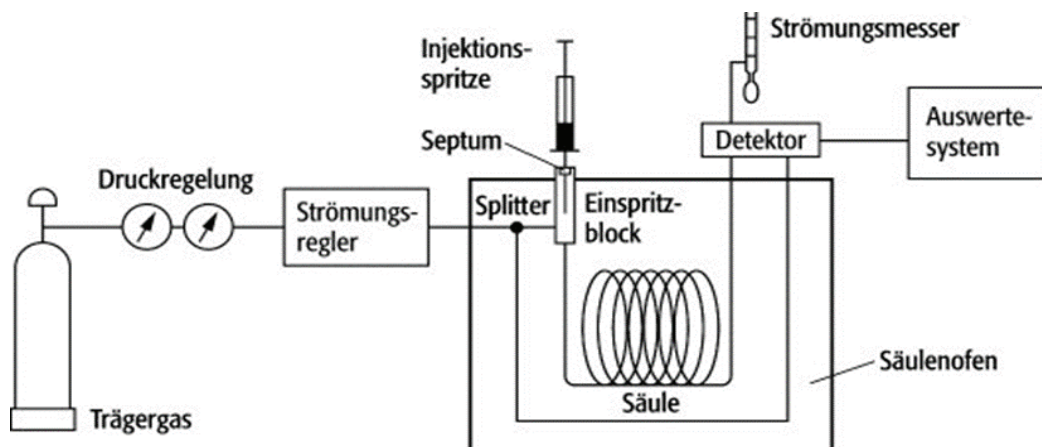


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (Spektrum, 1998)

Trägergas:

Das Trägergas ist die mobile Phase und transportiert die injizierte Probe durch das Trennsystem. Es stellt ein Gleichgewicht her. Es werden Helium, Wasserstoff, Stickstoff oder eine Argon-Methan-Mischung mit einer Reinheit von 99,99 % verwendet. Die Wahl des Trägergases beeinflusst die Trennleistung und ist abhängig von der Art des Detektors. Die Flussgeschwindigkeit und die Drucküberwachung des Trägergasstromes erfolgt über ein Strömungsregler.

Injektor:

In der folgenden Abbildung 3 wird der schematische Aufbau eines Injektors dargestellt. Dieser besteht aus einer Probeneinlassöffnung und einem Verschlussseptum, wodurch die Probensubstanz mittels gasdichter Spritze injiziert wird. Außerdem besteht der Injektor aus einer Trägergasöffnung, wodurch das Trägergas eingelassen wird. Über den Trennsäulenzulauf, welche in Abbildung 3 in roter Farbe dargestellt ist, wird die injizierte Probensubstanz in die Säule eingeschleust. Über den Split Ausgang kann die in die Säule einzubringende Masse reguliert werden. Für das Injizieren der Probensubstanz können verschiedene Techniken angewandt werden. Dazu zählt zum Beispiel die gefüllte Nadel-Technik, die Luftpropf-Technik oder die Spültechnik. Außerdem können Methoden wie die Direktinjektion, die Splitinjektion oder die On-Column-Methode angewandt werden.

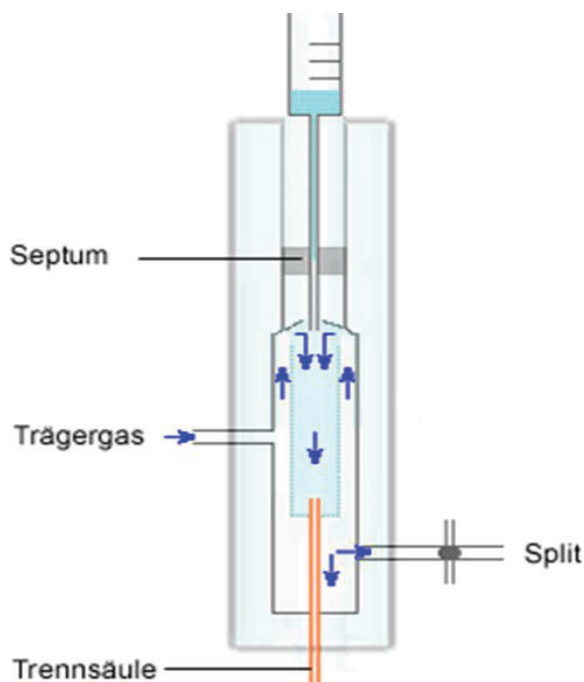


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Injektors (Salzer, et al., 2016)

Headspace-Technik

Die Headspace-Technik, auch Dampfanalysetechnik genannt, ist eine Art der Probenaufnahme zur nachfolgenden Injizierung. Dabei wird nur der Dampfraum einer Probe analysiert. Für diese Technik befindet sich die Probe in einem sogenannten Headspace-Vial. Dies stellt ein kleines Glasfläschchen mit einem Volumen von circa 20 ml dar. Dieses ist mit einem Drehverschluss mit integrierten Septum gasdicht verschlossen. Eine definierte Menge der Probe wird in das Gläschen gefüllt, sodass nur ein Teil des Vials mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die flüchtigen Bestandteile der Probe können so in den Dampfraum übergehen bis ein Gleichgewicht zwischen Gasraum und Probe erfolgt. Die Zeit bis zu der Gleichgewichtseinstellung ist abhängig von dem Analyten. Für die Probeneinbringung in den Gaschromatographen wird mit einer gasdichten Spritze nur das Gas aus dem Headspace-Vial entnommen und injiziert (Schwedt, et al., 2010).

Säulenofen

Der Säulenofen ist ein beheizter Bereich im System, in dem sich die Trennsäule befindet. Der Säulenofen sorgt dafür, dass die Temperatur oder ein eingestelltes Temperaturprogramm eingehalten wird. Die verwendete Temperatur in dem System ist abhängig von der Siedetemperatur der zu trennenden Stoffe. Ist die Temperatur zu niedrig entsteht ein Gleichgewicht auf der stationären Phase. Dies hat zur Folge, dass die Prüfsubstanz zu lange in der Anlage verbleibt. Ist die Temperatur jedoch zu hoch entsteht ein Gleichgewicht auf der mobilen Phase. Dadurch kann die Prüfsubstanz zu schnell aus der Trennsäule gelangen, wodurch keine Trennung erfolgt. Dementsprechend führen flache Heizraten zu breiten detektierten Peaks. Dies ermöglicht eine bessere Trennung (Schwedt, 1994).

Trennsäule:

Wie bereits erläutert ist die Trennsäule im Säulenofen eingebaut. Sie trennt die injizierte Prüfsubstanz in die gewünschten Bestandteile auf. Die Auswahl der Säulen hängt von der Art der Analyten ab. Außerdem kann gesagt werden, je länger die Säule ist, desto breitere Ppropfe ergeben sich und damit flachere Peaks. Dies hat gute Nachweismöglichkeiten zur Folge (Schulte, 1983).

Detektor:

Der Detektor erzeugt die elektronischen Signale für das Chromatogramm. Diese Signale werden Peaks genannt. Über die Peakhöhe beziehungsweise die Peakfläche können Rückschlüsse auf die Konzentration der detektierten Substanzen gezogen werden. Jeder Peak steht für einen analysierten Stoff und seine Zusammensetzung.

2.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Masse von Atomen oder Molekülen. Das Massenspektrometer wird häufig in Verbindung mit der Gaschromatographie angewandt und hinter der Gaschromatographie als massenspektrometrischer Detektor verwendet. Dieses elektroanalytische Verfahren trennt Ionen anhand ihres Verhältnis von Masse zu Ladung. Dazu gesagt wird die zu untersuchende Probensubstanz durch Elektronenstoß ionisiert. Durch das Zusammenstoßen der Elektronen mit den Molekülen wird Energie auf diese übertragen. Dadurch werden primär positiv geladene Ionen erzeugt. Diese Ionen sind sehr instabil und zerfallen ganz oder teilweise in kleine geladene Massefragmente. Und werden in einem elektronischen durch Elektromagneten erzeugten Feld beschleunigt und fokussiert. Je nach Masse der Fragmente werden diese unterschiedlich stark abgelenkt. Sind Fragmente zu leicht, so werden sie zu stark abgelenkt. Sind die Fragmente zu schwer, werden sie zu leicht abgelenkt. Also erreichen nur bestimmte Fragmente mit der richtigen Masse den Detektor. Der Detektor registriert die erzeugten Signale. Aufgrund der Lage, wo die Teilchen im System ankommen, kann der Detektor den Stoff identifizieren. Eine Ermittlung des Massenspektrums erfolgt über eine Datenbank (Lehmann, 2010). Im Folgenden wird der schematische Aufbau eines Massenspektrometers in der Abbildung 4 dargestellt, sowie die einzelnen Bauten des Gerätes genauer erklärt.

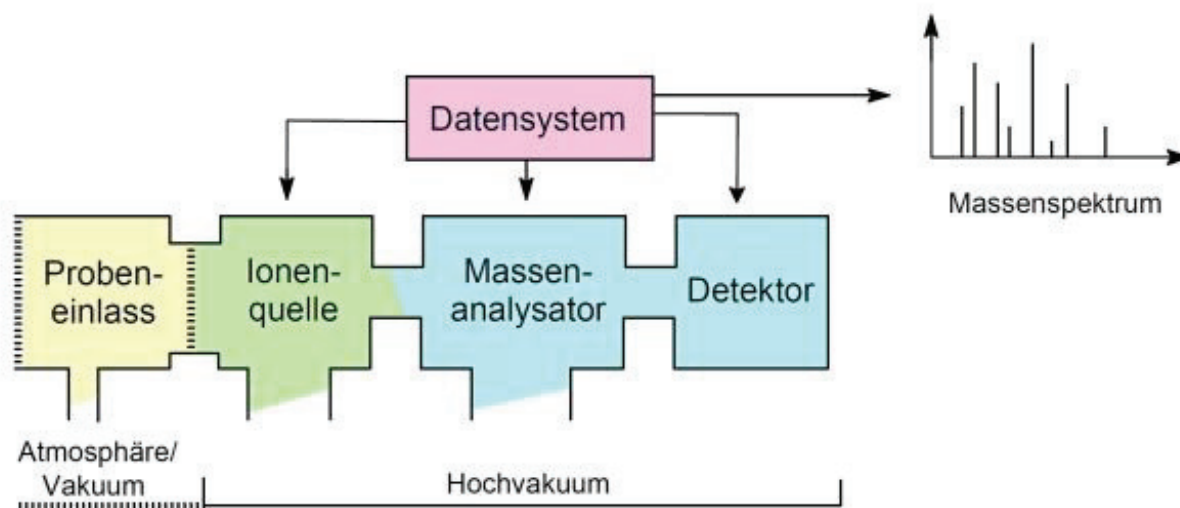


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers (DGMS, 1997)

Probeneinlass:

Das Einlasssystem dient zur Probeneinführung in das Massenspektrometer. Es wird in zwei Arten unterschieden. Zum einen kann der Direkt-Einlass verwendet werden. Bei dieser Technik wird die Probe über eine Schleuse direkt in das Gerät eingelassen. Diese Art wird für kristalline, lackartige oder flüssige Substanzen verwendet. Zum anderen findet die Direkt-Infusion Anwendung. Dabei wird die Probe durch eine kleine Kapillare kontinuierlich zugeführt. Dieses Verfahren wird sowohl bei leichtflüchtigen als auch bei gasförmigen Proben verwendet (Meier, et al., 2012).

Ionenquelle:

Die Ionenquelle dient der Ionisierung der Probe. Hierbei wird unter Verdampfungs-, Desorptions- und Zerstäubungsmethoden unterschieden. Bei der Verdampfungsmethode wird die Probe durch Erwärmen verdampft und dann in der Ionenquelle ionisiert. Bei dieser Methode wird nochmals in zwei verschiedene Verfahren unterschieden. Die Elektronenstoß-Ionisation und die chemische Ionisation. Die Elektronenstoß-Ionisation ist die meist verwendete Methode. Dabei strömt durch das Einlasssystem ein feiner Molekülstrahl in die Ionenquelle und trifft dort auf einen senkrechten Elektronenstrahl, welcher zwischen einer Glühkathode und einer Anode erzeugt wird. Durch das Zusammentreffen der einfallenden Elektronen mit einer Elektronenwolke mit neutralen Molekülen wird dem Analyten ein Elektron entnommen, wodurch einfach positiv geladene Radikal-Kationen (Molekül-Ion) entstehen. Die Teilchen, welche nicht ionisiert wurden, werden aus dem System durch Hochvakuumpumpen entfernt. Dies dient der Vermeidung von elektrischer Entladung der Ionenquelle (Beckert, et al., 2009).

Massenanalysator:

Der Analysator ist für die Auftrennung der erzeugten Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis zuständig. Verschiedene Typen von Analysatoren werden mit Hilfe ihrer Haupteigenschaften charakterisiert. Hierbei wird der Massenbereich, die Scangeschwindigkeit, die Genauigkeit und die Auflösung betrachtet. Die Geschwindigkeit, womit der Massenbereich durchlaufen wird, ist die Scangeschwindigkeit. Die Genauigkeit wird durch das Verhältnis $\Delta m/m$, wobei m = Masse eines Ions und Δm = Abweichung von der berechneten Masse des Ions beschreibt. Die Genauigkeit wird meist experimentell mit einer Referenzsubstanz bestimmt. Die Auflösung kann über die 10 %-Tal Definition erklärt werden. Diese besagt das zwei Signale dann aufgelöst sind, wenn diese sich nicht mehr als 10 % überlappen. Über diese Eigenschaften werden Analysatoren für die Messung ausgewählt (Meier, et al., 2012).

Quadrupol-Analysator:

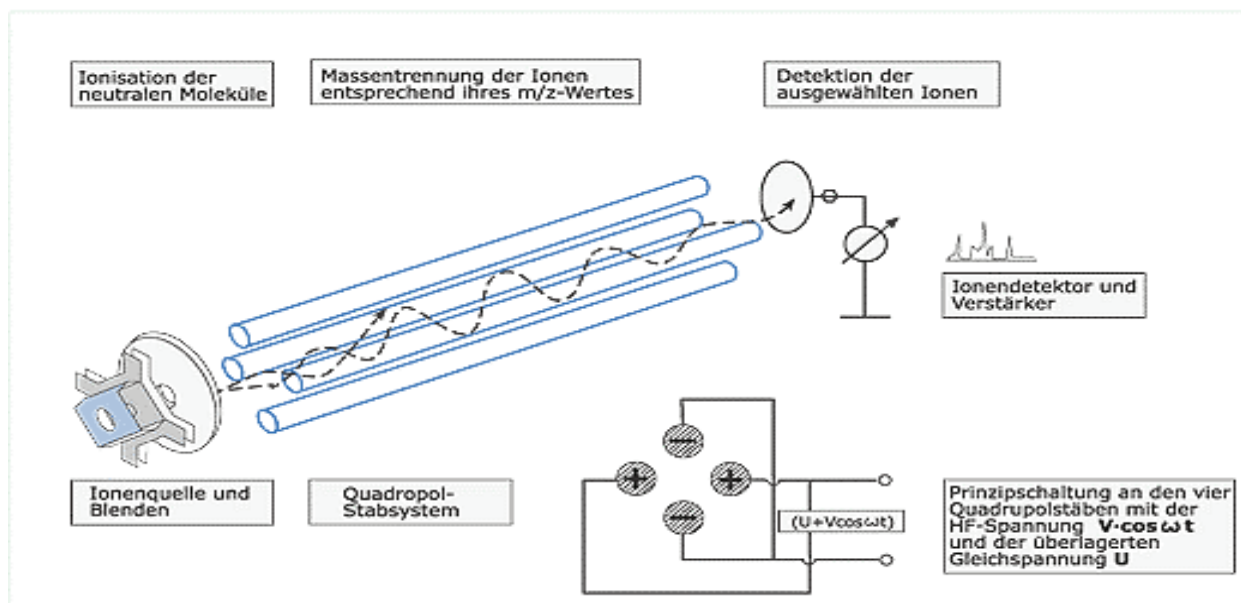


Abbildung 5: Schematischer Aufbau mit Erklärungen eines Quadrupol-Analysators (Schulz, 2007)

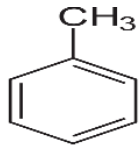
Ein Quadrupol-Analysator besteht aus vier zueinander parallel und konzentrisch angeordneten hyperbolischen Metallstäben, welche paarweise als Elektroden dienen. Eine Gleichspannung wird zwischen den benachbarten Stäben erzeugt und mit einer radiofrequenten Wechselspannung überlagert, wodurch sich im Inneren der Stäbe ein elektrisches Feld ergibt. Durch dieses elektrische Feld werden nur Ionen mit bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z -Verhältnis) weiter zum Detektor geleitet. Andere Ionen kommen von der Bahn ab und prallen gegen die Stäbe, wodurch diese entladen und im Hochvakuum aufgelöst werden. Durch den Durchmesser des Systems und der maximalen Wechselspannung wird der Massebereich eingestellt. Die maximale Auflösung wird durch die Ionenenergie und der Länge bestimmt (Meier, et al., 2012). Der schematische Aufbau wird zur Verdeutlichung in der Abbildung 5 gezeigt.

2.3 Toluol

Toluol, auch Methylbenzol genannt, ist eine charakteristisch riechende und farblose Flüssigkeit. Es ist der einfachste Vertreter der Alkylbenzole und ein Abkömmling des Benzols, bei dem ein Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe ausgetauscht wurde. Toluol ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff und besteht aus einem Benzolring und einer Methylgruppe. Es wird aus Erdöl oder Steinkohle gewonnen. Bei natürlichen und künstlichen Gummi, sowie für Asphalt, Teer, Farben und Lacke wird Toluol als Lösungsmittel verwendet. Außerdem ersetzt es oft das sehr ähnliche, aber giftige Benzol. Toluol verbrennt an der Luft nur unvollständig mit einer gelblichen, rußenden

Flamme. In Wasser ist es nur schlecht löslich. 0,47 g Toluol können in einem Liter Wasser gelöst werden. Jedoch ist es zum Beispiel mit Ethanol oder Diethylether, in jedem Verhältnis mischbar (Seilnacht). Auch für Trinkwasser ist für Toluol ein Grenzwert aufgestellt. Hierbei werden allerdings die sogenannten BTEX zusammengefasst. BTEX steht für Benzol, Toluol, Ethanol und Xylol. Dieser Grenzwert liegt bei 20 µg / l, umgerechnet sind das 20 ppb BTEX. Im folgendem werden die Eckdaten von Toluol in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Daten von Toluol

Name	Toluol
Systematische Namen	Methylbenzol, Toluol
Summenformel	C ₇ H ₈
Molare Masse	92,14 g/mol
Dichte	0,87 g/cm ³
Siedepunkt	111 °C
Strukturformel	

2.3.1 Fragmentierung von Toluol

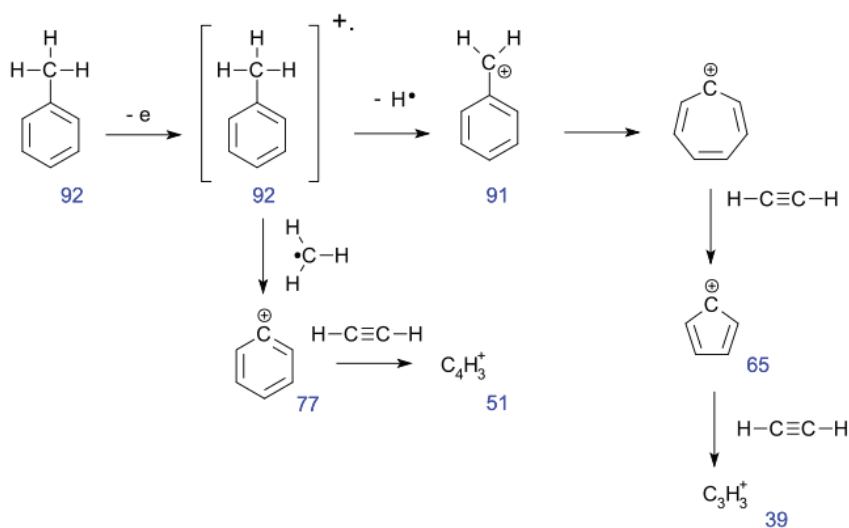


Abbildung 6: Fragmentierung von Toluol (Wikipedia, 2019)

Bei Aromaten, wie Toluol, welche Doppelbindungen besitzen, werden bevorzugt die benzylichen und allylichen Bindungen gebrochen. Bevorzugt werden die Bindungen gespalten, welche zum

Benzyklkation führen. Die Benzyklkationen können sich dann zu Tropylium-Kationen unter Verwendung der Aromatisierungsenergie umlagern. Das Tropylium-Ion besitzt das Masse-Ladungs-Verhältnis von 91 und weist im Massenspektrum eine hohe Intensität auf, sodass gesagt werden kann, dass es bei diesem Ion um den Basispeak handelt. Durch die Phenylspaltung des Molekülpeaks (m/z 92) entsteht das Phenylkation mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von 77. Unter weiteren Abspaltungen entstehen noch weitere Ionenfragmente, welche allerdings im Massenspektrum eine geringere Intensität aufweisen. Darunter zählen zum Beispiel die Fragmente m/z 65, m/z 51 und m/z 39 (analytik.ethz.ch, 2019).

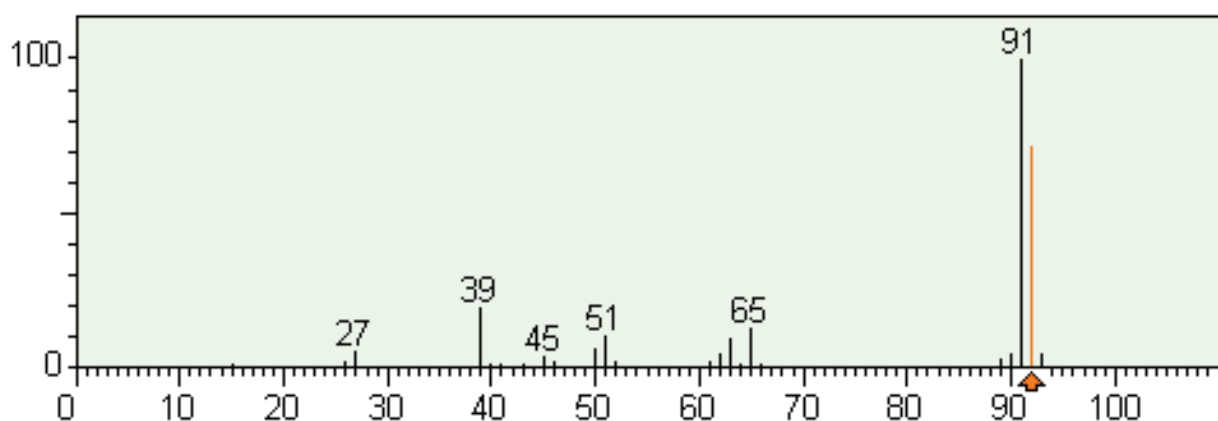


Abbildung 7: Massenspektrum von Toluol, Y-Achse [%], X-Achse [m/z] (Lohninger, 2014)

Bei der Abbildung 7 ist das Massenspektrum von Toluol dargestellt. Das Massenspektrum zeigt die verschiedenen Ionenfragmente welche spezifisch für Toluol sind. Der Peak bei m/z 92 wird als Molekülpeak bezeichnet. Dies stellt das nicht fragmentierte ionisierte Molekül Ion dar. Der Molekülpeak ist in einem Spektrum der wichtigste Peak, denn dieser repräsentiert das Molekül. Der Basispeak weist das höchste Signal auf. Bei Toluol ist es m/z 91.

2.3.2 Toluol-D3

Toluol-D3 ist ein deuteriertes Toluol. Dabei steht das D im Namen für Deuterium und die Zahl 3 für die Anzahl dieser. Ein Deuterium ist ein Isotop des Wasserstoffes. Durch den Austausch von Wasserstoff mit Deuterium bleiben die chemischen Eigenschaften zwar gleich, allerdings verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Stoffes. Bei dem Toluol-D3 werden die Wasserstoffatome von der Methylgruppe mit Deuteriums getauscht. In der folgenden Abbildung 8 wird die Strukturformel von Toluol-D3 dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen wo die Deuterium mit dem Wasserstoffatomen getauscht sind. Toluol-D3 hat die Summenformel $C_7H_5D_3$ und besitzt eine Molmasse von 95,16 g/mol. Der Siedepunkt liegt bei 110 °C und die Dichte ist 0,895 g/ml. Das Toluol-D3 dient als interner Standard bei der Analyse mit der GC-MS.

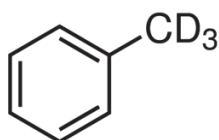


Abbildung 8: Strukturformel von Toluol-D3 (sigmaaldrich.com)

2.4 Stabile Isotopen Dilution Assay (SIDA)

Das Stabile Isotopen Dilution Assay, kurz SIDA geschrieben, ist eine Isotopenverdünnungsanalyse und wird in der Spuren- und Ultraspurenanalyse verwendet. Es handelt sich um ein Verfahren zur Bestimmung von Konzentration einer unbekanntem Verbindung (Stosch, 1999).

2.4.1 Prinzip der stabile Isotopen Dilution Assay (SIDA)

Die SIDA kommt zum Einsatz bei der Massenspektroskopie und dient zur Konzentrationsermittlung bei einer Probensubstanz. Für die SIDA wird ein Isotopenstandard verwendet, bei dem die Isotopenverteilung nicht natürlich, aber bekannt ist. Für die Untersuchung wird das Isotopenstandard mit immer der gleichen Konzentration in die Probe hineingegeben. Dadurch verändert sich die Isotopenverteilung in der Probe. Nach der Ermittlung vom Verhältnis der Isotopen mittels GC-MS, kann die Konzentration der gesuchten Verbindung mit Hilfe der bekannten Konzentration und Menge des internen Standards bestimmt werden. Um diese Methode anzuwenden muss mit einem massenselektiven Detektor gearbeitet werden. Die Vorteile bei der Anwendung der SIDA sind, dass sich das Analyseergebnis nach der Zugabe des internen Standards nicht verfälscht und dass diese Methode hochpräzise ist. Außerdem ist der Verbrauch an Materialien sehr gering. Nachteile der Methode sind die hohen Kosten, da die Isotopenstandards mitunter sehr teuer sind (Stosch, 1999).

3 Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden nicht nur die verwendeten Materialien genannt, sondern auch die Versuchsplanung und die Vorgehensweise erklärt. Unter Materialien zählen die verwendeten Geräte und andere Utensilien, die Chemikalien und die Programme zur Auswertung der Ergebnisse.

3.1 Material

3.1.1 Geräte

Tabelle 2: Verwendete Geräte und Utensilien für die Untersuchung der Proben

Verwendete Geräte und Utensilien	Hersteller, Ort, Land
Vier Exsikkatoren, Volumen circa. 25 l (Standardvolumen)	Duran, Schott, Wertheim/Main, Deutschland
Thermometeradapter, Normalschliff, Gewinde 14, NS Kern 29/32 und 24/28	Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Septen, 18mm magnetische Universalschraubkappe mit Loch, aus Silicon und PTFE, Art.Nr.: 35018031309	Omnilab, Bremen, Deutschland
Gaschromatograph 7890B	Agilent Technologies, Santa Clara, United States
Massenspektrometer 5977A MSD	Agilent Technologies, Santa Clara, United States
Gasdichte Spritze 2,5ml; Art.Nr.: 009980-055-00	Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Deutschland
MPS Multi Purpose Sampler	Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Deutschland

3.1.2 Chemikalien und andere Utensilien

Chemikalien:

Tabelle 3: Kenndaten zum verwendeten Toluol

Bezeichnung	Toluol
Beschreibung	≥ 99,5 % zur Synthese
Hersteller	Carl Roth GmbH + Co. KG
Artikelnummer	9558.3
Chargennummer	379288327
Mindesthaltbarkeitsdatum	09.09.2022

Tabelle 4: Kenndaten zum verwendeten Toluol-D3

Bezeichnung	Toluene
Beschreibung	Methyl-D3, 98 %
Hersteller	Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
Artikelnummer	DLM-1175-1
LOT-Nummer	11-12337

Utensilien für die Probenvorbereitung:

- Erlenmeyerkolben mit verschiedenen Volumina
- Messzylinder mit verschiedenen Volumina
- Glasflaschen mit einem Volumen von 1 l
- Analysewaage BP 210 S der Firma Sartorius
- Eppendorf-Pipetten verschiedener Größen

3.1.3 Proben

- Natürliches Mineralwasser ohne Kohlensäure, in PET-Flaschen (Einweg) à 0,5 l der Marke Real Quality, Artikel-Nummer: 4334011025988, MHD's: 30.03.2020, 09.04.2020

Die Proben sind aus PET bestehende Einweg-Flaschen. Die Abkürzung PET steht für den Kunststoff Polyethylenterephthalat. Dies ist das Grundmaterial, aus dem die Flaschen mit zwei Verfahren hergestellt werden, dabei wird sich die Thermoformbarkeit des Stoffes zu nutzen gemacht. Einfach und schnell erklärt, erfolgt zunächst die Herstellung von Rohlingen in einem Spritzgießverfahren, dabei wird das PET unter Wärmezufuhr plastiziert und mit Druck in eine Form eingespritzt. Die Rohlinge haben dann eine längliche, dünne Form (Vergleichbar mit Reagenzglas) und besitzen schon das Gewinde für den Schraubverschluss. Danach wird aus den Rohlingen die Flasche mit einem Streckblasverfahren hergestellt. Bei diesen Verfahren wird die Preform auf eine bestimmte Verarbeitungstemperatur erwärmt sodass das Material wieder formbar ist. Der Rohling wird in die negativ Formen der gewünschten Flaschen eingesteckt, welche aus Aluminium oder Stahl sind. Dann erfolgt zunächst der Streckvorgang, wobei eine Reckstange in den Rohling eingeführt wird, sodass dieser in die Länge gestreckt wird. Nach diesem Schritt wird die Druckausformung durchgeführt, wodurch das PET an die Wände der Form gedrückt wird. Durch diesen Schritt erhält die Flasche ihre endgültige Form. Die Einwegflaschen, wie der Name schon verrät, können nur einmal verwendet werden und werden so nach jedem Gebrauch immer wieder eingeschmolzen. Die Flaschendeckel bestehen nicht aus PET, sondern aus PE. Die Abkürzung PE steht für den Kunststoff Polyethylen.

3.1.4 Verwendete Auswertungssysteme

Die Auswertung erfolgt mit drei verschiedenen Programmen. Diese drei Programme sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 5: Programminformationen der Programme zum Auswerten der Messergebnisse

Programmbezeichnung	Version	Herausgeber
Agilent ChemStation	B.04.xx	Agilent Technologies
Masshunter Workstation Software	Quantitative Analysis, Version B.07.01 Sp1 / Build 7.1.524.1 for GC MS	Agilent Technologies
Valoo	2.11 Demo	Analytik Software

Agilent ChemStation:

Die Agilent ChemStation ist eine Software zur Gerätesteuerung, Datenerfassung, Datenauswertung und die Automatisierung/ Anpassung eines Analysegerätes. Zur Datenauswertung zählen die Integration, Quantifizierung und eine Reporterstellung. Das Programm kann nicht nur einzelne Chromatogramme anzeigen, sondern diese auch übereinanderlegen (Overlay), sodass ein direkter Vergleich gezogen werden kann. Außerdem kann es nicht nur die Signalhöhen anzeigen, sondern auch das passende Massenspektrum zu dem Peak. Durch eine manuelle Integration der Peaks, wird durch das Programm direkt die Peakfläche errechnet, welche dann in einem Report angezeigt wird. Mit der Agilent ChemStation können die Daten weitergehend analysiert werden. Doch in dieser Arbeit wurde lediglich das Anzeigen der Chromatogramme, die manuelle Integration und das Errechnen und Anzeigen der Retentionszeiten und der Peakflächen verwendet.

Masshunter Workstation Software:

Die Masshunter Workstation Software dient der Auswertung der ermittelten Daten von den Messungen an der GC-MS. Es wird zur Erstellung einer Kalibriergeraden verwendet. Dafür wird zunächst eine Methode in der Software erstellt. Darin werden alle nötigen Daten eingetragen, welche die Software zur Erstellung benötigt. Es wird auch der Analyt und der interne Standard festgelegt. Wenn die Methode erstellt wurde, können die Ergebnisse der Messungen in das Programm eingefügt werden. In dem sogenannten Batch werden alle Dateien aufgelistet und mit den passenden Chromatogrammen angezeigt. Das System kann automatisch alle eingefügten Chromatogramme integrieren und berechnet so die Peakfläche, woraus sich dann die Kalibriergerade ergibt. Nicht nur die Kalibriergerade erstellt das System, es errechnet auch die

tatsächliche Konzentration der Probe und gibt die Retentionszeiten an. Für genauere Erklärungen kann im Handbuch der Masshunter Workstation Software nachgeschlagen werden.

Valoo:

Mit der Software Valoo kann eine Kalibriergerade aufgestellt und ausgewertet werden. Damit das Programm die Kalibriergerade aufstellen kann, müssen die Probenergebnisse darin eingetragen werden. Hierfür müssen die Peakflächen mit der ChemStation ermittelt werden. Diese können dann mit der dazugehörigen Konzentration in eine Tabelle in das Programm eingefügt werden. Damit die Software weiß, was alles ermittelt oder errechnet werden muss, werden in dem Verfahren die gewünschten Parameter angekreuzt. Das Verfahren ist in Abbildung 9 auf der nächsten Seite, zu erkennen.

The screenshot displays the Valoo software interface with three main panels:

- Kalibrierfunktionen:** Includes radio buttons for 'Lineare Kalibrierfunktion' (selected), 'Kalibrierfunktion 2. Grades', 'Gewichtete lin. Kalibrierfunktion (1/s^2)', and 'Sättigungsfunktion'. Below are options for 'x - Log Transformation', 'y - Log Transformation', and 'xy - Log Transformation'. A section for 'Lineare/gewicht. Kalibrierung (1/x^n)' includes a 'Wichtungsexponent' dropdown set to '0' and a 'VB der Kalibrierfunktion' checkbox. A 'Signifikanzniveau' section has radio buttons for 5.0% (selected), 1.0%, and 0.1%.
- Validierungsparameter:** Features checkboxes for 'Linearitätstest', 'Ausreißertests', and 'Varianzenhomogenitätstest' (all checked). Each has a 'Signifikanzniveau' section with radio buttons for 5.0% (selected), 1.0%, and 0.1%. There is also a 'Prüfwert (Xp)' checkbox and an 'Analysenrechnung' section with a checkbox for 'Analysenrechnung durchführen'.
- Nachweis- und Bestimmungsgrenzen:** Includes checkboxes for 'DIN 32645' (checked) and 'DIN 55350'. For each, there is an 'Anzahl der Messungen an der Analysenprobe' (1 for 32645, 3 for 55350) and a 'Signifikanzniveau' section. The 32645 section also has a 'Relative Ergebnisunsicherheit' section with radio buttons for 20%, 25%, 33% (selected), and 50%. A 'Validierung gemäß Entscheidung 2002/657/EG' section has checkboxes for 'Berechnung nach Entscheidung 2002/657/EG' and radio buttons for 'Nicht zugelassene/verbotene Substanz ohne Grenzwert' and 'Zugelassene Substanz mit Grenzwert' (selected).

Abbildung 9: Darstellung der angewählten Parameter in Valoo, für die Erstellung einer Kalibriergeraden

Für die Auswertung mit Valoo werden die Peak Flächen der ermittelten Graphen und die dazugehörige Konzentration in eine Tabelle in das Programm eingetragen. Aus diesen Daten fertigt das Programm dann eine Kalibriergerade und einen sogenannten Report an. Für den Report müssen verschiedene Parameter in ein Verfahrensdokument eingetragen werden, sodass das Programm weiß worauf geachtet werden soll. Für den Report soll das Programm überprüfen, ob die Kalibrierfunktion linear ist, dabei beträgt das Signifikanzniveau 5 %. Das Signifikanzniveau legt fest, ab wann eine festgelegte Regel durch Abweichung von Proben vernachlässigt wird. Der Parameter

sagt demnach aus, dass wenn 5% der Probenergebnisse abweichen die Kalibrierfunktion nicht mehr linear ist. Außerdem wird noch ein Linearitätstest und ein Ausreißertest durchgeführt. Auch bei diesen beiden Tests liegt das Signifikanzniveau bei 5%. Der Varianzenhomogenitätstest ermittelt, mit einem Signifikanzniveau von 5%, ob die Proben gleicher Konzentration homogen sind, also ob sie eine zu große Streuung besitzen oder nicht. Für die Nachweis- und Bestimmungsgrenzenmittlung wird die DIN 32645 ausgewählt.

3.2 Versuchsplanung

Im folgenden Kapitel wird nicht nur der Versuchsaufbau und -ablauf beschrieben, sondern auch der Ablauf der Probennahme erklärt.

3.2.1 Versuchsaufbau

Im Folgenden werden die Vorversuche und die Hauptversuche erklärt.

Vorversuche:

Für die Vorversuche werden vier Exsikkatoren als luftdichte Behälter für die Aufbewahrung der Flaschen verwendet. Zunächst werden die Exsikkatoren mit bestimmten Mengen an reinem Toluol befüllt. Für die Versuchsreihe werden vier verschieden hohe Mengen an Toluol verwendet (siehe Tabelle 6). Dabei werden 9 PET-Flaschen à 500 ml stilles Mineralwasser in jeweils einen Exsikkator, mit definierter Toluol Menge, gestellt und über drei Tage bei Raumtemperatur gelagert. In einem Exsikkator laufen drei Kleinversuche parallel ab. Bei dem ersten Kleinversuch werden drei Flaschen mit dem Flaschenboden in das Toluol Bad gestellt. Bei dem Zweiten werden drei Flaschen mit dem Flaschendeckel im Toluol gelagert. Die drei letzten Flaschen werden in dem Luftraum des Exsikkators gelagert. Dafür wird eine durchlöcherter Keramikplatte auf die sechs anderen Flaschen gelegt, worauf die drei Flaschen des dritten Kleinversuches gelagert werden, sodass diese nur dem Gasraum ausgesetzt sind. Damit die stehenden Flaschen nicht umfallen werden sie mit Gewebeklebeband befestigt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 in einem Foto zu erkennen. Auf diesem Foto ist außerdem zu erkennen, dass der Exsikkator mit einem Thermometeradapter versehen ist, wodurch die Gasphase entnommen und anschließend analysiert werden kann. Somit kann die Gasprobenahme ohne Unterbrechung der Lagerung durch Öffnung des Exsikkators erfolgen. Die Gasphase soll direkt nach dem Ansetzen der Versuche, nach dem ersten und nach dem dritten Lagerungstag gemessen werden.

Tabelle 6: Tabellarische Darstellung der verschiedenen Versuche mit Probenanzahl und der Toluol Mengen

Konzentration des Toluols (in ml)	Versuch Flaschendeckel (in Flaschen)	Versuch Flaschenboden (in Flaschen)	Versuch Gasphase (in Flaschen)
10	3	3	3
50	3	3	3
100	3	3	3
650	3	3	3
= 810	= 12	= 12	= 12



Abbildung 10: Versuchsaufbau der drei Versuche in einem Exsikkator (Foto: Iker, 2019)

Hauptversuche:

Mit den Ergebnissen von den Vorversuchen wurden dann weitere Versuche durchgeführt. Für die Hauptversuche werden vier Exsikkatoren mit verschiedenen Mengen an reinem Toluol verwendet. Allerdings werden dabei nur drei Flaschen à 500 ml stilles Mineralwasser in den Exsikkatoren gelagert. Diese Flaschen haben keinen direkten Kontakt mit dem Toluol, dementsprechend werden diese nur im Gasraum gelagert. Für diesen Versuch wird eine Keramikplatte in den Exsikkator gelegt, worauf die Flaschen platziert werden. Die Proben werden nach drei Tagen Lagerung analysiert.

Tabelle 7: Tabellarische Darstellung der verwendeten Flaschen und Menge Toluol im Hauptversuch

Konzentration des Toluols (in ml)	Anzahl der Flaschen
0,1	3
0,5	3
1	3
5	3
= 6,6	= 12

3.2.2 Ablauf der Probennahme

Für die Probennahmen der Nullproben wird 5 ml Probenwasser mittels Eppendorf Pipetten den Flaschen entnommen und in Headspace-Vials überführt. Diese werden anschließend mit einem Drehverschluss mit Septum verschlossen. Außerdem wurden Nullproben zur Messung mit dem internen Standard versehen. Dafür werden 4,5 ml Wasserprobe mit 0,5 ml von 10 ppb Toluol-D3 zusammen in ein Headspace-Vial überführt. Es werden 10 ppb Toluol-D3 verwendet, sodass diese mit der Wasserprobe auf 1 ppb herunterverdünnt wird.

Für die Probennahme nach drei Tagen Lagerung im Toluol Bad, werden diese dem Exsikkator entnommen und unter einem Abzug einmal geschüttelt und geöffnet. Hierbei wird mit dem internen Standard Toluol-D3 gearbeitet, sodass die Messergebnisse auch qualifiziert werden können. Dies wird mittels der Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt. Es wird eine bestimmte Konzentration des internen Standards angefertigt, welcher in einer bestimmten Menge der Probe zugegeben wird. Dafür werden 4,5 ml der Probe mit 0,5 ml des internen Standards in einem Headspace-Vial gefüllt. Die Konzentration des internen Standards wurde vorher mittels Kalibrierung ermittelt. Es wird aus reinem Toluol-D3 eine Verdünnung mit einer Konzentration von 1ppb hergestellt, welche dann als interner Standard verwendet wird. Die Verdünnungsreihe vom Toluol-D3 wird in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Verdünnungsreihe von Toluol-D3

	Stammlösung V1 (=10 ⁻⁴)	Verdünnung V2 (=10 ⁻⁸)
Toluol-D3 (98%)	117 µl	-
Entionisiertes Wasser	1 Liter	1 Liter
Stammlösung V1	-	100 µl

3.3 Methodenetablierung

In den folgenden Punkten werden die einzelnen Schritte für die Methodenetablierung genannt und erläutert. Nicht nur das Temperaturprogramm wird erklärt, sondern auch die Kalibrierung für die Versuche, sowie die verschiedenen Trennsäulen werden dargelegt.

3.3.1 Optimierung des Temperaturprogrammes

Bei den Temperaturprogrammen wird zwischen der Probenmethode und der Spülmethode unterschieden. Die Probenmethode wird für die Messung der Proben verwendet. Die Spülmethode, wird genutzt, um das System nach einer Probenmessung zu reinigen. Somit soll sichergestellt werden, dass nichts vom Analyten in dem System verblieben ist. Zunächst wird die Optimierung des Temperaturprogramm von der Probenmethode erklärt. Außerdem werden spätere Änderungen aufgeführt und erläutert.

Probenmethode:

Als erstes wird ein Temperaturprogramm für die Probenmessung erstellt. Dabei werden verschiedene Parameter berücksichtigt. Zum einen wird die Höchsttemperatur der verwendeten Trennsäule beachtet. Bei der verwendeten Säule FFAP, worauf im Schritt 3.3.3 genau eingegangen wird, liegt die maximale Temperatur bei 250 °C. Zum anderen wird die Siedetemperatur des zu messenden Analyten berücksichtigt. Dies ist einer der wichtigsten Parameter und liegt bei dem Analyten Toluol bei 110°C. In der Tabelle 9 wird das Temperaturprogramm aufgezeigt.

Tabelle 9: Temperaturprogramm von Säulenofen

Temperaturprogramm des Säulenofen	
Anfangstemperatur	50°C
Haltezeit	3 min
Nachlauftemperatur	50°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Zwischentemperatur	110°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Endtemperatur	150°C

Die Anfangstemperatur ist die Temperatur, welche am Anfang der Messung in dem System herrscht. Die Haltezeit von 3 Minuten wird verwendet, um die Retentionszeiten abzugleichen. Der Temperaturanstieg sollte ebenfalls nicht zu hoch sein, denn sonst kann der Stoff zu schnell durch die Säule eluieren. Die Zwischentemperatur entspricht der Siedetemperatur von Toluol. Die Endtemperatur ist nicht zu hoch gewählt, sodass die Trennsäule nicht so sehr beansprucht wird (z.B. Säulenbluten), und dadurch eine längere Lebensdauer aufweist. Doch nicht nur der Säulenofen

wird temperiert, sondern auch die gasdichte Spritze, welche die Probe in das System injiziert. Die Sprizentemperatur liegt zunächst bei 50°C. Der Agitator hat eine Temperatur von 50°C und läuft 4 Minuten. Bei dem Agitator wird das Headspace-Vial mit Probe vor der Injektion in kreisender Bewegung auf 50°C erwärmt, sodass die Probe auch in Gasphase übergeht. Die finale Probenmethode mit allen Parametern befindet sich im Anhang 9.

Da in den folgenden Messungen mit dem oben genannten Temperaturprogramm immer wieder fehlerhafte Ergebnisse herauskamen, wurde versucht das Temperaturprogramm zu verändern. Die fehlerhaften Ergebnisse zeigten sich in Form von einem unerwünschten Peak, welcher direkt hinter dem Analyten-Peak zusehen war. Für diesen Versuch wurden Proben mit definierter Konzentration von 1ppb von Toluol-D3 hergestellt und gemessen. Dabei wurde das Temperaturprogramm wie in der Tabelle 10 aufgelistet, verändert.

Tabelle 10: Geändertes Temperaturprogramm der Probenmethode

Temperaturprogramm des Säulenofen	
Anfangstemperatur	50°C
Haltezeit	3 min
Nachlauftemperatur	50°C
Temperaturanstieg	15°C / min
Zwischentemperatur	110°C
Temperaturanstieg	40°C / min
Endtemperatur	150°C

Hierbei wurde nur der erste Temperaturanstieg von 30°C / min auf 15°C / min, runtergesetzt, so dass das System nicht so schnell hochheizt. Die genauer Methode mit allen Parametern befindet sich zum Nachschlagen im Anhang 9.3. Allerdings wurden die Probleme von einem zusätzlichen unerwünschten Peak in dem Chromatogramm durch diese Änderung nicht behoben. Es wurden weitere Temperaturänderungen durchgeführt. Bei der nächsten Messung wurde der erste Temperaturanstieg von 15°C / min auf 10°C / min verringert. Außerdem wurde die Haltezeit der Anfangstemperatur von 3 Minuten auf eine Minute heruntergesetzt. Da die Vermutung im Raum stand, dass die Fehler auch von der Spritze kommen könnten, wurde die Sprizentemperatur von 50°C auf 80°C hochgesetzt.

Spülmethode:

Die Spülmethode wird auch Flushmethode genannt. Dabei wird das System mit Stickstoff über eine bestimmte Zeit gespült, sodass sichergestellt werden kann, dass keine Rückstände in der Säule verbleibt und somit die nachfolgenden Messungen nicht negativ beeinflusst werden. Die genauen Temperaturen werden in Tabelle 11 aufgeführt. Aber nicht nur die Temperatur ist für die Spülmethode von Bedeutung, sondern auch die Flushtime, sie gibt die Zeit an, wie lange die Spritze mit Stickstoff gespült wird. Bei dieser Methode wird die Spritze 360 Sekunden gespült. Außerdem hat die Spritze eine Temperatur von 60°C.

Tabelle 11: Erste Temperaturen der Flushmethode

Temperaturprogramm des Säulenofen	
Anfangstemperatur	60°C
Haltezeit	0 min
Nachlauftemperatur	60°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Zwischentemperatur	110°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Endtemperatur	200°C

Die Methode des Spülen wurde vor den Messungen der Vor- und Hauptversuche nochmal verändert. Dafür wurde die Methode so geändert, dass diese ähnlich der Probenmethode ist. Es soll mit dieser Änderung besser zu erkennen sein, ob sich noch Spuren von Toluol, von vorherigen Messungen im System befinden. In der Tabelle 12 können die Angaben der geänderten Flushmethode betrachtet werden. Es wurden die Anfangstemperatur und die Nachlauftemperatur von 60°C auf 50°C geändert. Außerdem ist die Endtemperatur nicht mehr bei 200°C, sondern nur noch auf 150°C. Die Sprizentemperatur wurde von 60°C auf 80°C erhöht und die Flushtime wurde auf 600 Sekunden festgelegt. Die ausgewählte Flushmethode mit allen Parametern ist im Anhang 9.2 einzusehen.

Tabelle 12: Änderung des Temperaturprogrammes der Flushmethode

Temperaturprogramm des Säulenofen	
Anfangstemperatur	50°C
Haltezeit	3 min
Nachlauftemperatur	50°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Zwischentemperatur	110°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Endtemperatur	150°C

3.3.2 Herstellung der Kalibriergeraden

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie die Kalibriergeraden zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze und für die Quantifizierung der Proben, aufgestellt werden. Hierbei werden zwei verschiedene Kalibrierreihen genannt. Zum einen wurde eine Kalibrierung von einer Verdünnungsreihe aus einem Toluol-Wassergemisch hergestellt, und zum anderen wurde eine Kalibrierreihe von einer Verdünnungsreihe aus einem Toluol-D3- und Toluol-Gemisch gemessen.

Kalibrierreihe Toluol-Wasser:

Die Kalibrierung wird zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze von Toluol durchgeführt. Dabei ist die Bestimmungsgrenze, die kleinste Konzentration von einem Analyten, welche quantitativ mit einer definierten Präzision bestimmt werden kann. Nur oberhalb der festgelegten Bestimmungsgrenze werden Analyseergebnisse quantitativ angegeben.

Für die Kalibrierreihe wird das reine Toluol mit entionisiertem Wasser mit verschiedenen Verdünnungsstufen hergestellt. Diese werden dann mit aufsteigender Reihenfolge in Dreifachbestimmung mittels des Gaschromatographen gemessen. Für die Messungen wird die finale Probenmethode (siehe Anhang 9) verwendet. Außerdem wird nach jeder Dreifachbestimmung, also nach jeder Konzentration, ein Spülvorgang durchgeführt. Die Konzentration der Verdünnungsreihe sind von 0,1 ppb – 2 ppb. Für Verdünnungsreihe wird zunächst eine Stammlösung angesetzt. Dafür wird 115 µl reines Toluol mit einer Eppendorf-Pipette in eine 1 Liter Glasflasche pipettiert. Diese wird dann mit entionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt und für 2-3 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, sodass sich Toluol und Wasser optimal vermischen können. Für nachfolgende Verdünnungen wird die Stammlösung weiter mit entionisiertem Wasser herunter verdünnt. Die nächsten Verdünnungsstufen werden in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Angaben zu Herstellung für Verdünnung von Toluol und entionisiertes Wasser

	für V2 (=10 ⁻⁸)	für V3 (= 10 ⁻¹⁰)	1 ppb (= 10 ⁻⁹)	2 ppb
Stammlösung V1	100 µl	-	-	-
V2	-	1 ml	10 ml	20 ml
entionisiertes Wasser	1 l	99 ml	90 ml	80 ml

Für die Verdünnung V2 wird aus der Stammlösung V1, 100 µl mit 1 Liter entionisiertes Wasser in eine Glasflasche gegeben. Diese wird wieder für 2 bis 3 Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Für die Verdünnungsstufe V3 wird, wie in Tabelle 13 aufgeführt, 99 ml in ein 100 ml Erlenmeyerkolben überführt. Anschließend wird aus der Verdünnung V2, 1 ml beigelegt. Mit V3 werden

nun die Konzentration 1 ppb und 2 ppb von Toluol hergestellt. Aus diesen Verdünnungen werden die weiteren Endkonzentrationen für die Messungen hergestellt. Die folgenden Verdünnungsstufen sind in der Tabelle 14 festgehalten.

Tabelle 14: Angaben zur Herstellung der weiteren Endkonzentrationen

	0,1 ppb	0,25 ppb	0,5 ppb	0,75 ppb	1 ppb	1,25 ppb	1,5 ppb	1,75 ppb	2 ppb
1ppb	0,5 ml	1,25 ml	2,5 ml	3,75 ml	5 ml	-	-	-	-
2ppb	-	-	-	-	-	3,125 ml	3,75 ml	4,375 ml	5 ml
entionisiertes Wasser	4,5 ml	3,75 ml	2,5 ml	1,25 ml	-	1,875 ml	1,25 ml	0,625 ml	-

Diese oben aufgeführten Verdünnungen stellen die Grundlage für die Kalibrierung von Toluol dar. Die hergestellten Verdünnungsstufen werden dreimal mit jeweils 5 ml in Headspace-Vials gefüllt und luftdicht verschlossen. Danach erfolgt die Messung, wofür eine sogenannte Sequenz an dem Computersystem des Gaschromatographen geschrieben wird. Durch die Sequenz läuft das Messgerät automatisch und misst die gesamten Proben hintereinander. Für die Auswertung der Messergebnisse werden die Programme ChemStation, Masshunter und Valoo verwendet.

Kalibrierreihe Toluol-D3-Toluol:

Diese Kalibrierung wird zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze verwendet. Aus den Ergebnissen der Kalibrierreihe wird eine Kalibriergerade aufgestellt. Diese wird nachfolgend zur Quantifizierung der Versuchsergebnisse verwendet.

Für diese Kalibrierreihe wird nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse gearbeitet. Wie schon im Punkt 2.4.1 erklärt, wird dem zu analysierenden Stoff, ein interner Standard mit bekannten Isotopen zugegeben. Für diese Methode wird der interne Standard mit einer definierten Konzentration zu dem Analyten zugegeben. Als interne Standard wird das Toluol-D3 verwendet. Mit der Bestimmungsgrenze der Kalibrierung von Toluol-Wasser wird die Konzentration von Toluol-D3 ermittelt. Es ist zu beachten, dass nicht direkt die errechnete Bestimmungsgrenze genommen wird. Die Konzentration des internen Standards sollte immer zwei- bis dreimal so hoch wie die Bestimmungsgrenze sein. Auf den folgenden Seite (30,31) werden die einzelnen Schritte der Verdünnungsstufen tabellarisch aufgeführt.

Zunächst werden Verdünnungsstufen des internen Standards hergestellt. Um die Verdünnungsstufen leichter zu erläutern, sind diese in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 15: Angaben zur Herstellung der Stammlösung und der weiteren Verdünnungen von Toluol-D3

		Stammlösung V1 (= 10 ⁻⁴)	
Toluol-D3	117 µl		
entionisiertes Wasser	1 l		
		für V2 (=10 ⁻⁸)	2 ppb
Stammlösung V1	100 µl	-	
V2	-		20 ml
entionisiertes Wasser	1 l		80 ml

Bevor mit diesen Verdünnungsstufen des Toluol-D3 weitergearbeitet wurde, wurden die Verdünnungsstufen von Toluol hergestellt. Dafür wird genau wie bei dem Toluol-D3 gearbeitet. In der folgenden Tabelle werden die verwendeten Mengen dargestellt.

Tabelle 16: Angaben zur Herstellung von der Stammlösung und weiteren Verdünnungsstufen von Toluol

		Stammlösung V1 (= 10 ⁻⁴)	
Toluol	117 µl		
entionisiertes Wasser	1 l		
		für V2 (=10 ⁻⁸)	4 ppb
Stammlösung V1	100 µl	-	
V2	-		40 ml
entionisiertes Wasser	1 l		60 ml

Für die nächsten Schritte und somit für die Endkonzentrationen der Verdünnungsreihe werden nur noch die Konzentration 2 ppb Toluol-D3 und die 4 ppb Toluol verwendet. In dem nächsten Schritt wird ein V3, als Verdünnungsstufe 3 hergestellt. Dafür werden 50 ml von 2 ppb Toluol-D3 und 50 ml von 4 ppb Toluol verwendet, sodass eine Verdünnung mit den Konzentrationen von 1 ppb Toluol-D3 und 2 ppb Toluol entsteht. Außerdem wird parallel 1ppb Toluol-D3 hergestellt, womit anschließend die nächsten Verdünnungen angesetzt werden. Bei diesem Schritt tritt das Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse auf. Denn es wird nicht mehr wie üblich mit entionisiertem Wasser herunter verdünnt, sondern nur noch mit dem internen Standard, welcher 1 ppb Toluol-D3 ist. Dieser Schritt wird im Folgenden nochmals tabellarisch gezeigt.

Tabelle 17: Angaben zur Herstellung von der höchsten Endkonzentration und dem internen Standard

	V3 (1ppb Toluol-D3 und 2ppb Toluol)	1 ppb Toluol-D3
Toluol-D3 (2 ppb)	50 ml	50 ml
Toluol (4 ppb)	50 ml	-
entionisiertes Wasser	-	50 ml

Als letztes wird die Verdünnungsreihe der Endkonzentrationen, welche dann gemessen werden, hergestellt. Dafür wird 1 ppb Toluol-D3 in unterschiedlicher Menge zu den Mengen Toluol pipetiert, sodass am Ende in jedem Headspace-Vial 5 ml mit einer errechneten Konzentration von Toluol und mit dem internen Standard ist. Die Verdünnungsreihe für die Kalibriergeraden ist in Tabelle 18 aufgezeigt.

Tabelle 18: Verdünnungsreihe von Toluol mit dem internen Standard Toluol-D3

	0,1 ppb Toluol	0,25 ppb Toluol	0,5 ppb Toluol	0,75 ppb Toluol	1,0 ppb Toluol	1,25 ppb Toluol	1,5 ppb Toluol	1,75 ppb Toluol	2 ppb Toluol
V3	-	-	-	-	50 ml	3,125 ml	3,75 ml	4,375 ml	5 ml
1 ppb Toluol-D3	4,5 ml	1,25 ml	2,5 ml	3,75 ml	50 ml	1,825 ml	1,25 ml	0,625 ml	-
1 ppb Toluol	0,5 ml	3,75 ml	2,5 ml	1,25 ml	-	-	-	-	-

Für die Konzentrationen von 1,25 ppb bis 2 ppb wird die Verdünnungsstufe V3 und der interne Standard verwendet. Für die Verdünnungen von 1 ppb bis 0,1 ppb, wird zunächst eine größere Menge an 1ppb Toluol angesetzt, sodass damit weiter herunterverdünnt werden kann. Die oben genannten Verdünnungsstufen beziehungsweise Konzentrationen werden jeweils dreimal à 5 ml in Headspace-Vials gefüllt und luftdicht verschlossen. Anschließend werden diese in aufsteigender Reihenfolge, mit dazwischen geschalteten Spülvorgängen, gemessen. Die Messergebnisse werden mit den Programmen Valoo und Masshunter ausgewertet.

3.3.3 Ermittlung des Gasraumes in den Exsikkatoren

Um die Gasphase der Exsikkatoren zu analysieren wurden diese mit einem Thermometeradapter mit Septum versehen, sodass die Exsikkatoren für die Probenentnahme nicht geöffnet werden müssen. Die Gasphase wird nach dem ersten Tag der Lagerung ermittelt. Für die Entnahme der Probe wird manuell mit einer Einmalspritze 20 ml aus der Gasphase des Exsikkators durch ein Septum, rausgezogen. Als nächstes wird die gasdichte Spritze, welche sonst in der GC-MS verbaut ist, mit dem gesamten 20 ml Probengas gespült. Die Probe wird dabei über den Spüleinfluss der gasdichten Spritze injiziert. Vor dem Injizieren in das GC-MS-System wird die gasdichte Spritze auf das gewünschte Injektionsvolumen von 0,25 ml heruntergedrückt. Für die Messung wird die Probe manuell in das System (Probenmethode) injiziert. Es wurden dabei nur die Injektionsparameter auf manuell eingestellt.

Da nach der ersten Messung ein sehr hohes Ergebnis erzielt wurde, wurden ein paar Parameter verändert, sodass nicht so hohe Signale entstehen. Diese Parameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 19: Veränderte Parameter bei der Gasphasenmessung

Exsikkator Volumen (ml)	Exsikkatoren	Toluolmenge in den Exsikkatoren (ml)	Injektionsvolumen (ml)	Split
26857	Exsikkator 1	10	1	20:1
	Exsikkator 2	50	0,25	20:1
	Exsikkator 3	100	0,25	100:1
	Exsikkator 4	650	0,25	500:1

Nach der Messung des ersten Exsikkators wurde eine zu hohe Signalhöhe für den Gaschromatographen festgestellt, daher wurde bei der nächsten Messung das Injektionsvolumen und der Split verändert. Da auch nach der Messung des zweiten Exsikkators die Werte noch deutlich zu hoch waren, wurde der Split erneut hochgesetzt, sodass weniger Menge in die Trennsäule gelangt. Auch diese Ergebnisse zeigten einen zu hohen Wert, daher wurde der Split auf 500:1 hochgesetzt.

3.3.3.1 Simulation mit Headspace-Vial

Um zu ermitteln, ab wann das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gasphase in den Exsikkatoren einsetzt wird ein Kleinversuch mit den Headspace-Vial durchgeführt. Dafür wird das Volumen der Exsikkatoren berechnet und mit den Volumen des Headspace-Vials gleichgesetzt. Dadurch können die Mengen an Toluol, welche in den Exsikkatoren gefüllt werden, auf die Head-

space-Vials heruntergerechnet werden, sodass sich darin der gleiche Anteil befindet. Um das Volumen der Exsikkatoren mit denen des Headspace-Vials gleichzusetzen, wird zunächst der Mittelwert aller verwendeten Exsikkatoren berechnet. Außerdem wird noch das Volumen der Flaschen berechnet, damit diese von dem Exsikkator abgezogen werden können. Sind alle Volumina berechnet, so werden die Mengen Toluol auf die Headspace-Vials heruntergerechnet.

Für die Berechnung des Volumens der Exsikkatoren werden folgende Formeln verwendet:

- Volumen Zylinder: $V_Z = \pi * r^2 * h$
- Volumen Halbkugel: $V_{HK} = \frac{2}{3} * \pi * r^3$
- Gesamtvolumen: $V_{GesExsi} = V_Z + V_{HK}$
- Mittelwert aller Volumina: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
- Gesamtvolumen ohne Flaschen: $V_{GoF} = V_{xExsi} - V_{GesFl}$

Für die Berechnung der Flaschen werden folgenden Formeln verwendet:

- Volumen Zylinder: $V_Z = \pi * r^2 * h$
- Gesamtvolumen: $V_{GesFl} = V_{Fl} * 9 \text{ Flaschen}$

Für das Gleichsetzen des Exsikkatormittelwertes und der Headspace-Vial wird ermittelt wie oft ein Headspace-Vial in einen Exsikkator reinpasst. Dieser Wert wird dann durch die Mengen Toluol welche im Exsikkator gefüllt wurden geteilt. Diese Rechnung wird in den Ergebnissen gezeigt.

Die Simulation erfolgt, indem die Headspace-Vials mit den errechneten Mengen Toluol befüllt werden und über mehrere Stunden unter Raumtemperatur gelagert werden. Für jede Füllmenge der vier Exsikkatoren, werden jeweils zwei Headspace-Vials hergestellt, sodass immer ein Vial nach 1, 2, 4, 8, 24 Stunden gemessen werden kann. Der Lagerort ist identisch mit den Exsikkatoren. Die Headspace-Vials werden dann mittels etwas veränderter Probenmethode analysiert. Die veränderten Parameter werden in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 20: Änderung mancher Parameter der Probenmethode

Parameterbezeichnung	Vorher	Änderung
Injektionsvolumen	1 ml	0,25 ml
Split	20:1	500:1
Agitator	An auf 50°C	Aus

3.3.4 Trennsäulenvergleich

Bei dem Trennsäulenvergleich werden zwei Trennsäulen verglichen. Dabei wird einmal die DB-WAX und die FFAP genauer betrachtet. Beide Trennsäulen sind sogenannte Kapillarsäulen. Kapillarsäulen sind lange, sehr dünne Säulen, welche im Inneren mit der stationären Phase beschichtet ist. Diese Art der Säulen besteht meist aus Quarzglas, welches mit einer dünnen Polyamid-schicht ummantelt ist. Dies macht die Säulen flexibler und weniger porös.

Für den Vergleich werden zunächst die Eigenschaften und Eckdaten aufgenommen und verglichen.

3.3.4.1 Trennsäule DB-WAX

Die stationäre Phase besteht aus Polyethylenglykol (PEG), dies ist eine flüssig-hochviskose Substanz, welche als Film im Säuleninneren verteilt ist. Die Säule besitzt eine hohe Polarität und durch seine minimale Temperatur verbessert diese die Auflösung der Analyten mit niedrigem Siedepunkt. Die Trennsäule findet ideale Anwendung bei Lebensmittel-, Duft- und Aromaanalysen. In der Säulenleistungsübersicht befinden sich Informationen zu den Testbedingungen mit der Testmischung und dem dazu gehörigem Chromatogramm. In der Leistungszusammenfassung, welche bei jeder Trennsäule mitgeliefert wird, werden die Testbedingungen, sowie die Testmischungen mit resultierenden Chromatogrammen. In dieser Zusammenfassung werden verschiedene Stoffe, welche mit dieser Säule gemessen werden können, aufgelistet. Dazu zählen Ethylenglykol, Anilin, Methyl-dodecanoate und Nonadecan.

Tabelle 21: Kenndaten der Trennsäule DB-WAX

Bezeichnung	DB-WAX
Hersteller	Agilent Technologies
Artikelnummer	122 – 7032E
Seriennummer	UST311943H
Säulenlänge	30m
Säulendurchmesser	0,250 mm
Filmdicke	0,25 µm
Minimale Temperatur	20°C
Maximale Temperatur	250°C (260°C)

3.3.4.2 Trennsäule FFAP

Die stationäre Phase besteht aus Nitroterephthalsäure-modifizierte Polyethylenglykolsäure (PEG). Die FFAP ist gebunden und vernetzt, außerdem ist diese Lösungsmittelabspülbar. Zum Spülen der Trennsäule sollte kein Wasser oder Methanol verwendet werden. Die Säule besitzt eine hohe Polarität und ist besonders für Analysen von flüchtigen Fettsäuren und Phenolen geeignet. In der Säulenleistungsübersicht befinden sich Informationen zu den Testbedingungen mit der Testmischung und dem dazu gehörigem Chromatogramm. Diese Leistungszusammenfassung umfasst Stoffe, die mit der Säule gemessen werden können, unter anderem sind das Tridecane, Tetrade-cane, Methyldecanoate und Naphthalene.

Bezeichnung	DB-FFAP
Hersteller	Agilent Technologies
Artikelnummer	1222-3232
Seriennummer	US8543543H
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser	0,250 mm
Filmdicke	0,25 µm
Minimale Temperatur	40°C
Maximale Temperatur	250°C

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Messungen und Schritte erklärt und analysiert.

4.1 Temperaturprogramm

Probenmethode:

Bei dem Temperaturprogramm erwies sich das anfangs gewählte Programm als am besten. Dabei wurde nur die Spritztemperatur von 60°C auf 80°C erhöht, mit dem Hintergrund, dass nicht so viel Toluol in der Spritze verbleibt. Die Agitortemperatur bleibt bei 50°C. Dieses Temperaturprogramm wurde gewählt, da dort die Trennung und die Aufzeichnung des Toluols am besten erfolgte. Es wurde bei dem Anfangstemperaturprogramm ein unerwünschter Peak direkt hinter dem Toluol Peak festgestellt. Daher wurde versucht das Temperaturprogramm zu optimieren. Durch die veränderten Temperaturen konnte keine Verbesserung des Störpeaks festgestellt werden. Es wurde das Anfangsprogramm für weitere Messungen festgelegt. In Tabelle 22 werden die finalen Temperaturen des Säulenofens aufgeführt. In der Abbildung 11 ist das Chromatogramm für den Versuch der Temperaturoptimierung zu erkennen. Es wurde dafür mit einer Probe von 1 ppb Toluol-D3 gemessen. Die Signalhöhe des Peaks liegt bei 16000. Neben den Toluol-D3 Peak ist anschließend ein kleinerer auslaufender Peak zu erkennen. Dieser wurde als Toluol identifiziert. Durch das Temperaturprogramm und durch mehrere Spülvorgänge wurde der Peak in darauffolgenden Messungen sehr klein. Nach einigen Messungen verschwand dieser ganz.

Tabelle 22: Ausgewähltes Temperaturprogramm vom Säulenofen

Temperaturprogramm des Säulenofen	
Anfangstemperatur	50°C
Haltezeit	3 min
Nachlauftemperatur	50°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Zwischentemperatur	110°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Endtemperatur	150°C

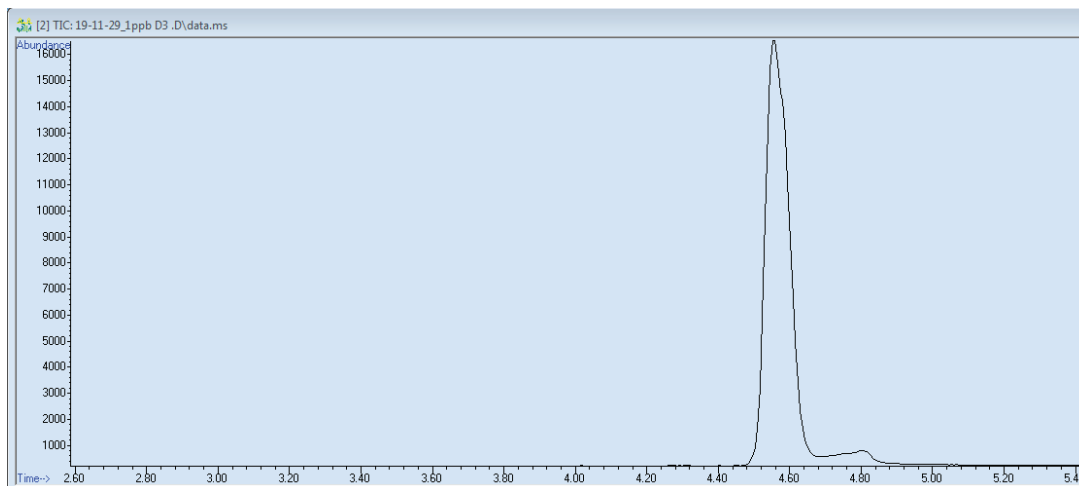


Abbildung 11: Chromatogramm mit Ergebnissen der Temperaturänderung

Spülmethode:

Tabelle 23: Ausgewähltes Temperaturprogramm von der Flushmethode

Temperaturprogramm des Säulenofen	
Anfangstemperatur	50°C
Haltezeit	3 min
Nachlauftemperatur	50°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Zwischentemperatur	110°C
Temperaturanstieg	30°C / min
Endtemperatur	150°C

In Tabelle 23 wird der ausgewählte Temperaturverlauf der Spülmethode aufgezeigt. Dabei sind die Temperaturen dieselben der Probenmethode. Die Temperaturen wurden gewählt, damit besser ermittelt werden konnte, wie viel Toluol in dem System verbleibt. Bei der ersten Methode wurde eine Flushtime von 360 Sekunden und eine Spritztemperatur von 60°C verwendet. Damit sicher gestellt werden konnte das kein Toluol in der Spritze verbleibt wurden diese beiden Parameter erhöht. Die Spritztemperatur wurde auf 80°C erhöht. Außerdem wird die Spritze in dieser Methode 600 Sekunden gespült. Durch die Ähnlichkeit zu der Probenmethode konnte festgestellt werden ob mehrfach gespült werden muss.

4.2 Auswertung der Kalibriergeraden

Kalibrierreihe Toluol-Wasser:

Um die Kalibriergerade vom Toluol-Wasser-Gemisch aufzustellen werden die Ergebnisse des Chromatogramms verwendet. Hauptsächlich werden die Peakflächen verwendet. Die Auswertung erfolgt über die Valoo Software, bei der die Bestimmungsgrenze errechnet wird. Außerdem werden die Peakflächen auf die dazu gehörigen Konzentrationen bezogen, sodass eine lineare Gerade entsteht.

Auswertung mit Valoo:

Für die Auswertung mit Valoo, werden die Peakflächen der ermittelten Graphen und die dazugehörige Konzentration in eine Tabelle in das Programm eingetragen. Aus diesen Daten fertigt das Programm dann eine Kalibriergerade und einen sogenannten Report an. Für den Report müssen verschiedene Parameter in ein Verfahrensdokument eingetragen werden. Das Verfahren mit den eingestellten Parametern für die Erstellung der Kalibrierung ist in Abbildung 9 (Punkt 3.1.4) dargestellt.

In der Tabelle 24 sind die benötigten Daten zur Erstellung der Kalibriergeraden zu sehen. Hierbei werden die Konzentrationen mit den entsprechenden Peakflächen aufgezeigt. Da von jeder Konzentration eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde, wurden jeweils drei Peakflächen bestimmt. Diese sind als Messsignal 1, 2 und 3 angegeben.

Tabelle 24: Daten zur Erstellung der Kalibriergerade mit Valoo

Konzentration	Messsignal 1	Messsignal 2	Messsignal 3
0,1	64530	62265	52582
0,25	95919	90884	85416
0,5	171262	165365	165848
0,75	260952	256935	250208
1	339810	340352	349079
1,25	409369	387404	376450

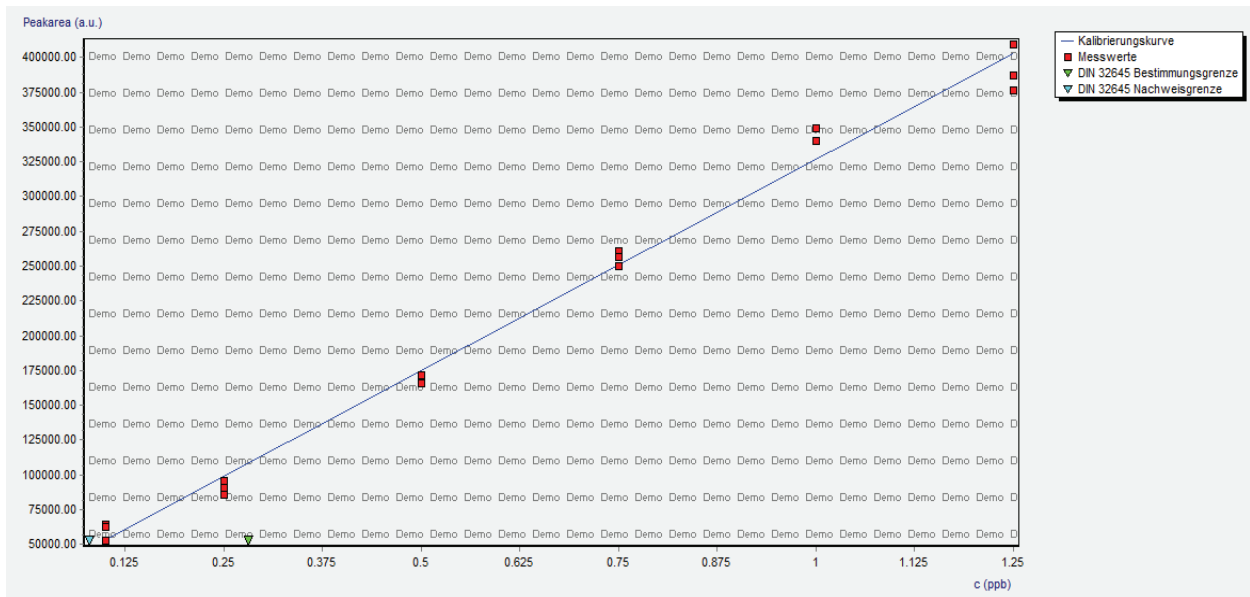


Abbildung 12: Kalibriergerade von Toluol-Wasser, erstellt mit Valoo

In der Abbildung 12 ist die Kalibriergerade der Verdünnungsreihe Toluol-Wasser zu erkennen. Hierbei steht auf der X-Achse die Konzentration in ppb und auf der Y-Achse die Peakfläche. Außerdem werden die einzelnen Messwerte in den roten Vierecken angegeben. Die Bestimmungsgrenze wird als grüner Pfeil angezeigt. Die Nachweisgrenze wird als blauer Pfeil angezeigt. Die blaue Linie ist die erstellte Kalibriergerade. Bei diesem Graphen ist zu erkennen, dass die Messpunkte nur bis zu einer Konzentration von 1,25 ppb gehen, obwohl die eigentliche Verdünnungsreihe bei der Kalibrierung bis 2 ppb aufgestellt werden sollte. Die Messung der Kalibrierung wurde gestartet und sollte automatisch durchgemessen werden. Nach der Messung der Konzentration von 0,75 ppb wurde die Messung abgebrochen, da die Kanüle der Spritze verbogen war. Die Messung der Konzentration von 1 ppb und 1,25 ppb wurden am darauffolgenden Tag nach dem Tausch der Kanüle weitergeführt. Die Proben der Konzentrationen 1,5 ppb, 1,75 ppb und 2 ppb konnten aber erst drei Tage später, aufgrund eines Wochenendes zu Ende gemessen werden. Daher wurden diese Werte aus der Kalibriergeraden herausgenommen

Der Report der Software zeigt, dass die Bestimmungsgrenze bei 0,2815 ppb und die Nachweisgrenze bei 0,0802 ppb liegt. Außerdem wurde mittels Varianzhomogenitätstest ermittelt, dass eine Homogenität innerhalb der Konzentrationen vorhanden ist. Laut der Residualanalyse ist die Kalibrierung nicht linear. Der gesamte Report befindet sich im Anhang 9.4.

Kalibrierreihe Toluol und Toluol-D3:

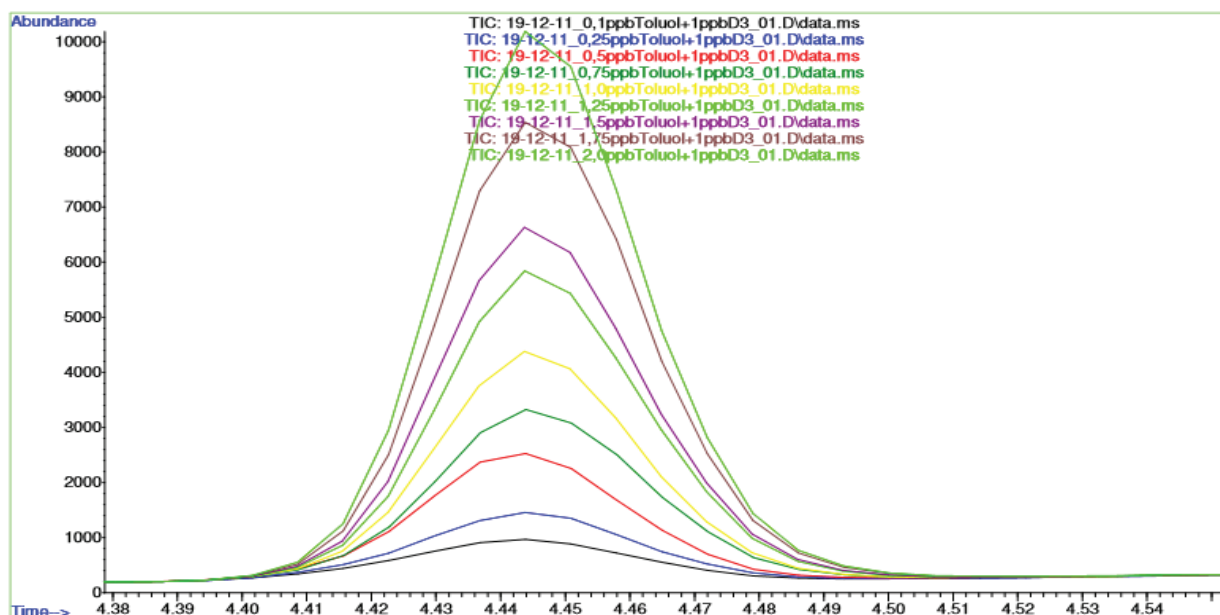


Abbildung 13: Overlay der Peaks der Kalibriergeraden Toluol+Toluol-D3, erste Messungen

In der Abbildung 13 sind die Chromatogramme der ersten Messung jeder Konzentration der Kalibrierung zu erkennen. Es ist deutlich zu sehen, dass mit steigender Konzentration auch die Signalhöhen der einzelnen Peaks ansteigen. Daher können diese Messungen als richtig angesehen werden. Die einzelnen Farben der Graphen stehen für eine Konzentration. Die Beschreibung dieser ist ebenfalls in der Abbildung zu erkennen. Die Overlays der Ergebnisse von der zweiten und dritten Messung können im Anhang 9.5 eingesehen werden.

Um die Kalibriergerade der Verdünnungsreihe Toluol und Toluol-D3 zu erstellen, wurde die Masshunter Workstation Software verwendet. Dafür wird in der Software eine Methode aufgestellt, in der alle wichtigen Parameter drin festgehalten sind. Es wird der interne Standard als Toluol-D3 mit einer konstanten Konzentration von 1 ppb festgelegt. Außerdem wird bei dem Analyten Toluol und dem internen Standard der Quantifier und der Qualifier ermittelt. Bei Toluol ist der Quantifier die m/z 91 und der Qualifier die m/z 92. Das System sucht hauptsächlich erstmal nach der m/z 91 und im Hintergrund nach der m/z 92. Bei dem Toluol-D3 ist der Quantifier die m/z 94 und der Qualifier die m/z 95. Weitere Parameter sind aus dem Anhang 9.6 zu entnehmen. Über die Methode wird ein Batch mit den Probenergebnissen angelegt. Dabei bekommt jede Konzentration ein Level zugeteilt. Die Ergebnisse der Verdünnungsreihe werden im Batch als Kalibrierung eingetragen, sodass die Software eine Kalibriergerade erstellen kann. Dafür werden alle Chromatogramme der Verdünnungsreihe von Toluol und Toluol-D3 analysiert. Das System integriert die Peaks aus

den Chromatogrammen automatisch und errechnet die dazugehörige Peakfläche. Aus diesen errechneten Peakflächen setzt sich die Kalibriergerade zusammen. Die Kalibriergerade wird in der folgenden Abbildung dargestellt.

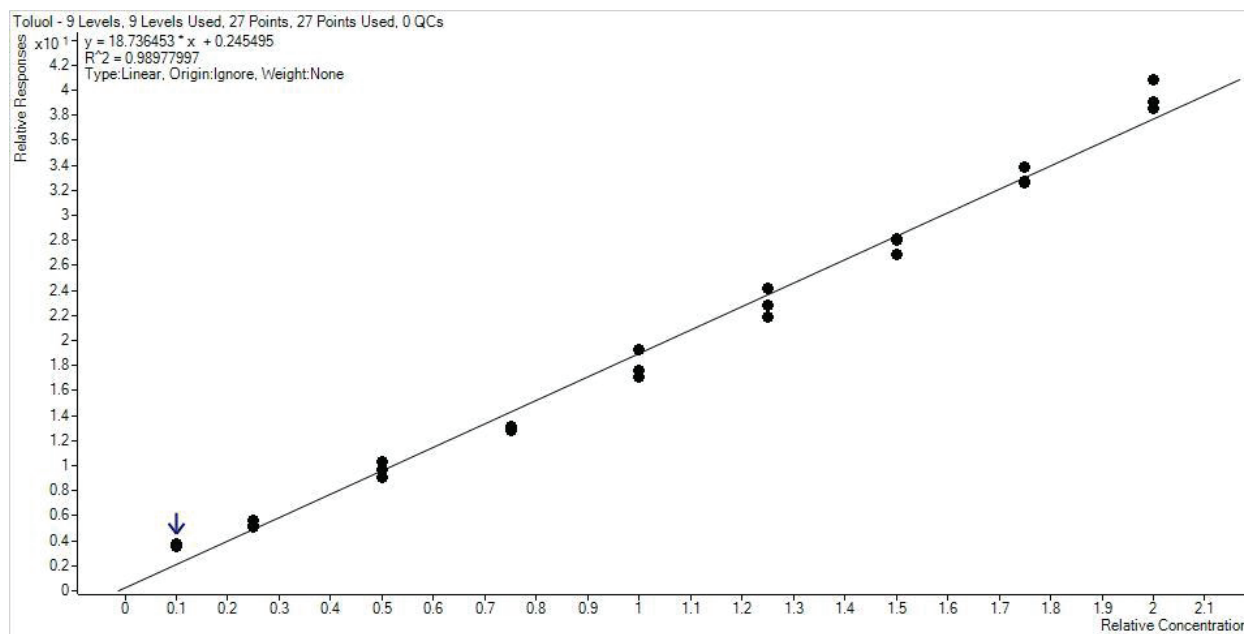


Abbildung 14: Kalibriergerade der Verdünnungsreihe Toluol mit Toluol-D3, Erstellt mit Masshunter

In dieser Abbildung zeigt die X-Achse die relative Konzentration und die Y-Achse die Verhältnisse der Peakflächen von Toluol und Toluol-D3. Die Kalibrierung hat insgesamt neun Level, also neun verschiedene Konzentrationen. Die Konzentrationen sind von 0,1 ppb bis 2 ppb. Jede Konzentration wurde dreifach gemessen. Der Graph enthält 27 Punkte und zeigt eine Linearität auf. Die Kalibrierfunktion lautet $y = 18.736453 * x + 0.245495$. Die Kalibrierung wurde erfolgreich durchgeführt und erzielt gute Ergebnisse. Diese Kalibrierung wird im weiteren Verlauf für die Quantifizierung der Ergebnisse der Vorversuch- und Hauptversuchsproben verwendet.

4.3 Gasraum in den Exsikkatoren

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Gasraummessung der Exsikkatoren aufgeführt und erläutert. Hierfür wird das Chromatogramm der Messergebnisse dargestellt und erklärt. Außerdem wird der gesamte Versuch beleuchtet und analysiert.

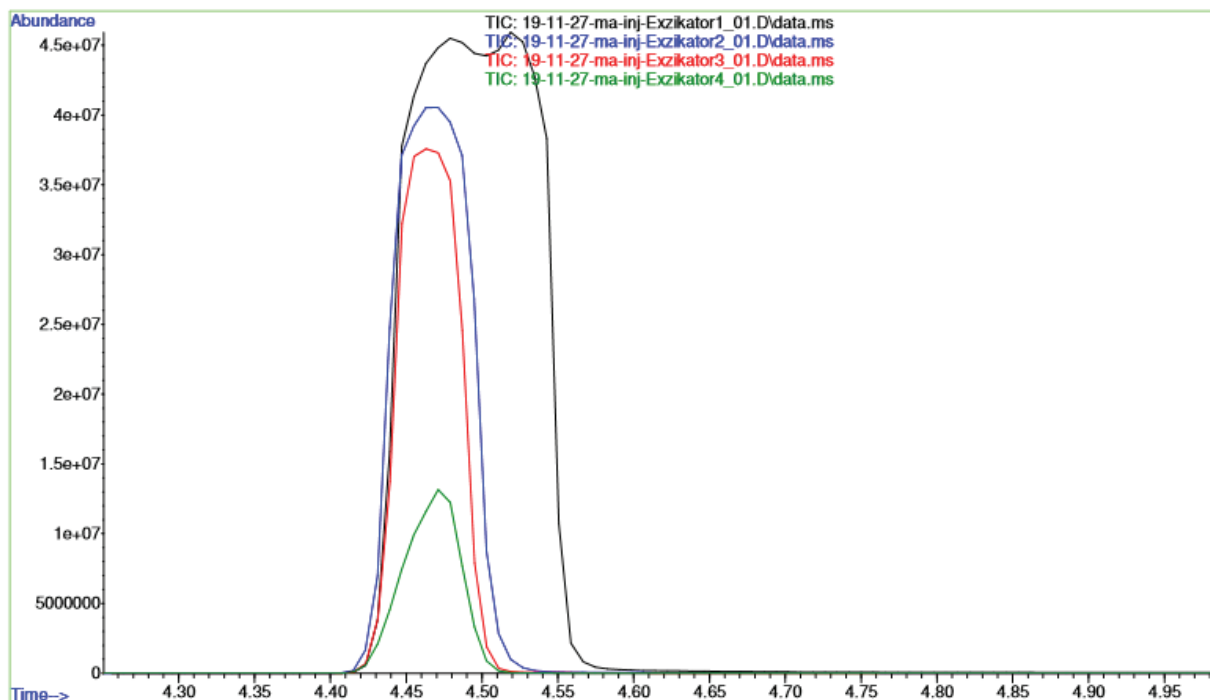


Abbildung 15: Overlay der Messergebnisse der Gasphase aus den Exsikkatoren, Gemessen nach einem Tag Lagerung

In der Abbildung 15 werden die Ergebnisse der Messung der Gasphase aus den Exsikkatoren nach einem Tag Lagerung der Vorversuche dargestellt. Das Chromatogramm hat auf der Y-Achse die Bezeichnung Häufigkeit, beziehungsweise Signalthöhe, diese gibt an wie oft dieser Analyt gemessen wurde, beziehungsweise wie oft die einzelnen Fragmente vom Detektor aufgezeichnet wurden. Auf der X-Achse steht die Zeit, genauer die Retentionszeit. Hierbei handelt es sich um die Zeit bei der, der Analyt detektiert wird. In dem abgebildeten Diagramm sind vier Graphen zusehen. Dabei handelt es sich um die vier Exsikkatoren, der Vorversuche, mit den verschiedenen Mengen an Toluol. Der grüne Graph weist die niedrigste Signalthöhe von $1,2 \times 10^7$ auf und ist der vierte Exsikkator mit einer Toluol-Menge von 650 ml. Der rote Graph, welcher mittig der Ergebnisse liegt, ist der dritte Exsikkator mit einer Füllmenge von 100 ml reines Toluol. Dieser Graph weist eine Höhe von $3,6 \times 10^7$. Eine Signalthöhe von 4×10^7 zeigt der blaue Graph. Dieses Ergebnis wird dem zweiten Exsikkator mit 50 ml Toluol. Der höchste Graph ist der von dem ersten Exsikkator mit der geringsten Menge an Toluol. In diesem Exsikkator wurden 10 ml gefüllt. Dieser weist eine Signalthöhe von $4,5 \times 10^7$ auf und ist breiter als die anderen Graphen. Da die Messwerte zu hoch waren,

wurde dieser Versuch nach dem ersten Tag der Messung abgebrochen und somit am dritten Tag nicht mehr gemessen. Außerdem wurde eine weitere Auswertung verworfen.

4.3.1 Ergebnisse der Simulation mit Headspace-Vial

Für die Simulation mit dem Headspace-Vial wurden zunächst, wie im Punkt 3.3.3.1 beschrieben, die Volumina der Exsikkatoren und der verwendeten Flaschen für ein Exsikkator berechnet. Dabei wurde wie folgt vorgegangen.

Für die Berechnung der Exsikkatoren wurden die folgenden Schritte durchgeführt. Zunächst wurden alle Volumina der Exsikkatoren einzeln berechnet, woraus nachher der Mittelwert gezogen wurde. Zur Veranschaulichung wird ein Beispiel, Exsikkator 1 berechnet.

- Exsikkator 1:
 - Volumen Zylinder: $V_Z = \pi * (16,5 \text{ cm})^2 * 27 \text{ cm} = \underline{23.093,06 \text{ cm}^3}$
 - Volumen Halbkugel: $V_{HK} = \frac{2}{3} * \pi * (16,5 \text{ cm})^3 = \underline{9.408,28 \text{ cm}^3}$
 - Gesamtvolumen:
 - $V_{\text{GesExsi}} = 23.093,06 \text{ cm}^3 + 9.408,28 \text{ cm}^3 = \underline{32.501,34 \text{ cm}^3} \approx \underline{32,501 \text{ l}}$

Für die weiteren Exsikkatoren wurden folgende Gesamtvolumina berechnet, dabei wurde genauso wie in dem Beispiel vorgegangen.

- Exsikkator 2: $V_{\text{GesExsi}} = \underline{26.153,76 \text{ cm}^3} \approx \underline{26,154 \text{ l}}$
- Exsikkator 3: $V_{\text{GesExsi}} = \underline{24.740,04 \text{ cm}^3} \approx \underline{24,740 \text{ l}}$
- Exsikkator 4: $V_{\text{GesExsi}} = \underline{24.033,18 \text{ cm}^3} \approx \underline{24,033 \text{ l}}$

Damit es für spätere Rechnungen leichter ist, wurden die Ergebnisse in Liter umgerechnet. Aus diesen Werten wurde dann der Mittelwert über die Formel des arithmetische Mittel gebildet.

- Mittelwert aller Volumina: $\bar{x} = \frac{32,501 \text{ l} + 26,154 \text{ l} + 24,740 \text{ l} + 24,033 \text{ l}}{4} = \underline{26,857 \text{ l}} \approx \underline{26,857 \text{ ml}}$

Der errechnete Mittelwert ist 26,857 Liter. Mit diesem Ergebnis wird nachfolgend weiter gerechnet. Zunächst werden die Volumen der Flaschen errechnet, welche dann von dem Mittelwert der Exsikkatoren abgezogen werden, sodass nur das Exsikkator-Volumen zum Vergleich mit den Headspace-Vials verwendet wird.

Für die Berechnung der Flaschen wurde zunächst das Volumen einer Flasche über die Formel des Volumens eines Zylinders berechnet. Anschließend wurde das Ergebnis mal der Flaschenanzahl, welche in einem Exsikkator ist, genommen, sodass ein Gesamtvolumen für die Flaschen errechnet wird.

- Volumen Zylinder: $V_Z = \pi * (3 \text{ cm})^2 * 23 \text{ cm} = \underline{650,31 \text{ cm}^3} \approx \underline{0,650 \text{ L}} \approx \underline{650 \text{ ml}}$
- Gesamtvolumen: $V_{\text{GesFl}} = 650 \text{ ml} * 9 \text{ Flaschen} = \underline{5850 \text{ ml}}$
- Gesamtvolumen abzüglich der Flaschen: $V_{\text{GoF}} = 26857 \text{ ml} - 5850 \text{ ml} = \underline{21007 \text{ ml}}$

Das Gesamtvolumen ohne Flaschen beträgt 21007 ml und wird nun mit einem Headspace-Vial gleichgesetzt. Das Headspace-Vial hat ein Volumen von 20 ml. Für das Gleichsetzen wird das Headspace-Vial durch das Gesamtvolumen des Exsikkators geteilt. Dabei wurde folgendes berechnet:

- 21.007 ml: 20 ml = 1.050,35 → Ein Headspace-Vial passt also 1.050, 35-mal in den Exsikkator rein. Mit dieser Zahl werden nun die einzelnen Toluol Mengen aus dem Exsikkator auf das Headspace-Vial bezogen.

Tabelle 25: Toluolmengen im Exsikkator und im Headspace-Vial

Toluolmenge in Exsikkatoren	Toluolmenge in Headspace-Vial
10 ml	0,0095 ml = 9,5 µl
50 ml	0,0476 ml = 47,6 µl
100 ml	0,0952 ml = 95,2 µl
650 ml	0,6188 ml = 618,8 µl

In die Headspace-Vials werden die in der Tabelle 25 genannten Mengenangaben pipettiert und gelagert. Dabei werden von jeder Menge 10 Vials hergestellt, da die Messungen in Doppelbestimmungen erfolgen. Außerdem werden die Vials nach unterschiedlich langer Standzeit gemessen. Die Messungen erfolgten am Zeitpunkt Null, also direkt nach der Herstellung der Proben. Danach wurden diese noch nach 1 Stunde, nach 2 Stunden, 8 Stunden und 24 Stunden gemessen. Hierbei sollte das Gleichgewicht in der Gasphase ermittelt werden. Also wann das Toluol in die Gasphase übergeht und wann diese das Gleichgewicht erreicht hat. Für die Ergebnisse der Messungen wurde ein Chromatogramm angefertigt. Allerdings ist vorab schon zu erwähnen, dass die Messungen der Proben, nach einer Stunde Standzeit, abgebrochen wurden. Denn die Werte der ersten Messung waren für das Messsystem deutlich zu hoch. Die Ergebnisse werden anhand der Abbildung 16 erklärt.

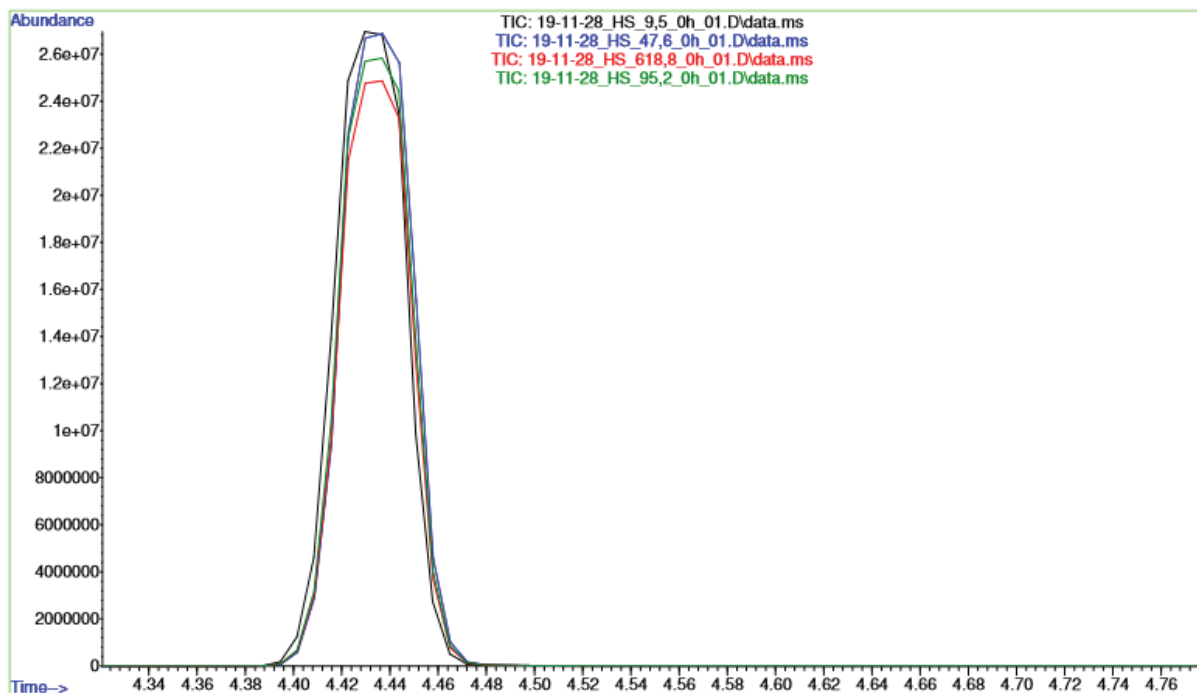


Abbildung 16: Overlay der Peaks von der Messung der Simulation der Gasphase nach 0h

In der Abbildung 16 ist der Overlay des Chromatogramms der Ergebnisse von der Messung der Gasphase in den Headspace-Vials zu erkennen. Hierbei wird nur die Messung am Zeitpunkt Null, also direkt nach der Herstellung der Proben betrachtet. Da diese Werte schon eine deutlich zu hohe Signalthöhe für das GC-MS-System haben wurde der Versuch direkt nach der Messung abgebrochen. In dem Chromatogramm sind die verschiedenen Toluol-Mengen mit verschiedenen farblichen Graphen dargestellt. Die Graphen liegen alle nahe beieinander und der höchste Graph also auch das höchste Signal hat die Toluol-Menge von 9,5 µl. Diese ist die niedrigste Menge und entspricht im Exsikkator 10 ml. Der rote und somit kleinste Graph ist die Menge von 618,8 µl. Diese Toluol-Menge ist die höchste, wodurch eigentlich angenommen werden kann, dass auch das Signal der Messung den größten Wert aufweist. Allerdings hat der rote Graph nur eine Signalthöhe von $2,4 \times 10^7$. Der Graph mit der Signalthöhe $2,5 \times 10^7$ wird in Grün angezeigt und steht für die Toluol-Menge von 95,2 µl. Dieser Graph liegt mittig der vier Messungen, allerdings wird durch die Toluol-Menge erwartet, dass dieser einen höheren Wert als das Ergebnis der Toluol-Menge von 47,6 µl. Dies ist aber nicht der Fall, denn das Ergebnis der Menge 47,6 µl zeigt eine Signalthöhe von $2,6 \times 10^7$ und liegt somit mit dem höchsten Graphen (schwarz) fast gleichauf.

4.4 Ergebnisse des Trennsäulenvergleich

In der Abbildung 17 ist ein Chromatogramm einer Messung mit der Trennsäule DB-WAX aufgezeigt. Es wurde eine Probe mit der Konzentration von 2 ppb Toluol-D3 für die Messung verwendet. Der Peak bei der Retentionszeit 2,20 min wird als Luft identifiziert. Bei der Retentionszeit 2,80 min zeigt das Chromatogramm den Peak des Toluols. Dieser Peak zeigt eine gaussförmige Kurve. Dieser Peak hat eine Signalhöhe von 400.000.

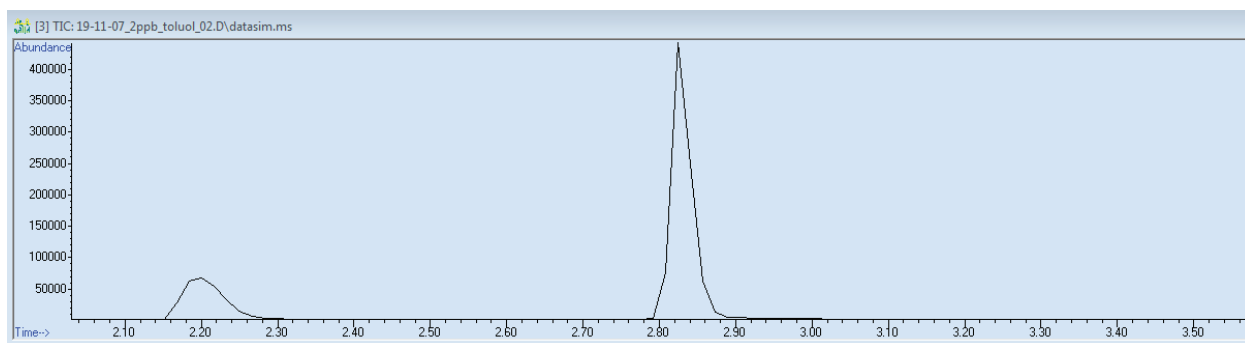


Abbildung 17: Chromatogramm einer Messung mit der Trennsäule DB-WAX

In der Abbildung 18 wird ein Chromatogramm einer Messung von 2 ppb Toluol-D3 mit der Trennsäule DB-FFAP dargestellt. Der erste Peak bei einer Retentionszeit von 2,20 min wurde als Luft identifiziert. Bei der Retentionszeit 4,40 min wird das Toluol gezeigt. Es ist zu erkennen, dass anhängend am Toluol-Peak noch einer weiterer kleinerer Peak hängt. Der Peak von Toluol hat eine Signalhöhe von 8000.

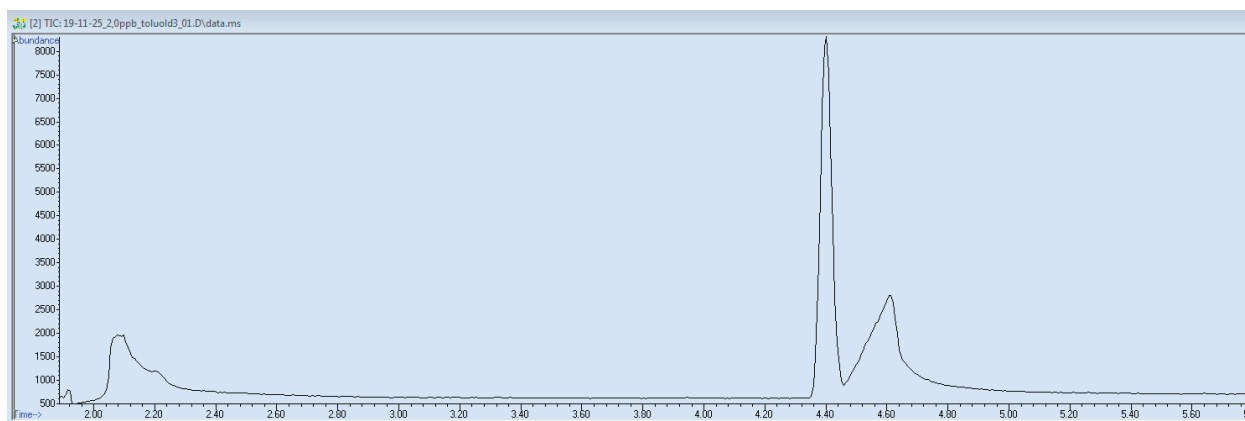


Abbildung 18: Chromatogramm einer Messung mit der Trennsäule DB-FFAP

Werden die beiden Chromatogramme verglichen, wird erkannt, dass der Peak des Toluols bei der Trennsäule DB-FFAP bei einer späteren Retentionszeit aufgezeichnet wird. Bei der DB-WAX besitzt der Toluol Peak allerdings kein anhängenden Peak, wie es bei der FFAP der Fall ist.

4.5 Ergebnisse der Versuche

Im Folgenden werden die durchgeführten Versuche ausgewertet. Dabei wird zunächst auf die gemessenen Nullproben eingegangen.

Die Nullproben sind Wasserproben, welche in keinerlei direkten Kontakt mit Toluol gekommen sind. Die Nullproben wurden unter der gleichen Bedingung wie die Vorversuche gelagert. Bei einer Raumtemperatur von circa 20°C. Bei den Messungen der Nullproben wurde Toluol nachgewiesen. Dies kann der Abbildung 19 entnommen werden.

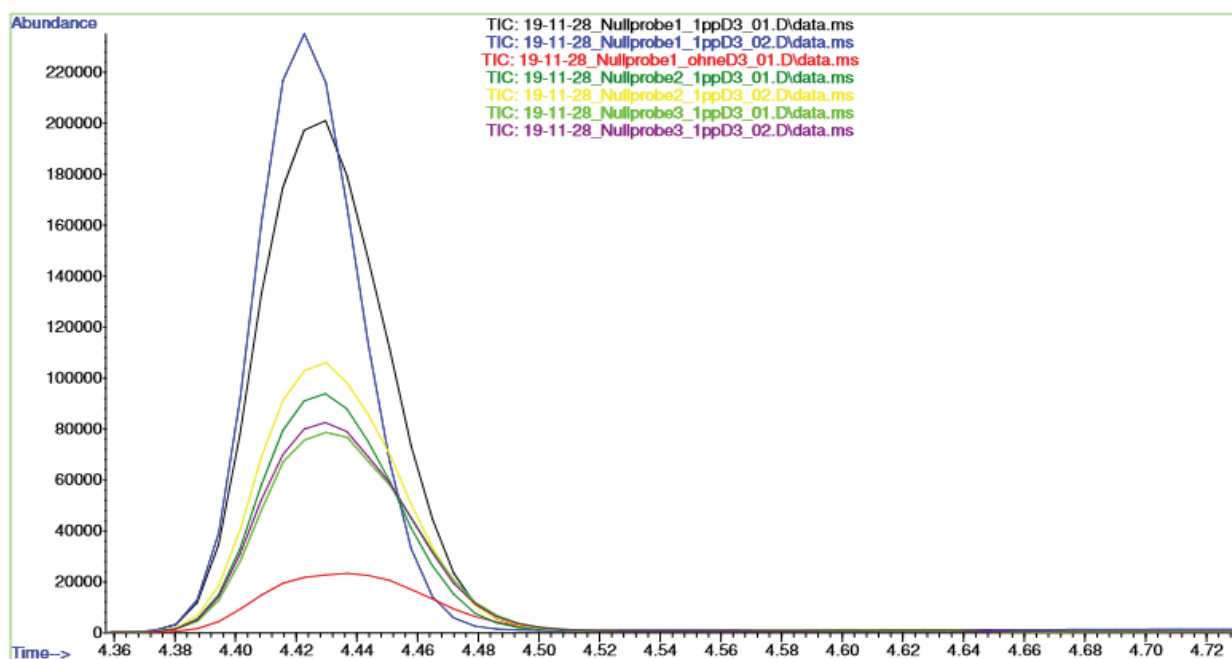


Abbildung 19: Overlay der Ergebnisse der Nullprobenmessungen

In dieser Abbildung sind die Peaks, der Nullprobenmessungen zu sehen. Dabei ist der rote Graph deutlich niedriger als die anderen. Dieser Graph ist eine Nullprobe, die nicht mit dem internen Standard Toluol-D3 versetzt worden ist. Die anderen Graphen sind alles Nullproben mit internem Standard. Das höchste Signal liegt bei über 220000. Zunächst erscheint dieser Wert sehr hoch, doch da der Grenzwert im Trinkwasser für Toluol bei 20 ppb liegt, kann vermutet werden, dass Toluol im Wasser schon vorhanden ist.

Die vorliegenden Ergebnisse wurden in Masshunter eingefügt, damit die genaue Konzentration vom enthaltenen Toluol ermittelt werden konnte. Es wurden drei Ergebnisse in die Masshunter Datei eingefügt. Von jeder Probenflasche wurde ein Ergebnis verwendet.

Tabelle 26: Ermittelte Konzentrationen der Nullproben aus Masshunter

	Konzentration aus Masshunter
Nullprobe 1	7,863 ppb
Nullprobe 2	4,388 ppb
Nullprobe 3	3,878 ppb

Da die Konzentrationen über 2 ppb liegen, können sie nicht in die Kalibriergerade eingetragen werden. Die Werte liegen somit außerhalb der Geraden und können nicht quantifiziert werden.

Da die Ergebnisse der Nullproben anfangs sehr hoch erschienen, wurden weitere Versuche mit Wasserproben durchgeführt. Es wurde damit überprüft ob Toluol im Wasser enthalten sein kann oder ob sich etwas in dem System festgesetzt hatte. Es wurde Probenwasser aus dem Physikkabor der Hochschule entnommen und ebenfalls analysiert. Es wurden Signalhöhen von 22.000 ermittelt.

Vorversuche:

Die Vorversuche wurden nach drei Tagen Lagerungszeit gemessen. Es wurden zunächst die Proben aus dem Exsikkator 3 mit 100 ml Toluol gemessen. Dadurch konnte ermittelt werden, ob Toluol in die Probenflaschen übergegangen ist. Dafür wurden die Wasserproben mit dem internen Standard versetzt. Anschließend wurden diese mit der Probenmethode gemessen. In Abbildung 20 werden die Ergebnisse der Proben aus dem dritten Exsikkator als Overlay dargestellt.

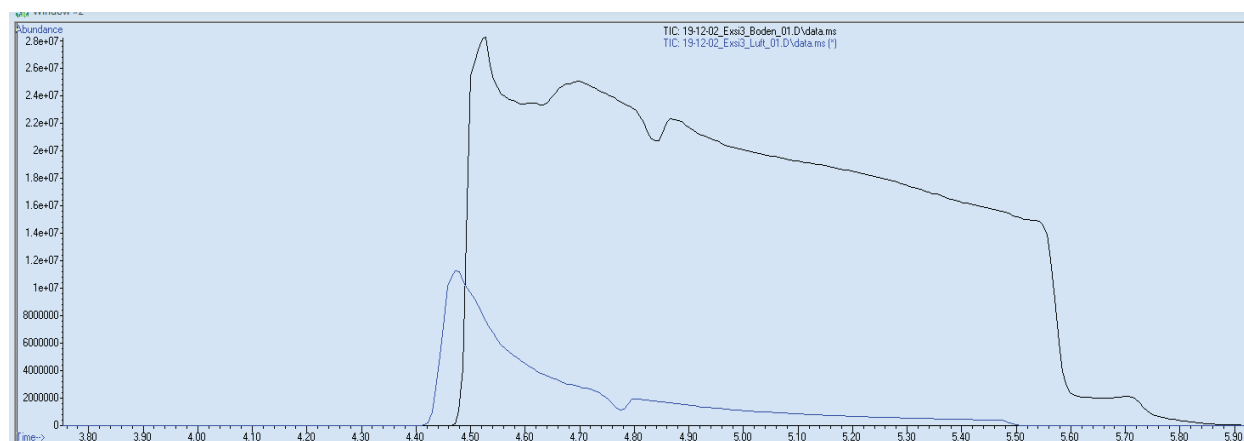


Abbildung 20: Overlay der Messergebnisse aus dem dritten Exsikkator

Der Exsikkator wurde mit einer Toluol Menge von 100 ml befüllt. Es wurden nur die Proben verwendet, die mit dem Flaschenboden und in der Luft in Toluol gelagert wurden. Die Ergebnisse der Messungen weisen hohe Signale auf. Die Probe, welche mit Flaschenboden im Toluol gelagert wurde, zeigen eine Signalhöhe von $2,8 \times 10^7$. Die in dem Exsikkator Kopfraum gelagerten Proben sind mit einer Signalhöhe von $1,2 \times 10^7$, nicht mal halb so hoch. Die aufgezeichneten Peaks sind sehr breit und entsprechen nicht dem Ideal. Ein idealer Peak zeigt eine Gauss-Kurve.

Bei dem Versuch Flaschenboden wurde eine Veränderung des PET am Boden festgestellt. Dies ist in [Abbildung 22](#) festgehalten. Das Gewebeklebeband, welches die Flaschen zusammengehalten hat, ist nach dem Öffnen und dem Entfernen der Proben aus dem Kopf Raum, hat sich aufgelöst. Es hat sich in die Einzelbestandteile aufgetrennt. Dies ist in der [Abbildung 21](#) zu erkennen.



Abbildung 21: Exsikkator 3 nach dem Öffnen und entfernen der Proben aus dem Kopf Raum (Foto: Iker, 2019)



Abbildung 22: Flaschenboden einer Probe aus Exsikkator 3 (Foto: Iker, 2019)

Da die Werte aus dem dritten Exsikkator (Toluol Menge 100 ml) sehr hoch waren. Wurden im nächsten Schritt die Proben aus dem ersten Exsikkator, mit einer Toluol Menge von 10 ml, analysiert. In der folgenden [Abbildung 23](#) werden die Ergebnisse der Proben aus dem ersten Exsikkator in einem Overlay zusammengefügt. Der rote Graph besitzt eine Signalhöhe von $1,1 \times 10^7$ und zeigt das Ergebnis der Proben, die in der Gasphase des Exsikkators gelagert wurden. Der blaue, mittlere Graph zeigt den Wert zu dem Versuch, wo die Flaschendeckel im Toluol gelagert wurden. Dieser zeigt eine Signalhöhe von $1,6 \times 10^7$. Der höchste Graph besitzt einen Wert von $1,62 \times 10^7$ und wird in der [Abbildung 23](#) schwarz dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Ergebnis der Proben aus der

Gasphase deutlich unter den anderen Werten liegt. Die Versuche des Flaschenbodens und des Flaschendeckels liegt dicht aneinander.

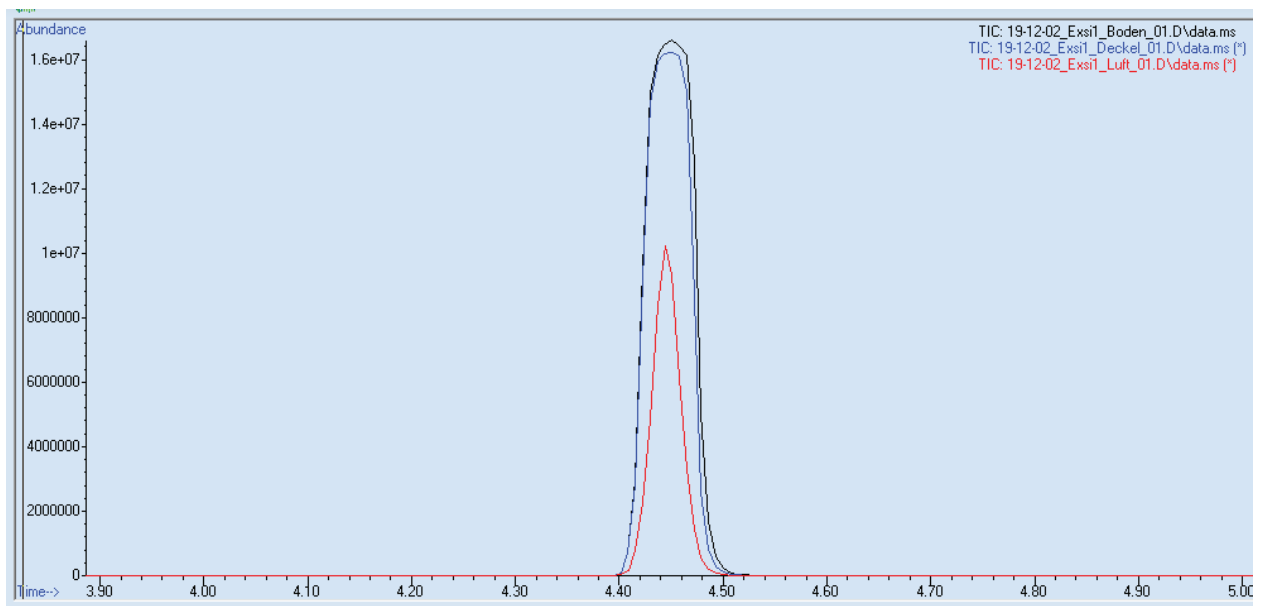


Abbildung 23: Overlay der Probenwerte aus dem ersten Exsikkator

Bei den zwei gemessenen Exsikkatoren wurden deutlich zu hohe Signale ermittelt. Durch diese Ergebnisse wurde besprochen, dass die weiteren zwei Exsikkatoren, mit den Toluol Mengen 50 ml und 650 ml nicht mehr analysiert werden. Für den weiteren Verlauf wurden die Hauptversuche mit geringeren Toluol Mengen ausgewertet.

Hauptversuche:

Die Proben der Hauptversuche wurden für drei Tage bei 20 °C Raumtemperatur in den verschiedenen Exsikkatoren nur in der Gasphase dieser gelagert. Für diese Versuche wurden die Toluol Mengen von 0,1 ml, 0,5ml, 1 ml und 5 ml verwendet. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis des ersten Exsikkators mit einer Toluol Menge von 0,1 ml.

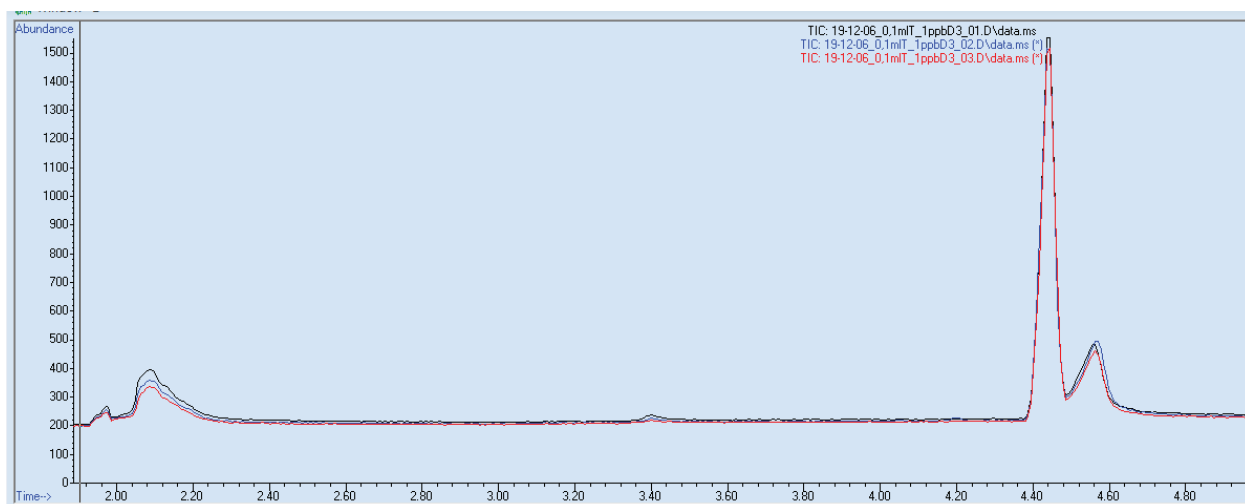


Abbildung 24 :Overlay der Probenergebnisse des Exsikkators mit der Füllmenge 0,1 ml Toluol

In der Abbildung 24 wird ein Chromatogramm mit den Werten der Proben aus dem ersten Exsikkator dargestellt. Es wurden drei Wasserproben analysiert. Die Werte der drei Proben weisen alle eine Signalthöhe von 1500 auf und liegen übereinander. Nicht nur der Toluol Peak sondern auch ein kleinerer, unerwünschter Peak, welcher direkt an dem Peak von Toluol anschließt, ist zu erkennen. Ein Probenergebnis wurde zur Feststellung der Konzentration in die Masshunter Software eingetragen. Die Software errechnete für die Probe aus dem ersten Exsikkator eine finale Konzentration von 0,131 ppb. Diese Konzentration liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2815 ppb. Da diese Messergebnisse deutlich kleiner als die aus den Vorversuchen ausfallen, wurden die anderen Proben aus den Exsikkatoren mit einer höheren Menge Toluol analysiert.

In der Abbildung 25 sind die Ergebnisse des zweiten Exsikkators (Toluol Menge 5ml) in einem Chromatogramm aufgezeigt. Um zunächst zu ermitteln wie hoch das Signal von dem Toluol Peak vorkommt wurde eine Probe ohne den internen Standard Toluol-D3 gemessen. Dieser Peak ist der grüne Graph. Er besitzt eine Signalthöhe von 2600. Durch dieses Ergebnis wurden die anderen Wasserproben mit dem internen Standard versetzt und analysiert. Der schwarze Graph hat eine Signalthöhe von 2000 und ist nach dem grünen Graph der höchste. Der rote und blaue Graph liegen sehr dicht beieinander. Der rote Graph besitzt ein Wert von 1450, hingegen der blaue Graph ein Wert von 1400 aufweist. Werden nur die drei Ergebnisse betrachtet die mit dem internen Standard versehen wurden, fällt auf das der schwarze Graph im gegensatz zu den anderen beiden deutlich

höher liegt. Das Probenergebnis der ersten Messung wurde zu der Kalibriergeraden in die Masshunter Software eingetragen, wodurch die genaue Konzentration ermittelt werden konnte.

Die Masshunter Software errechnete für die Wasserprobe welche in der Gasphase von dem zweiten Exsikkator gelagert wurde, eine finale Konzentration von 0,191 ppb. Mit dieser Konzentration liegt die Probe zwar in der Kalibriergeraden allerdings unter der ermittelten Bestimmungsgrenze von 0,2815 ppb.

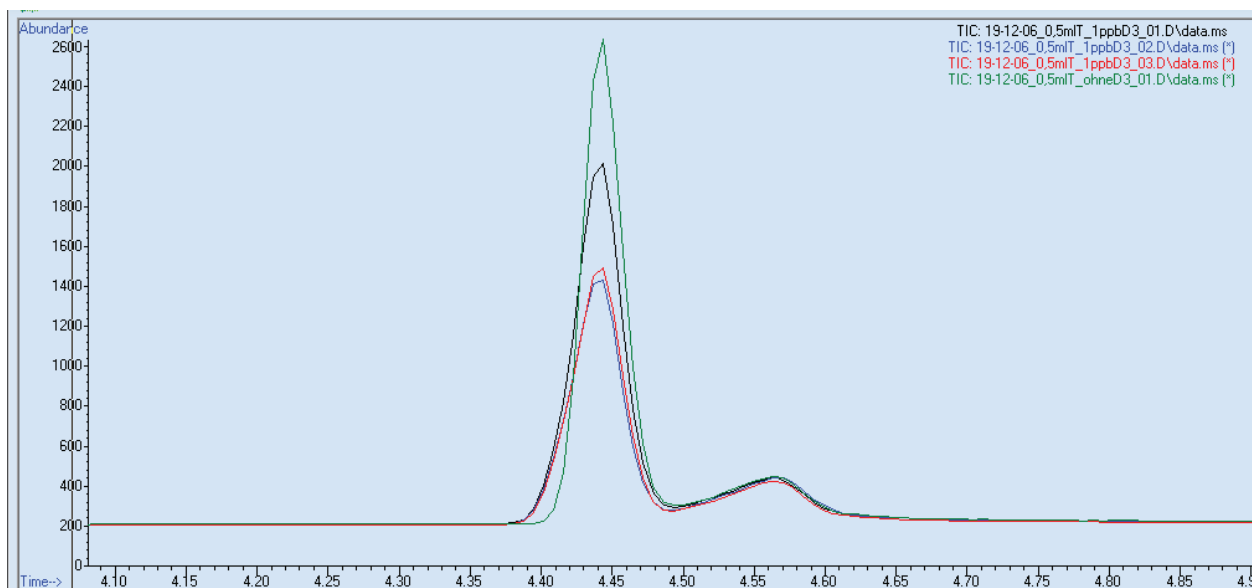


Abbildung 25: Overlay der Probenergebnisse aus dem Exsikkator mit einer Toluol Menge von 0,5 ml

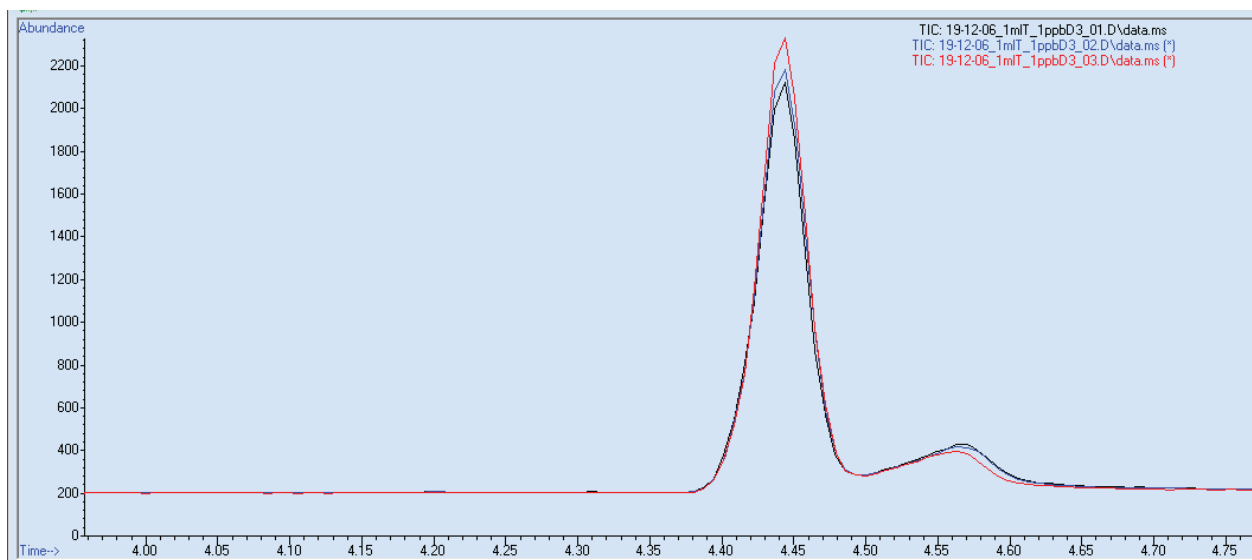


Abbildung 26: Overlay der Probenergebnisse aus dem Exsikkator mit einer Toluol Menge von 1 ml

In der Abbildung 26 sind die Ergebnisse aus dem dritten Exsikkator mit einer Toluol Menge von 1 ml im Overlay zusammengefasst. Die drei Proben wurden im Luftraum des Exsikkators drei

Tage gelagert und anschließend mit der erstellten Analysemethode gemessen. Das Ergebnis des höchsten Signals ist 2200. Knapp unterhalb des höchsten, roten Graphen liegen die beiden anderen gemessenen Proben. Der blaue und schwarze Graph zeigen beide den Wert 2000. Das Probenergebnis der ersten Messung wurde in die Kalibrierung in der Masshunter Software eingefügt. Dadurch kann die genaue Konzentration der Probe ermittelt werden.

Die Masshunter Software errechnete für die Wasserprobe welche in der Gasphase von dem dritten Exsikkator gelagert wurde, eine finale Konzentration von 0,229 ppb. Mit dieser Konzentration liegt die Probe zwar in der Kalibriergeraden allerdings unter der ermittelten Bestimmungsgrenze von 0,2815 ppb.

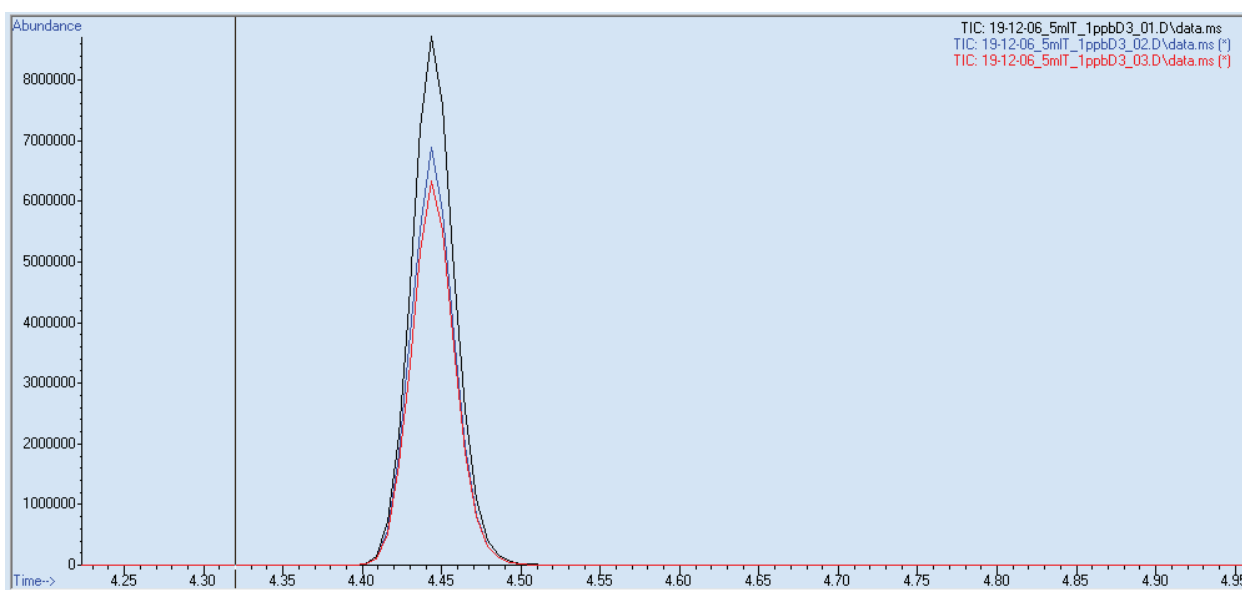


Abbildung 27: Overlay der Probenergebnisse aus dem Exsikkator mit einer Toluolmenge von 5 ml

In Abbildung 27 werden die Ergebnisse der Proben aus dem viertel Exsikkator mit einer Toluol Menge von 5 ml dargestellt. Es wurden drei Wasserproben analysiert. Die Signalhöhe bei dem schwarzen Graph liegt bei 8.500.000. Es ist ein deutlicher Anstieg zu den anderen Proben aus den anderen Exsikkatoren zu erkennen. Der blaue Peak liegt mittig und zeigt ein Signal von 7.000.000. Der rote Peak liegt nahe bei dem blauen und weist eine Signalhöhe von 6.500.000 auf. Das erste Messergebnis wird in die Masshunter Software zur Kalibrierung zugefügt um die genaue Konzentration zu ermitteln.

Die Masshunter Software errechnete für die Wasserprobe welche in der Gasphase von dem zweiten Exsikkator gelagert wurde, eine finale Konzentration von 52,691 ppb. Mit dieser Konzentration liegt die Probe weit über der Kalibriergeraden und müsste für eine quantifizierung mit der Kalibrierreihe oft verdünnt werden.

5 Diskussion

In den folgenden Punkten werden die oben aufgeführten Ergebnisse analysiert und diskutiert. Außerdem erfolgt eine Fehlerbetrachtung.

5.1 Wahl des Temperaturprogrammes

Anhand der oben genannten Ergebnisse wurde das Temperaturprogramm verwendet, welche die beste Trennung des Toluol hervorruft. Es wurde darauf geachtet, dass die Anfangstemperatur nicht zu hoch gewählt wurde, sodass die Säule nicht zu sehr beansprucht wird. Aber nicht nur die Anfangstemperatur muss gut gewählt sein, sondern auch die Endtemperatur des Säulenofens, damit die Säule nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Betrachtet man das Ergebnis der Temperaturoptimierung bei der Probenmethode, so wird ein Störpeak bei dem Chromatogramm sichtbar. Dies kann durch eine Verunreinigung der Spritze verursacht werden. Außerdem wurden immer wieder sehr hohe Toluol Werte gemessen, sodass nicht nur in der Spritze, sondern auch in der Trennsäule Toluol verblieben sein kann. Dieses Problem richtig zu deuten ist sehr schwer, da nicht genau gesagt werden kann woher es kommt. Es gibt in diesem Fall mehrere Lösungsansätze. Wenn die Spritze das Problem ist, kann die Spritze mehrfach mit Stickstoff gespült werden. Außerdem kann diese auf eine höhere Temperatur eingestellt werden, sodass sichergestellt werden kann, dass der Analyt ganz in das System über geht. Daher wurde die Spritzentemperatur im Endprogramm auf 80°C hochgesetzt. Außerdem kann das Injektionsvolumen verringert werden, sodass erst gar nicht so viel Toluol in das System gelangt. Um eine Überladung der Säule zu erkennen wurde die Spülmethode der Probenmethode angepasst. Hierbei wurde das Temperaturprogramm genau gleich eingestellt. Sodass ungewünschte Peaks in den Ergebnissen erkannt werden konnten. Daraufhin wurde die Flushtime der Spülmethode auf 600 Sekunden hochgesetzt. Durch diese Flushtime wird die Spritze fast doppelt so lange mit Stickstoff gespült. Wodurch das Vollsetzen der Spritze minimiert werden kann. Das System wurde mehrfach hintereinander gespült, um das überschüssige Toluol zu entfernen.

5.2 Kalibriergeraden

Zunächst wird die Herstellung der Verdünnungsreihen betrachtet. Dabei wurde alles richtig errechnet, allerdings können bei der Durchführung einige Fehler auftreten. Beim Herstellen der Verdünnungen muss besonders darauf geachtet werden, dass richtig pipettiert wird. Hierbei treten die meisten Fehler auf. Damit das Toluol nicht aus der Pipette tropft, da es eine geringere Dichte als Wasser aufweist, sollte zunächst die Pipette mehrmals mit dem reinen Toluol aufgezogen und wieder abgelassen werden. Da dieser Fehler öfter passiert ist, mussten manche Verdünnungen

nochmals angesetzt werden. Auch sollte darauf geachtet werden, dass alles sauber und richtig beschriftet ist, da es bei einer großen Probenmenge zu einer Verwechslung kommen kann. Bei den Kalibrierungen ist allerdings alles nach Plan verlaufen und somit können Fehler bei den Verdünnungen ausgeschlossen werden.

Wird die Kalibrierung von Toluol-Wasser betrachtet, fällt auf, dass drei Konzentrationen fehlen, was zur Folge hat, dass die Kalibrierung nur bis zu der Konzentration 1,25 ppb aufgestellt ist. Allerdings wurde die Kalibrierung nur für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze verwendet, wofür diese auch mit fehlenden Konzentrationen ausreicht. Durch eine verbogene Kanüle der Spritze konnten die bestimmten Konzentrationen erst einige Tage später gemessen werden, wodurch fehlerhafte Messergebnisse auftauchten. Denn auch wenn die Headspace-Vials mit Septum luftdicht sein sollten, kann sich über längere Standzeit immer etwas verflüchtigen. Die Proben standen über den Zeitraum bis zur Messung neben der GC-MS, wo es relativ warm ist. Auch das kann eine Fehlerquelle sein. Daher sollten lange Standzeiten der Proben vermieden werden. Betrachtet man die Kalibrierung, so wird eine lineare Gerade gezeigt. Nach dem Auswerteprogramm Valoo ist diese jedoch nicht linear. Grund dafür ist die Residualanalyse. Diese verfolgt über berechneten Größen und misst den vertikalen Abstand zwischen einem Beobachtungspunkt und einer geschätzten Regressionsgerade. Dabei geht diese mit einem Erwartungswert von Null aus, was nicht realistisch ist. Für diesen Versuch kann die Kalibriergerade als linear angesehen werden. Die Software berechnet die Bestimmungsgrenze von 0,2815 ppb. Dieser Wert wird als richtig angesehen, sodass für die nachfolgende Kalibrierung der interne Standard mit einer Konzentration von 1 ppb festgelegt wird.

Die Kalibrierung von Toluol und Toluol-D3, welche zur Quantifizierung der späteren Probenergebnisse verwendet wurde, zeigt eine Linearität. Die Peaks der Messungen im Overlay betrachtet zeigen einen gleichmäßigen Anstieg. Die Analyse mit dem Masshunter ergibt eine Kalibrierung mit einer linearen Geraden. Aus der Tabelle 27 im Anhang können die errechneten Konzentrationen von Toluol entnommen werden. Vergleicht man die Werte mit den vorher bestimmten Konzentrationen, stimmen diese immer ungefähr überein. Da der interne Standard Toluol-D3 immer in einer Konzentration von 1 ppb in den Verdünnungen vorliegt, sollten die Peakflächen annähernd die gleichen Werte aufzeigen. Die Peakflächen liegen in einem Bereich 400-600. Durch diese Ergebnisse können nachfolgend die Proben quantifiziert werden. Bei der Kalibrierung kann nicht nur ein Fehler bei der Probenvorbereitung auftreten, sondern auch bei der nachfolgenden Analyse. Da das System für eine Messung an die 10 Minuten benötigt bleiben längere Standzeiten der letzten

Proben nicht aus. Dies kann zu veränderten Ergebnissen führen. Doch bei dieser Kalibrierung kam es durch längere Standzeiten zu keinem Messfehler.

5.3 Gasraum in den Exsikkatoren

Bei den Messungen des Gasraumes in den Exsikkatoren, wurden sehr hohe Signale von Toluol aufgezeichnet. Durch die hohen Signale hat sich das System mit Toluol vollgesetzt, wodurch darauffolgende Messungen negativ beeinflusst wurden. Auch durch die manuelle Injektion, wodurch ein geringeres Injektionsvolumen möglich war, und der erhöhte Split reichte nicht aus, um die Signalhöhen zu verkleinern. Damit nicht noch mehr Toluol im System verbleibt wurden die Messungen abgebrochen und die geplante Messung am dritten Lagerungstag vernachlässigt. Auch eine weitere Auswertung wurde verworfen. Durch die Ergebnisse kann gesagt werden, dass sich Toluol sehr schnell verflüchtigt und somit auch die Probenflaschen im Gasraum gut erreicht.

5.3.1 Simulation mit den Headspace-Vial

Auch die Ergebnisse der Messung der Gasphase aus dem Headspace-Vial wiesen hohe Signale auf, sodass die weiteren Messungen abgebrochen wurden. Da die Messergebnisse schon nach der Nullstundenmessung so hoch waren, kann darauf geschlossen werden, dass reines Toluol sehr schnell in die Gasphase übergeht. Das Gleichgewicht im Kopfraum wird direkt erreicht. Durch die hohen Signale verblieb viel Toluol im System. Dieses musste zunächst entfernt werden, damit anschließende Messungen nicht zu fehlerhaften Ergebnissen führten. Um das Toluol zu entfernen, wurden mehrere Spüldurchläufe durchgeführt. Außerdem wurde die Spritze mehrfach mit Stickstoff gespült. Durch diese Maßnahmen wurden die Peaks in den Spülgängen zwar geringer, waren allerdings immer noch zu erkennen. In den Ergebnissen der Spülmethode sollte nichts, außer ein geringes Grundrauschen zu sehen sein. Weitere Schritte wurden durchgeführt. Die Spritze wurde mit Ethanol gereinigt und im einem Ofen bei 70°C über ein paar Stunden gelagert. Nach dem gründlichen Reinigen der Spritze und mehreren Spüldurchgängen des Systems konnten die Toluol Peaks auf ein Minimum von einer Signalthöhe von 300 verringert werden. Diese Signalthöhe wurde als Grundrauschen angesehen.

5.4 Auswahl der Trennsäule

Die ausgewählte Trennsäule ist die DB-FFAP. Diese erzielte zunächst bessere Ergebnisse. Eine Überladung der Säule fand erst nach den Gasphasenmessungen statt. Diese Überladung ist auf der Abbildung 18 in dem Chromatogramm zu erkennen. Dabei handelt es sich um den kleinen Störpeak, welcher an dem Toluolpeak angelagert ist. Dieser Störpeak verschwindet umso mehr Spüldurchläufe durchgeführt werden. Die Trennsäule DB-WAX wurde nicht ausgewählt, da immer

wieder verschiedene Probleme aufgetaucht sind. Die Ergebnisse verschiedener Toluol-Messungen waren nicht plausibel und unterschieden sich in den Signalhöhen sehr voneinander. Bei dem Umbau der Säulen ist aufgefallen, dass die Trennsäule DB-WAX im Säulenofen aus der Halterung gefallen ist. Dadurch hin die Säule nicht mittig im Ofen wie es eigentlich gewünscht ist. Es ist nicht auszuschließen, dass die Messfehler aus diesem Problem resultieren. Trennsäulen sind sehr empfindlich und könnten bei so einem Vorkommnis brechen. Wenn diese brechen können fehlerhafte Ergebnisse auftreten.

5.5 Versuche

Zunächst wurden die Nullproben analysiert. Hierbei wurden Konzentrationen von maximal 7 ppb Toluol ermittelt. Da es einen Grenzwert von 20 ppb Toluol in einem Liter Wasser gibt, können diese Werte plausibel sein. Durch die Erkenntnis, dass Toluol sehr schnell in die Gasphase übergeht, kann es sein dass durch die Wasserflaschen der Nullproben ebenso etwas permeiert ist. Die Nullproben wurden direkt neben den Vorversuchen gelagert, dabei wurde viel reines Toluol verwendet. Im Nachhinein wird dies als Fehlerquelle angesehen.

Betrachtet man die Ergebnisse der Vorversuche zeigen sie sehr hohe Peak von Toluol auf. Die aufgezeichneten Signale sind zu hoch für das System, sodass sich dieses wieder vollgesetzt hat. Bei der ersten Messung aus dem dritten Exsikkator mit einer Toluol Menge von 100 ml, ist der Peak nicht wie normal eine gauss-förmige Kurve, sondern ist breiter und flacht nur langsam ab. Dies kann durch eine Überladung der Trennsäule kommen. Es kann außerdem ein Säulenbluten auftreten. Dabei erfolgt ein permanenter Abbau des Phasenmaterials, also der stationären Phase. In diesem Fall kann das Säulenbluten ausgeschlossen werden, da dieser Fehler nur einmal aufgetreten ist. Ein weiterer Fehler sind die PET-Flaschen. Das PET hat sich über die Lagerzeit zusammengezogen. Gerade die Proben, die mit dem Flaschenboden in dem Toluol gelagert wurden, wiesen Veränderungen auf. Einige der Flaschen zeigten eine Undurchlässigkeit. Da Toluol ein starkes Lösungsmittel ist, wurde das PET durch die direkte Berührung durchlässig. Doch dies war für den darauffolgenden Versuch nicht von Bedeutung, denn dabei wurde nur der Versuch die Flaschen in der Gasphase zu lagern wiederholt. Die anderen Exsikkatoren wurden nicht mehr analysiert, da die ermittelten Werte bei dem ersten Exsikkator mit einer Toluol Menge von 10 ml ebenso sehr hohe Signale aufwiesen.

Für die Hauptversuche wurden die Probenflaschen nur noch in dem Gasraum gelagert, da dies nur für den später geplanten, längeren Versuch von Bedeutung ist. Betrachtet man die Ergebnisse aus der Masshunter Software von dem Exsikkator mit einer Toluol Menge 0,1 ml, erkennt man, dass

die Werte deutlich niedriger als die von den Vorversuchen sind. Nicht nur die Signalhöhen, sondern auch die ermittelten Konzentrationen. Bei dem ersten Ergebnis liegt die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze und ist somit zu niedrig. Auch bei den anderen Ergebnissen fallen die Konzentrationen niedriger aus. Natürlich ist das auf die geringeren Mengen zurückzuführen. Bei dem Exsikkator mit 5 ml Toluol zeigen sich schon deutlich höhere Signale. Dabei weist diese Konzentration einen Wert von 52,691 ppb Toluol. Dieser liegt weit über der Kalibriergeraden und müsste um Quantifiziert zu werden mehrfach verdünnt werden. Werden die Graphen der einzelnen Messungen betrachtet, ist zu erkennen, dass jeder der Graphen einen Störpeak aufweisen mit Ausnahme von der letzten Messung (mit 5 ml Toluol). Da, nach jeder Probenmessung ein Spüldurchlauf geschaltet wurde, kann dies die Ursache für das Verschwinden des Störpeaks sein. Denn durch mehrfaches Spülen, wurde erkannt, dass dieser immer kleiner wurde.

Durch die gewonnenen Erkenntnisse konnte eine Toluol Menge für den nachfolgenden, geplanten Lagerversuch bestimmt werden. Die Proben sollen in dem Kopfraum von Exsikkatoren, welche mit 1 ml Toluol gefüllt werden, gelagert werden. Dieser Versuch ist nicht mehr Teil dieser Arbeit, hier war letztendlich die Aufgabe die dafür vorgesehene Menge an Toluol zu ermitteln und die Analysemethode zu etablieren.

6 Zusammenfassung

Die PET-Flaschen sind für Verbraucher nicht mehr weg zu denken. Die Einweg-Plastikflaschen sind leichter und entlasten den Konsumenten beim Transport. In dieser Arbeit, soll nicht nur festgestellt werden, ob eine Permeation zwischen Umgebung und der Flasche abläuft, sondern auch ob dies gesundheitsschädlich sein kann. Getränkeflaschen werden an Tankstellen verkauft, wo die Luft Dämpfe der Kraftstoffe enthält. Vor allem ist das Benzol vertreten. Dies ist giftig und kann in schon kleinen Mengen sehr gesundheitsschädigend sein. In dieser Arbeit werden PET-Flaschen einer bestimmten Zeit, einer definierten Menge an Toluol ausgesetzt. Toluol ist ein Abkömmling von Benzol und somit vergleichbar. Toluol ist allerdings nicht giftig und wird als Lösungsmittel verwendet. Die Probenflaschen sind mit stillem Mineralwasser gefüllt. Diese werden in unterschiedliche Toluol Mengen gestellt und über drei Tage gelagert. Anschließend wurden diese mit einem Gaschromatographen analysiert. Es sollte nicht nur eine Menge an Toluol für einen späteren, umfangreicheren Lagerversuch ermittelt werden, es war auch Aufgabe dieser Arbeit eine Analysemethode für die Messungen zu etablieren. Für die Methodenetablierung wurde zunächst ein Temperaturprogramm für die GC aufgestellt. Anschließend erfolge eine Kalibrierung zur Ermittlung einer Bestimmungsgrenze von Toluol. Die Kalibrierung für die Quantifizierung der Wasserproben erfolgte über die SIDA. Die durchgeführten Versuche wurden mittels Valoo Software und Masshunter Software ausgewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass das Temperaturprogramm (siehe Punkt 4.1) passend für die Untersuchungen ausgewählt wurde. Die Kalibriergeraden erwiesen sich zwar als richtig, konnten allerdings nicht zur Quantifizierung genutzt werden, weil die Proben zu hohe Konzentrationen aufzeigten. Die durchgeführten Versuche zeigten, dass Toluol sehr leicht durch PET permeieren kann. Es wurden allerdings auch sehr hohe Mengen an Toluol verwendet. Außerdem lagerten die Flaschen direkt in dem Toluol oder unmittelbar in der Nähe. Daraus ergaben sich zu hohe Signale, sodass diese nicht weiter ausgewertet werden konnten. Bei dem zweiten späteren Versuchen wurden geringere Mengen verwendet, sodass plausible Ergebnisse zur Stande kamen. Schlussendlich ist zu sagen, dass Toluol sehr schnell in die Gasphase übergeht. Dadurch kann es in großen Mengen durch PET-Flaschen permeieren. Und dass auch, wenn diese nicht in direktem Kontakt mit dem reinen Toluol stehen. Die Analysemethode wurde erfolgreich etabliert und soll für den späteren Lagerversuch verwendet werden. Es wurde eine Menge von Toluol ermittelt die ebenfalls in dem Lagerversuch Anwendung findet. Des Weiteren kann eine Gefahr bei PET-Flaschen von Tankstellen für die Konsumenten nicht ausgeschlossen werden, allerdings wird diese als sehr gering eingeschätzt. Auch ist zu erwähnen, dass bei diesen Versuchen mit sehr hohen Konzentrationen experimentiert wurde, welche so in den Tankstellen normalerweise nicht vorkommen.

7 Literaturverzeichnis

Agilent Technologies Agilent ChemStation Informationen zur ChemStation [Handbuch]. - Waldbronn : Agilent Technologies , 2009.

Agilent Technologies Agilent MassHunter Workstation Software Qualitative Analyse [Einarbeitungshandbuch]. - Santa Clara, USA : [s.n.], 2012.

Agilent Technologies Agilent 5977 Serie MSD Benutzerhandbuch [Handbuch]. - Santa Clara, USA : Agilent Technologies, 2012.

analytik.ethz.ch analytik.ethz.ch [Online]. - 2019. - 5. 12 2019. - <http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Spektroskopie/MS.pdf>.

Barnet Silvia, Delbrück Matthias und Eis Reinald spektrum.de [Online]. - Spektrum Akademischer Verlag , 1998. - 25. 11 2019. - <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/desorption/2926>.

Beckert Rainer [et al.] Organikum [Buch]. - Dresden : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. - Bd. 23.

Breitmaier Eberhard und Jung Günther Organische Chemie 1 Grundlagen, Stoffklassen, Reaaktionstypen [Buch]. - Stuttgart : Georg Thieme Verlag , 1994. - Bd. 3.

DGMS DGMS, Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie [Online]. - Deutsche Gesellschaft für MAssenspektrometrie e.V., 1997. - 1. 12 2019. - <https://dgms.eu/de/ueber-uns-dgms/das-ist-massenspektrometrie/massenspektrometer/>.

Gottwald Wolfgang Die Praxis dder instrumentellen Analytik, GC für Anwender [Buch]. - Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH , 1995. - Bd. 1.

Lehmann Thomas bcp.fu-berlin.de [Online]. - Freie Universität berlin , 2010 . - 2. 12 2019. - https://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Spektroskopie/ms.pdf.

Lohninger Hans vias.org [Online] // MS Spektrum: Toluol. - 2014. - 5. 12 2019. - http://www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_ms_inter_toluene.html.

Maaß Gerrit Messung der Permeation von VOC in Getränkeflaschen [Bachelorarbeit]. - Neubrandenburg : [s.n.], 2015.

Meier Herbert [et al.] Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie [Buch]. - Stuttgart : Georg Thieme Verlag KG, 2012. - Bd. 8.

Merseburg Polymer Service GmbH polymerservice-merseburg [Online]. - Polymer Service GmbH Merseburg , 2019. - 25. 11 2019. - <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Permeation>.

Rück Christiane Untersuchung der Permeation von Etikettenklebstoff auf Polyacrylatbasis durch pharmazeutische Kunststoffbehältnisse. - Siegen : [s.n.], 12 2009 .

Salzer Reiner, Thiele Steffen und Zuern Astrid ChemgaPedia [Online]. - Wiley Information Services GmbH , 2016. - 30. 11 2019. - http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_probenaufgabe.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_direkt/split/splitinjgcm66ht0600.vscml.html.

Sauermost Rolf und Freudig Doris spektrum.de [Online]. - Spektrum Akademischer Verlag, 1998. - 25. 11 2019. - <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/diffusion/18154>.

Schulte Erhard Praxis der Kapillar-, Gaschromatographie [Buch]. - Berlin : Springer-Verlag , 1983. - Bd. 1.

Schulz Marc analyticjournal.de [Online]. - 2007. - 3. 12 2019. - https://www.analyticjournal.de/glossar_beitraege_einzeln/massenspektrometrie.html.

Schwedt Georg Chromatographische Trennmethoden [Buch]. - Stuttgart : Georg Thieme Verlag , 1994. - Bd. 3.

Schwedt Georg und Vogt Carla Analytische Trennmethoden [Buch]. - Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , 2010. - Bd. 1.

Seilnacht Thomas seilnacht.com [Online]. - 5. 12 2019. - https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_toluol.htm.

sigmaaldrich.com sigmaaldrich.com [Online]. - 7. 12 2019. - <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/487074?lang=de®ion=DE>.

Spektrum Spektrum.de [Online]. - Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH , 1998. - 30. 11 2019. - <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie/5544>.

Stosch Heinz-Günter Einführung in die Isotopengeochemie [Skript]. - Karlsruhe : [s.n.], 1999.

Wikipedia de.qwe.wiki [Online]. - 2019. - 5. 12 2019. - [https://de.qwe.wiki/wiki/Fragmentation_\(mass_spectrometry\)](https://de.qwe.wiki/wiki/Fragmentation_(mass_spectrometry)).

8 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Vier Teilschritte der Permeation (Rück, 2009).....	- 7 -
Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (Spektrum, 1998).....	- 10 -
Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Injektors (Salzer, et al., 2016)	- 11 -
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers (DGMS, 1997)	- 13 -
Abbildung 5: Schematischer Aufbau mit Erklärungen eines Quadrupol-Analysators (Schulz, 2007)	- 15 -
Abbildung 6: Fragmentierung von Toluol (Wikipedia, 2019).....	- 16 -
Abbildung 7: Massenspektrum von Toluol, Y-Achse [%], X-Achse [m/z] (Lohninger, 2014)-	17 -
Abbildung 8: Strukturformel von Toluol-D3 (sigmaaldrich.com).....	- 18 -
Abbildung 9: Darstellung der angewählten Parameter in Valoo, für die Erstellung einer Kalibriergeraden.....	- 22 -
Abbildung 10: Versuchsaufbau der drei Versuche in einem Exsikkator (Foto: Iker, 2019)....	- 24 -
Abbildung 11: Chromatogramm mit Ergebnissen der Temperaturänderung.....	- 38 -
Abbildung 12: Kalibriergerade von Toluol-Wasser, erstellt mit Valoo.....	- 40 -
Abbildung 13: Overlay der Peaks der Kalibriergeraden Toluol+Toluol-D3, erste Messungen-	41 -
Abbildung 14: Kalibriergerade der Verdünnungsreihe Toluol mit Toluol-D3, Erstellt mit Masshunter	- 42 -
Abbildung 15: Overlay der Messergebnisse der Gasphase aus den Exsikkatoren, Gemessen nach einem Tag Lagerung.....	- 43 -
Abbildung 16: Overlay der Peaks von der Messung der Simulation der Gasphase nach 0h ...	- 46 -
Abbildung 17: Chromatogramm einer Messung mit der Trennsäule DB-WAX	- 47 -
Abbildung 18: Chromatogramm einer Messung mit der Trennsäule DB-FFAP	- 47 -
Abbildung 19: Overlay der Ergebnisse der Nullprobenmessungen	- 48 -
Abbildung 20: Overlay der Messergebnisse aus dem dritten Exsikkator	- 49 -

Abbildung 21: Exsikkator 3 nach dem Öffnen und entfernen der Proben aus dem KopfRaum (Foto: Iker, 2019)	- 50 -
Abbildung 22: Flaschenboden einer Probe aus Exsikkator 3 (Foto: Iker, 2019)	- 50 -
Abbildung 23: Overlay der Probenwerte aus dem ersten Exsikkator	- 51 -
Abbildung 24 :Overlay der Probenergebnisse des Exsikkators mit der Füllmenge 0,1 ml Toluol..	52 -
Abbildung 25: Overlay der Probenergebnisse aus dem Exsikkator mit einer Toluol Menge von 0,5 ml.....	- 53 -
Abbildung 26: Overlay der Probenergebnisse aus dem Exsikkator mit einer Toluol Menge von 1 ml.....	- 53 -
Abbildung 27: Overlay der Probenergebnisse aus dem Exsikkator mit einer Toluolmenge von 5 ml.....	- 54 -
Abbildung 28: Screenshot der Probenmethode Seite 1	- 67 -
Abbildung 29: Screenshot der Probenmethode Seite 2	- 68 -
Abbildung 30: Screenshot der Probenmethode Seite 3	- 69 -
Abbildung 31: Screenshot der Probenmethode Seite 4.....	- 70 -
Abbildung 32: Screenshot der Flushmethode Seite 1	- 71 -
Abbildung 33: Screenshot der Flushmethode Seite 2	- 72 -
Abbildung 34: Screenshot der Fkushmethode Seite 3	- 73 -
Abbildung 35: Screenshot der Flushmethode Seite 4	- 74 -
Abbildung 36: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 1	- 75 -
Abbildung 37: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 2	- 76 -
Abbildung 38: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 3	- 77 -
Abbildung 39: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 4	- 78 -
Abbildung 40: Overlay der Ergebnisse der zweiten Probenmessungen der Kalibrierreihe Toluol und Toluol-D3	- 81 -
Abbildung 41: Overlay der Ergebnisse der zweiten Probenmessungen der Kalibrierreihe Toluol und Toluol-D3	- 81 -

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1: Daten von Toluol.....	- 16 -
Tabelle 2: Verwendete Geräte und Utensilien für die Untersuchung der Proben	- 19 -
Tabelle 3: Kenndaten zum verwendeten Toluol	- 19 -
Tabelle 4: Kenndaten zum verwendeten Toluol-D3	- 19 -
Tabelle 5: Programminformationen der Programme zum Auswerten der Messergebnisse.....	- 21 -
Tabelle 6: Tabellarische Darstellung der verschiedenen Versuche mit Probenanzahl und der Toluol Mengen.....	- 24 -
Tabelle 7: Tabellarische Darstellung der verwendeten Flaschen und Menge Toluol im Hauptversuch.....	- 24 -
Tabelle 8: Verdünnungsreihe von Toluol-D3	- 25 -
Tabelle 9: Temperaturprogramm von Säulenofen	- 26 -
Tabelle 10: Geändertes Temperaturprogramm der Probenmethode	- 27 -
Tabelle 11: Erste Temperaturen der Flushmethode	- 28 -
Tabelle 12: Änderung des Temperaturprogrammes der Flushmethode	- 28 -
Tabelle 13: Angaben zu Herstellung für Verdünnung von Toluol und entionisiertes Wasser	- 29 -
Tabelle 14: Angaben zur Herstellung der weiteren Endkonzentrationen	- 30 -
Tabelle 15: Angaben zur Herstellung der Stammlösung und der weiteren Verdünnungen von Toluol-D3	- 31 -
Tabelle 16: Angaben zur Herstellung von der Stammlösung und weiteren Verdünnungsstufen von Toluol	- 31 -
Tabelle 17: Angaben zur Herstellung von der höchsten Endkonzentration und dem internen Standard.....	- 32 -
Tabelle 18: Verdünnungsreihe von Toluol mit dem internen Standard Toluol-D3	- 32 -
Tabelle 19: Veränderte Parameter bei der Gasphasenmessung.....	- 33 -
Tabelle 20: Änderung mancher Parameter der Probenmethode.....	- 34 -
Tabelle 21: Kenndaten der Trennsäule DB-WAX	- 35 -

Tabelle 22: Ausgewähltes Temperaturprogramm vom Säulenofen.....	- 37 -
Tabelle 23: Ausgewähltes Temperaturprogramm von der Flushmethode	- 38 -
Tabelle 24: Daten zur Erstellung der Kalibriergerade mit Valoo	- 39 -
Tabelle 25: Toluolmengen im Exsikkator und im Headspace-Vial	- 45 -
Tabelle 26: Ermittelte Konzentrationen der Nullproben aus Masshunter.....	- 49 -
Tabelle 27: Tabelle aus der Masshunter Software mit den Werten der Kalibrierung von Toluol und Toluol-D3	- 82 -

9 Anhänge

9.1 Analysemethode mit allen Parametern für die Probenmessung

```
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS:   MSD 2
-----
D:\MassHunter\GCMS\1\methods\checkout\Permeation\Permeation_SIM_method19-11-21.M
Mon Dec 09 12:40:01 2019

Control Information
-----

Sample Inlet           : GC
Injection Source       : External Device
Mass Spectrometer      : Enabled

Injection Location:   Rear

No Sample Prep method has been assigned to this method.

GC
GC Summary
Run Time               6.3333 min
Post Run Time          0 min

Oven
Temperature
Setpoint               On
(Initial)              50 °C
Hold Time              3 min
Post Run               50 °C
Program
#1 Rate                30 °C/min
#1 Value               110 °C
#1 Hold Time           0 min
#2 Rate                30 °C/min
#2 Value               150 °C
#2 Hold Time           0 min

Equilibration Time    0 min
Max Temperature        250 °C
Maximum Temperature Override Disabled
Slow Fan               Disabled

Front SS Inlet N2
Mode                   Split
Heater                 Off
Pressure               Off
Total Flow              Off
Septum Purge Flow      Off
Liner                  Agilent 210-3003: 990 µL (Splitless, straight liner, non-deacti)

Back SS Inlet He
Mode                   Split
Heater                 On 250 °C
Pressure               On 1.1066 psi
Total Flow              On 13.5 mL/min
Septum Purge Flow      On 3 mL/min
Gas Saver              On 20 After 2 min mL/min
Split Ratio            20 :1
Split Flow              10 mL/min
Liner                  Agilent 5190-2292: 900 µL (Splitless, single taper, ultra inert)

Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line)

Permeation...d19-11-21.M Mon Dec 09 12:40:00 2019 Page: 2
```

Abbildung 28: Screenshot der Probenmethode Seite 1

Temperature	
Setpoint	On
(Initial)	250 °C
Post Run	0 °C
Column	
Column #1	
Flow	
Setpoint	On
(Initial)	0.5 mL/min
Post Run	3.2837 mL/min
Agilent 122-3232	
DB-FFAP	
40 °C-250 °C (250 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm	
Column lock	Unlocked
In	Back 38 Inlet He
Out	MSD
(Initial)	50 °C
Pressure	1.1066 psi
Flow	0.5 mL/min
Average Velocity	25.77 cm/sec
Holdup Time	1.9402 min
Column Outlet Pressure	0 psi
Front Detector FID	
Makeup	N2
Heater	Off
H2 Flow	Off
Air Flow	Off
Makeup Flow	Off
Carrier Gas Flow Correction	Does not affect Makeup or Fuel Flow
Flame	Off
Electrometer	On
Signals	
Signal #1: Test Plot	
Description	Test Plot
Details	
Save	Off
Data Rate	50 Hz
Dual Injection Assignment	Front Sample
Signal #2: Test Plot	
Description	Test Plot
Details	
Save	Off
Data Rate	50 Hz
Dual Injection Assignment	Back Sample
Signal #3: Test Plot	
Description	Test Plot
Details	
Save	Off
Data Rate	50 Hz
Dual Injection Assignment	Back Sample
Signal #4: Test Plot	
Description	Test Plot
Details	
Save	Off
Data Rate	50 Hz
Permeation...d19-11-21.M Mon Dec 09 12:40:00 2019	
Page: 3	

Abbildung 29: Screenshot der Probenmethode Seite 2

```
Dual Injection Assignment          Back Sample

                                GERSTEL MAESTRO

SYSTEM SETTINGS
Maestro Runtime      : 6.33 min
GC Cool Down Time   : 3 min

                                GERSTEL MPS PREP

Sample Prep          : not used

                                GERSTEL MPS Headspace Injection

SYRINGE SETTINGS
Syringe              : 2.5ml-HS
ITEX                 : not used - use these parameters if it becomes 'used'
Syringe Temperature : 80 °C
Flush Time           : 360 s

SAMPLE PREPARATION
Headspace            : from Incubator

Incubator             : Agitator
Incubation Temperature : 50 °C
Incubation Time       : 4.00 min
Agitator On Time      : 10 s
Agitator Off Time     : 1 s
Agitator Speed        : 250 rpm

SAMPLE PARAMETERS
Inj. Volume           : 250.0 uL
Inj. Speed             : 200.00 uL/s
Pullup Delay          : 0 s
Fill Volume           : 2500.0
Fill Strokes          : 0
Fill Speed             : 200.00 uL/s
Pre Inj. Delay        : 0 s
Post Inj. Delay       : 0 s
Inj. Penetration      : 25.00 mm
Sample Tray Type      : VT32-20
Vial Penetration       : 22.00 mm

MULTIPLE HEADSPACE SAMPLE ENRICHMENT (MHSE) AND/OR PRESSURIZE
Pressurize           : not used - use these parameters if it becomes 'used'
MHSE Inj. per Run    : 1

                                TUNE PARAMETERS for SN: US1446N502
                                -----

Trace Ion Detection is OFF.

Permeation...d19-11-21.M Mon Dec 09 12:40:00 2019          Page: 4
```

Abbildung 30: Screenshot der Probenmethode Seite 3

```
34.593 : EMISSION
70.007 : ENERGY
0.503  : REPELLER
89.822 : IONFOCUS
15.136 : ENTRANCE_LENS
1568.028 : EMVOLTS
          1833 : Actual EMV
          1.00 : GAIN FACTOR
2249.000 : AMUGAIN
134.813 : AMUOFFSET
1.000   : FILAMENT
1.000   : DCPOLARITY
12.527  : ENILENSOFFSET
9.252   : Ion_Body
-0.798  : EXTLENS
-29.000 : MASSGAIN
-24.000 : MASSOFFSET
```

END OF TUNE PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

9.2 Flushmethode mit allen Parametern

```
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS:  MSD 2
-----
D:\MassHunter\GCMS\1\methods\checkout\Permeation\Permeation_SIM_Flush2_M
Mon Dec 09 12:45:34 2019

Control Information
-----
Sample Inlet      : GC
Injection Source  : External Device
Mass Spectrometer : Enabled

Injection Location: Rear

No Sample Prep method has been assigned to this method.

GC
GC Summary
Run Time          6.3333 min
Post Run Time     0 min

Oven
Temperature
Setpoint          On
(Initial)        50 °C
Hold Time         3 min
Post Run         50 °C
Program
#1 Rate           30 °C/min
#1 Value          110 °C
#1 Hold Time      0 min
#2 Rate           30 °C/min
#2 Value          150 °C
#2 Hold Time      0 min

Equilibration Time 0 min
Max Temperature    250 °C
Maximum Temperature Override Disabled
Slow Fan           Disabled

Front SS Inlet N2
Mode               Split
Heater            Off
Pressure          Off
Total Flow        Off
Septum Purge Flow Off
Liner             Agilent 210-3003: 990 µL (Splitless, straight liner, non-deacti)

Back SS Inlet He
Mode               Split
Heater            On 250 °C
Pressure          On 1.1066 psi
Total Flow        On 13.5 mL/min
Septum Purge Flow On 3 mL/min
Gas Saver         On 20 After 2 min mL/min
Split Ratio       20 :1
Split Flow        10 mL/min
Liner             Agilent 5190-2292: 900 µL (Splitless, single taper, ultra inert )

Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line)

Permeation_SIM_Flush2_M Mon Dec 09 12:45:34 2019 Page: 2
```

Abbildung 32: Screenshot der Flushmethode Seite 1

```
Temperature
Setpoint          On
(Initial)        250 °C
Post Run         0 °C

Column
Column #1
Flow
Setpoint          Off
(Initial)        0.5 mL/min
Post Run         3.2837 mL/min

Agilent 122-3232
DB-FFAP
0 °C-250 °C (250 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm
Column lock      Unlocked
In               Back 33 Inlet He
Out             MSD
(Initial)       50 °C
Pressure        1.1066 psi
Flow            0.5 mL/min
Average Velocity 25.77 cm/sec
Holdup Time     1.9402 min

Column Outlet Pressure 0 psi

Front Detector FID
Makeup          N2
Heater          Off
H2 Flow         Off
Air Flow        Off
Makeup Flow     Off
Carrier Gas Flow Correction Does not affect Makeup or Fuel Flow
Flame           Off
Electrometer    On

Signals
Signal #1: Test Plot
Description     Test Plot
Details
Save           Off
Data Rate     50 Hz
Dual Injection Assignment Front Sample

Signal #2: Test Plot
Description     Test Plot
Details
Save           Off
Data Rate     50 Hz
Dual Injection Assignment Back Sample

Signal #3: Test Plot
Description     Test Plot
Details
Save           Off
Data Rate     50 Hz
Dual Injection Assignment Back Sample

Signal #4: Test Plot
Description     Test Plot
Details
Save           Off
Data Rate     50 Hz

Permeation_SIM_Flush2_.M Mon Dec 09 12:45:34 2019                                     Page: 3
```

Abbildung 33: Screenshot der Flushmethode Seite 2


```
Dual Injection Assignment          Back Sample

                                GERSTEL MAESTRO

SYSTEM SETTINGS
Maestro Runtime      : 6.93 min
GC Cool Down Time   : 3 min

                                GERSTEL MPS PREP

Sample Prep          : not used

                                GERSTEL MPS Headspace Injection

SYRINGE SETTINGS
Syringe              : 2.5ml-HS
ITEX                 : not used - use these parameters if it becomes 'used'
Syringe Temperature : 80 °C
Flush Time           : 600 s

SAMPLE PREPARATION
Headspace            : from Tray
Incubation Time      : 0.00 min

SAMPLE PARAMETERS
Inj. Volume          : 250.0 uL
Inj. Speed           : 200.00 uL/s
Pullup Delay         : 0 s
Fill Volume          : 2500.0
Fill Strokes         : 0
Fill Speed           : 200.00 uL/s
Pre Inj. Delay       : 0 s
Post Inj. Delay      : 0 s
Inj. Penetration     : 25.00 mm
Sample Tray Type     : UT32-20
Vial Penetration     : 22.00 mm

MULTIPLE HEADSPACE SAMPLE ENRICHMENT (MHSE) AND/OR PRESSURIZE
Pressurize           : not used - use these parameters if it becomes 'used'
MHSE Inj. per Run    : 1

                                TUNE PARAMETERS for SN: US1446N502
                                -----

Trace Ion Detection is OFF.

34.693 : EMISSION
70.007 : ENERGY
0.503  : REPELLER
89.822 : IONFOCUS

Permeation_SIM_Flush2_M Mon Dec 09 12:45:34 2019          Page: 4
```

Abbildung 34: Screenshot der Fkushmethode Seite 3

```
15.136 : ENTRANCE_LENS
1568.028 : EMVOLTS
                1833 : Actual EMV
                1.00 : GAIN FACTOR
2249.000 : AMUGAIN
134.813 : AMUOFFSET
1.000 : FILAMENT
1.000 : DCPOLARITY
12.527 : ENTLENSOFFSET
9.252 : Ion_Body
-0.798 : EXTLENS
-29.000 : MASSGAIN
-24.000 : MASSOFFSET

                END OF TUNE PARAMETERS
                -----

                END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS
                -----
```

Abbildung 35: Screenshot der Flushmethode Seite 4

9.3 Methode zur Temperaturänderung

```
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS:  MSD 2
-----
Mon Dec 09 12:52:37 2019

Control Information
-----
Sample Inlet       : GC
Injection Source   : External Device
Mass Spectrometer  : Enabled

Injection Location:  Rear

No Sample Prep method has been assigned to this method.

GC
GC Summary
Run Time           8 min
Post Run Time      0 min

Oven
Temperature
Setpoint           On
(Initial)         50 °C
Hold Time         3 min
Post Run          50 °C
Program
#1 Rate           15 °C/min
#1 Value          110 °C
#1 Hold Time      0 min
#2 Rate           40 °C/min
#2 Value          150 °C
#2 Hold Time      0 min

Equilibration Time 0 min
Max Temperature    250 °C
Maximum Temperature Override Disabled
Slow Fan           Disabled

Front SS Inlet N2
Mode               Split
Heater            Off
Pressure          Off
Total Flow        Off
Septum Purge Flow Off
Liner             Agilent 210-3003: 990 µL (Splitless, straight liner, non-deacti)

Back SS Inlet He
Mode               Split
Heater            On 250 °C
Pressure          On 1.1066 psi
Total Flow        On 13.5 mL/min
Septum Purge Flow On 3 mL/min
Gas Saver         On 20 After 2 min mL/min
Split Ratio       20 :1
Split Flow        10 mL/min
Liner             Agilent 5190-2292: 900 µL (Splitless, single taper, ultra inert |

Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line)
Temperature

Permeation...9-11-2019_M Mon Dec 09 12:52:36 2019 Page: 2
```

Abbildung 36: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 1

```
Setpoint          On
(Initial)         250 °C
Post Run          0 °C

Column
Column #1
Flow
Setpoint         Off
(Initial)        0.8 mL/min
Post Run         3.2837 mL/min

Agilent 122-3232
DB-FFAP
0 °C-250 °C (250 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm
Column lock      Unlocked
In               Back 38 Inlet He
Out              MSD
(Initial)        50 °C
Pressure         1.1066 psi
Flow             0.8 mL/min
Average Velocity 25.77 cm/sec
Holdup Time      1.9402 min

Column Outlet Pressure 0 psi

Front Detector FID
Makeup           N2
Heater           Off
H2 Flow          Off
Air Flow         Off
Makeup Flow      Off
Carrier Gas Flow Correction Does not affect Makeup or Fuel Flow
Flame            Off
Electrometer     On

Signals
Signal #1: Test Plot
Description      Test Plot
Details
Save             Off
Data Rate        50 Hz
Dual Injection Assignment Front Sample

Signal #2: Test Plot
Description      Test Plot
Details
Save             Off
Data Rate        50 Hz
Dual Injection Assignment Back Sample

Signal #3: Test Plot
Description      Test Plot
Details
Save             Off
Data Rate        50 Hz
Dual Injection Assignment Back Sample

Signal #4: Test Plot
Description      Test Plot
Details
Save             Off
Data Rate        50 Hz
Dual Injection Assignment Back Sample

Permeation...9-11-2019_M Mon Dec 09 12:52:36 2019                               Page: 3
```

Abbildung 37: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 2

GERSTEL MAESTRO

SYSTEM SETTINGS

Maestro Runtime : 8.00 min
GC Cool Down Time : 3 min

GERSTEL MPS PREP

Sample Prep : not used

GERSTEL MPS Headspace Injection

SYRINGE SETTINGS

Syringe : 2.5ml-HS
ITEX : not used - use these parameters if it becomes 'used'
Syringe Temperature : 60 °C
Flush Time : 600 s

SAMPLE PREPARATION

Headspace : from Incubator

Incubator : Agitator
Incubation Temperature : 50 °C
Incubation Time : 4.00 min
Agitator On Time : 10 s
Agitator Off Time : 1 s
Agitator Speed : 250 rpm

SAMPLE PARAMETERS

Inj. Volume : 1000.0 uL
Inj. Speed : 200.00 uL/s
Pullup Delay : 0 s
Fill Volume : 2500.0
Fill Strokes : 0
Fill Speed : 200.00 uL/s
Pre Inj. Delay : 0 s
Post Inj. Delay : 0 s
Inj. Penetration : 25.00 mm
Sample Tray Type : VT32-20
Vial Penetration : 22.00 mm

MULTIPLE HEADSPACE SAMPLE ENRICHMENT (MHSE) AND/OR PRESSURIZE

Pressurize : not used - use these parameters if it becomes 'used'
MHSE Inj. per Run : 1

TUNE PARAMETERS for SN: US1446N502

Trace Ion Detection is OFF.

```
34.593 : EMISSION
70.007 : ENERGY
0.503 : REPELLER
89.822 : IONFOCUS
15.136 : ENTRANCE_LENS
1568.028 : EMVOLTS
                1833 : Actual EMV
                1.00 : GAIN FACTOR

2249.000 : AMUGAIN
134.813 : AMUOFFSET
1.000 : FILAMENT
1.000 : DCPOLARITY
12.527 : ENTLENSOFFSET
9.252 : Ion_Body
-0.798 : EXTLENS
-29.000 : MASSGAIN
-24.000 : MASSOFFSET

                END OF TUNE PARAMETERS
                -----

                END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS
                -----
```

Abbildung 39: Screenshot der Methode zur Temperaturänderung Seite 4

9.4 Report aus Valoo für die Kalibrierung von Toluol-Wasser

- Datei 21.11.19 Kalibrierung toluol-wasser ffap.val
- Pfad
C:/Users/Tabitha/Desktop/Studium/Bachelorarbeit/Projekt
Permeation/Kalibrierungen/valoo, toluol wasser/
- Datum 19.01.2020
- Projekttyp Kalibrierung
- Titel Kalibrierung Toluol-Wasser 21.11.2019
- Anzahl der Werte 18
- Untere Grenze 0.1000 c (ppb)
- Obere Grenze 1.2500 c (ppb)
- x - Einheit c (ppb)
- y - Einheit Peakarea (a.u.)
- Kommentar
Kalibrierung mit neuer Säule FFAP
Spritze wurde ausgetauscht
Liner ausgetauscht, Septen gewechselt
Ionenquelle gründlich gereinigt
21.11.19: Die Kalibrierung wurde bei 0,75ppb abgebrochen, da Spritze verbogen
(Nullmessungen)
22.11.19: es wurden die Konz. 1,0 und 1,25 gemessen
25.11.19: die restlichen Werte bis 2ppb wurden gemessen
-> Kalibriergerade wurde am 25.11. erstellt -> eventuell standen die Proben zu
lange rum
-> Proben 1,5 ; 1,75 und 2ppb standen zu lange rum, zu große Streuung daher
wurden diese werte aus der Kalbrierung entfernt

Kalibrierfunktion

- Signifikanzniveau 5.0 %
- Lineare Kalibrierung ($y = a + bx$)
 - Steigung (b) 303886.2942 Peakarea (a.u.) /c (ppb)
 - Achsenabschnitt (a) 23041.2945 Peakarea (a.u.)
 - Reststandardabweichung (S_y) 12764.6491 Peakarea (a.u.)
 - Gleichung $y = 23041.2945 + 303886.2942x$
 - Verfahrensstandardabweichung (S_{x0}) 0.0420 c (ppb)
 - Verfahrensvariationskoeffizient (V_{x0}) 6.55 %
 - T - Faktor (t) 2.1200
 - Korrelationskoeffizient (r) 0.9952

Validierungsparameter

- Linearitätstest
 - Signifikanzniveau 5.0 %
 - Vergleich - Kalibrierfunktion 2.Grades Die Kalibrierung ist linear
 - Referenzgröße 4.5412

- Prüfgröße	0.5667
- Residualanalyse	Die Kalibrierung ist nicht linear
• Ausreißertests	
- Signifikanzniveau	5.0 %
- X - Wert	1.2500 c (ppb)
- Y - Wert	376450.0000 Peakarea (a.u.)
- t-Tests	Max. Abweichung ist ein Ausreißer
- F-Test	Max. Abweichung ist ein Ausreißer
- Referenzgröße	7.3203
- Prüfgröße	4.5412
• Varianzenhomogenitätstest	Homogenität vorhanden
- Signifikanzniveau	5.0 %
- Prüfgröße	6.9776
- Referenzgröße	19.0000

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

• DIN 32645	
- Signifikanzniveau	5.0 %
- Relative Ergebnisunsicherheit	33 %
- T - Faktor (einseitig)	1.7460
- Kritischer Wert der Messgröße	47415.0429 Peakarea (a.u.)
- Nachweisgrenze	0.0802 c (ppb)
- Untere Nachweisgrenze	Numerisch nicht berechenbar
- Obere Nachweisgrenze	Numerisch nicht berechenbar
- Erfassungsgrenze	0.1604 c (ppb)
- T - Faktor (zweiseitig)	2.1200
- Bestimmungsgrenze	0.2815 c (ppb)
- Untere Bestimmungsgrenze	Numerisch nicht berechenbar
- Obere Bestimmungsgrenze	Numerisch nicht berechenbar

9.5 Chromatogramme der Messergebnisse der Kalibrierreihe Toluol mit Toluol-D3

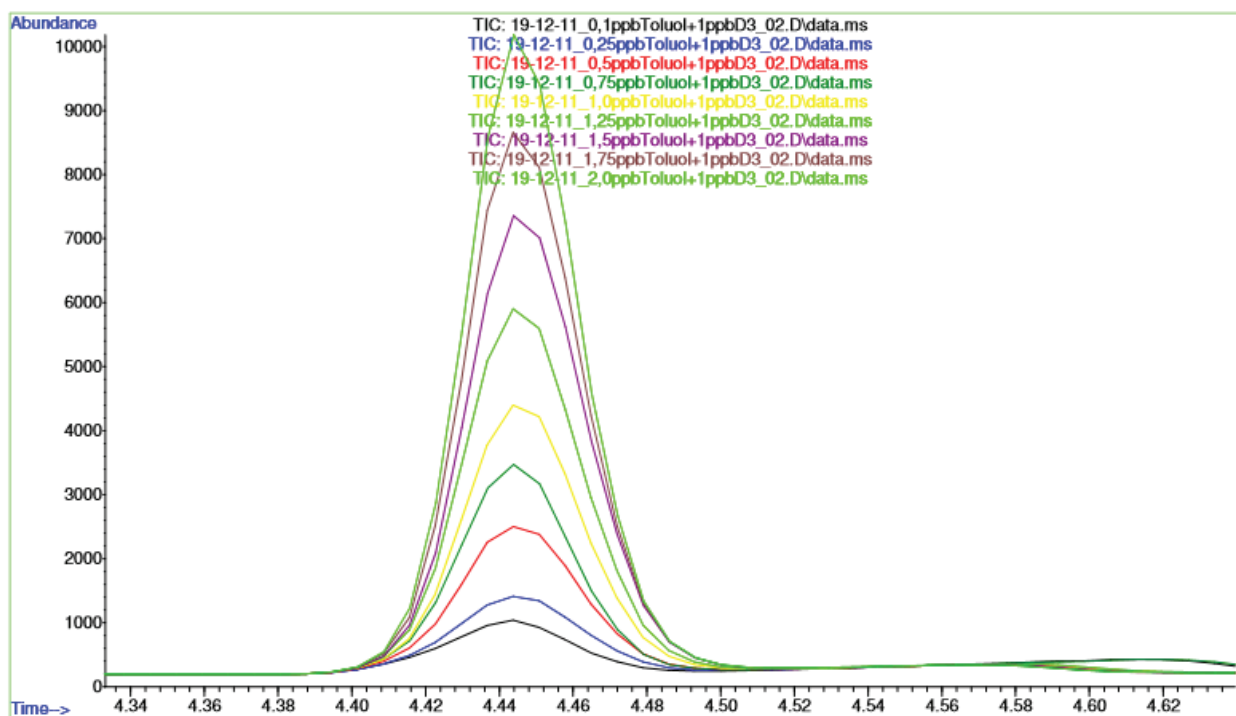


Abbildung 40: Overlay der Ergebnisse der zweiten Probenmessungen der Kalibrierreihe Toluol und Toluol-D3

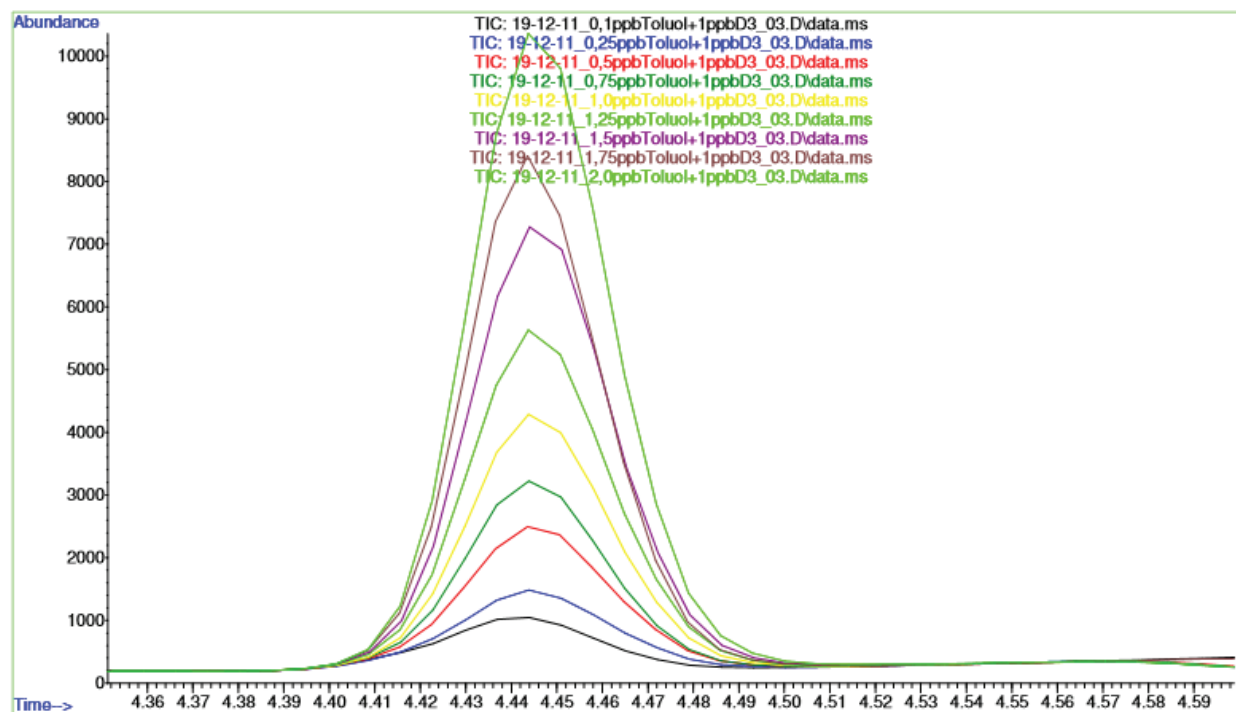


Abbildung 41: Overlay der Ergebnisse der zweiten Probenmessungen der Kalibrierreihe Toluol und Toluol-D3

9.6 Ergebnisse aus der MassHunter Software

Tabelle 27: Tabelle aus der Masshunter Software mit den Werten der Kalibrierung von Toluol und Toluol-D3

Toluol Method				Toluol Results						Qualifier (92.0) Results		Qualifier (95.0) Results		
Name	Type	Level	Acq. Date-Time	Dil.	Exp. Conc.	RT	Resp.	Calc. Conc.	Final Conc.	Accuracy	Ratio	RT	Resp.	Ratio
19-12-11_0.1ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	1	11.Dez.19 15:25	1	0.1	4.44	1565.53	0.18	0.18	176.40	60.20	4.42	440.92	81.21
19-12-11_0.1ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	1	11.Dez.19 15:38	1	0.1	4.44	1566.58	0.18	0.18	175.01	52.62	4.42	444.48	85.37
19-12-11_0.1ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	1	11.Dez.19 15:50	1	0.1	4.44	1670.61	0.18	0.18	164.78	59.25	4.42	450.58	63.26
19-12-11_0.25ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	2	11.Dez.19 16:14	1	0.25	4.44	2524.19	0.26	0.26	105.23	53.00	4.42	487.82	84.48
19-12-11_0.25ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	2	11.Dez.19 16:27	1	0.25	4.44	2575.58	0.26	0.26	104.10	58.67	4.42	502.88	80.50
19-12-11_0.25ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	2	11.Dez.19 16:40	1	0.25	4.44	2734.75	0.28	0.28	113.94	64.71	4.42	489.88	85.32
19-12-11_0.5ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	3	11.Dez.19 17:03	1	0.5	4.44	4899.01	0.47	0.47	94.41	55.37	4.42	538.94	81.15
19-12-11_0.5ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	3	11.Dez.19 17:16	1	0.5	4.44	5156.80	0.53	0.53	107.00	60.18	4.42	502.16	68.13
19-12-11_0.5ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	3	11.Dez.19 17:29	1	0.5	4.44	4973.26	0.51	0.51	101.03	58.21	4.42	512.15	83.12
19-12-11_0.75ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	4	11.Dez.19 17:52	1	0.75	4.44	6880.20	0.68	0.68	91.31	57.11	4.42	526.14	86.08
19-12-11_0.75ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	4	11.Dez.19 18:05	1	0.75	4.44	6692.06	0.67	0.67	89.72	56.56	4.42	520.67	82.71
19-12-11_0.75ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	4	11.Dez.19 18:18	1	0.75	4.44	6369.60	0.67	0.67	89.62	57.42	4.42	496.09	80.01
19-12-11_1.0ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	5	11.Dez.19 18:41	1	1	4.44	9118.96	0.93	0.93	92.60	54.36	4.42	518.25	77.47
19-12-11_1.0ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	5	11.Dez.19 18:54	1	1	4.44	9301.02	0.90	0.90	89.85	55.37	4.42	544.52	74.53
19-12-11_1.0ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	5	11.Dez.19 19:07	1	1	4.44	8768.72	1.02	1.02	101.61	58.35	4.42	454.72	63.46
19-12-11_1.25ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	6	11.Dez.19 19:31	1	1.25	4.44	12684.76	1.20	1.20	96.36	54.85	4.42	556.03	85.12
19-12-11_1.25ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	6	11.Dez.19 19:43	1	1.25	4.44	12852.22	1.28	1.28	102.23	53.97	4.42	531.33	61.70
19-12-11_1.25ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	6	11.Dez.19 19:56	1	1.25	4.44	11887.02	1.16	1.16	92.48	56.50	4.42	542.64	82.44
19-12-11_1.5ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	7	11.Dez.19 20:20	1	1.5	4.44	14171.93	1.42	1.42	94.94	55.87	4.42	526.29	77.25
19-12-11_1.5ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	7	11.Dez.19 20:33	1	1.5	4.44	15821.21	1.49	1.49	99.35	58.53	4.42	561.68	84.30
19-12-11_1.5ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	7	11.Dez.19 20:45	1	1.5	4.44	15451.64	1.48	1.48	98.86	57.67	4.42	551.26	85.98
19-12-11_1.75ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	8	11.Dez.19 21:09	1	1.75	4.44	18855.79	1.79	1.79	102.43	57.36	4.42	557.33	74.66
19-12-11_1.75ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	8	11.Dez.19 21:22	1	1.75	4.44	18596.89	1.73	1.73	98.83	58.24	4.42	569.60	75.91
19-12-11_1.75ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	8	11.Dez.19 21:34	1	1.75	4.44	17343.14	1.73	1.73	98.90	55.00	4.42	530.81	78.55
19-12-11_2.0ppbToluol+1ppbD3_01	Cal	9	11.Dez.19 21:58	1	2	4.44	22010.79	2.07	2.07	103.65	56.73	4.42	563.16	74.56
19-12-11_2.0ppbToluol+1ppbD3_02	Cal	9	11.Dez.19 22:11	1	2	4.44	19915.46	2.17	2.17	108.38	65.04	4.42	487.41	80.73
19-12-11_2.0ppbToluol+1ppbD3_03	Cal	9	11.Dez.19 22:24	1	2	4.44	22226.29	2.04	2.04	102.19	57.98	4.42	576.70	77.46

Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt worden ist und ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Teststellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind durch Zitate als solche gekennzeichnet.

Ich erkläre weiterhin, dass die abgegebene digitale Version mit der eingereichten schriftlichen Arbeit übereinstimmt.

Ort, Datum

Eigenhändige Unterschrift