Hochschule Neubrandenburg
University of Applied Sciences

Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften
Studiengang Lebensmitteltechnologie

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science (B.Sc.)

Thema:

Analyse der VOC- Permeation in PET- Flaschen

Eingereicht bei: Prof. Dr. Leif- Alexander Garbe
Prof. Dr. Marco Ebert

Vorgelegt von: Lisa Grohs

URN: urn:nbn:de:gbv:519-thesis 2020-0104-9

Neubrandenburg, 21.02.2020

Abstract

High concentrations of volatile organic compounds (VOC) are present at petrol stations due to the petroleum-based air pollutants. Therefore, water bottles at petrol stations are exposed to the risk of food contamination by VOC due to permeation. VOC are known to cause human health problems– even in low concentrations of the order of parts per billion (ppb). The aim of this thesis was to analyze the permeation of VOC in single- use water bottles made of PET according to providing food safety. For this research toluene is used as a representative of VOC. Water bottles were exposed in a gas concentration of 4.54 mg/ l of toluene during an incubation time of six weeks. Positive samples as well as negative and control samples without toluene were realized to compare the permeated amounts. Stable isotope dilution assay coupled to headspace gas chromatography- mass spectrometry was used for the qualitative and quantitative analysis of the toluene. The GC- MS measurement resulted in the highly increasing of the peak areas due to permeation of toluene during the incubation time. All in all, concentrations of approx. 540 ppb were detected. These levels are estimated to be harmful to health. Nevertheless, the high gas concentrations of the experiments represent extremes, which are much less in practice.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **III**

Symbolverzeichnis **IV**

Abbildungsverzeichnis **V**

Tabellenverzeichnis **VI**

1. Einleitung **1**

2. Stand der Wissenschaft und Technik **3**

2.1 Permeation ... 3

2.1.1 Physikalische Grundlagen der Permeation ... 3

2.1.2 Einflussfaktoren der Permeation ... 4

2.1.3 Toluol als Vertreter der VOC ... 6

2.1.4 PET als Getränkeverpackungsmaterial ... 7

2.1.5 Verbesserung der Barriereeigenschaften von PET ... 8

2.2 Gaschromatographie- Massenspektrometrie- Kopplung ... 9

2.2.1 Gaschromatographie ... 9

2.2.2 Massenspektrometrie ... 12

2.2.3 Fragmentierung Toluol und Toluol D3 ... 15

2.3 Stable isotope dilution assay (SIDA) ... 17

2.3.1 Deuterierung von Toluol ... 17

2.3.2 Prinzip SIDA ... 17

2.3.3 Quantifizierung mittels SIDA ... 18

2.3.4 Einsatz und Vorzüge von SIDA ... 19

2.4 Permeation von Toluol ... 20

3. Material und Methoden **21**

3.1 Projektübersicht ... 21

3.2 Bestimmung der Permeation von Toluol ... 22

3.2.1 Materialien und Geräte ... 22

3.2.2 Konstruktion der Versuchsapparatur und Probennahme ... 24

3.2.3 Chromatographie des Permeanden ... 25

3.2.4 Quantifizierung des Permeanden ... 25

3.3 Verfahren der statistischen Auswertung 26

4. Ergebnisse 29

4.1 Auswertung der Kalibrierungsgeraden 29

4.2 Untersuchung der Nullproben 31

4.3 Untersuchung der Kontrollgruppe 33

4.4 Permeation von Toluol der Inkubationsgruppe 34

4.5 Gesamtauswertung des Lagerversuchs 36

5. Diskussion 38

5.1 Messfehleranalyse und Handlungsempfehlungen 38

5.2 Einordnung der Messergebnisse 40

5.3 Ausblick 42

6. Zusammenfassung 43

Literaturverzeichnis VIII

Anhang VIII

Erklärung über die selbstständige Anfertigung dieser Arbeit XI

Abkürzungsverzeichnis

BTEX	Gruppe aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
EI	Elektronenstoßionisation
EVOH	Ethylenvinylalkohol
FE	Flächeneinheiten (vereinfachte Einheit für die Peakflächen)
GC	Gaschromatographie
HS	Headspace
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
NIST	National Institute of Standards and Technology
P	Permeationskoeffizient
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylennaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
ppb	Sarts per billion
SIDA	Stable isotope dilution assay (Stabilisotopenverdünnungsanalyse)
SIM	Selected ion monitoring
VOC	Volatile organic compounds (Flüchtige organsiche Verbindungen)
VK	Variationskoeffizient

Symbolverzeichnis

$^{+\cdot}$	Radikalkation
$^{+}$	Kation
$[\text{Molekül}]^{+}$	Delokalisierte Ladung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wechselwirkungen und Stoffübergänge zwischen Packmittel (P), Füllgut (F) und Umwelt (U) (Piringer, 1993) 3
Abbildung 2: Grundlegende Vorgänge der Permeation (Haberstroh, et al., 2002) 4
Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (spektrum, 1998) 10
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Injektors (Meyer, 2013) 11
Abbildung 5: Phasen eines Headspace- Vials (Restek, 2000), G= Gasphase (Headspace-Phase), S= Probenphase 11
Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines GC/MS- Systems (scientific crawford, Zugriff: 2019) 13
Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Ionenquelle (Wesener, 2011) 14
Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenfilters (Hartmann, 2016) 14
Abbildung 9: 70 eV EI- Massenspektrum von Toluol (NIST, 2018) 15
Abbildung 10: Fragmentierungsreaktion zur Erzeugung von m/z 91, 65, 39 (Gross, 2013) . 16
Abbildung 11: Phenylische- Spaltung zur Erzeugung von m/z 77 und 51 (Gross, 2003) 16
Abbildung 12: 70 eV EI- Massenspektrum von Toluol- D3 (NIST, 2018) 16
Abbildung 13: Strukturformel von Toluol D3 17
Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur 25
Abbildung 15: Relative Peakflächen in Abhängigkeit zu den Konzentrationen (0,1- 2 ppb). 29
Abbildung 16: Verhältnis der Soll- zur Ist- Konzentration der Kalibrierungsmessung 30
Abbildung 17: Relative Peakflächen gegenüber den Konzentrationen (300- 800 ppb) 31
Abbildung 18: Peakflächen des Toluols der Nullproben 32
Abbildung 19: Kalkulierte Toluol- Konzentrationen der Nullproben 32
Abbildung 20: Peakflächen des Toluols der Proben der Kontrollgruppe 33
Abbildung 21: Peakflächen des Toluols der inkubierten Proben 35
Abbildung 22: Kalkulierte Toluol- Konzentrationen der inkubierten Proben 35
Abbildung 23: Peakflächen des Toluols der Nullproben mit der Kontrollgruppe 36
Abbildung 24: Peakflächen des Toluols der Kontroll- und Inkubationsgruppe 36

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stoffidentifizierung des Toluols (Umweltbundesamt, 2016) 6
Tabelle 2: Projektübersicht der Lagerversuche 21
Tabelle 3: Kennzeichnung der PET- Flasche 22
Tabelle 4: Herstellerbezeichnungen und Probenhaltungsvolumen der Lagerungsgeräte 22
Tabelle 5: Verwendete Chemikalien 23
Tabelle 6: Betriebsparameter der verwendeten Analysengeräte 23
Tabelle 7: Verwendete Programme 24
Tabelle 8: Temperaturprogramm 25
Tabelle 9: Vergleich der Peakflächen und Konzentrationen der Nullproben, Kontroll- und Inkubationsgruppe 37

1. Einleitung

Der Kunststoff Polyethylenterephthalat (PET) erfüllt die zunehmenden Anforderungen an eine sichere und einfache Handhabung sowie kostengünstige Distribution. Daher genießt er eine hohe und stetig wachsende Beliebtheit. Auf dem Getränkesektor gewinnt PET als Verpackungsmaterial stetig an Bedeutung. Mit 71,4 % macht Einweg- PET in Deutschland im Jahr 2017 den größten Anteil für Verpackungen von alkoholfreien Getränken aus (Heinrich, 2018). Im Gegensatz zu beispielsweise Glasverpackungen sind die Barrierewirkungen des Einweg- PETs als nachteilig anzusehen. Mangelhafte Barriereeigenschaften eines Verpackungsmaterials ermöglichen unter anderem Permeationen von Gasen aus der Umgebungsluft in Getränkeflaschen und in umgekehrter Richtung.

Da an Tankstellen neben Benzin, Öl und Autozubehör vermehrt Lebensmittel zu erwerben sind, lässt sich dort der Effekt der Permeation beobachten. Die umgebenen Schadstoffe an Tankstellen können in die verkäuflichen Getränkeflaschen permeieren und damit zur Lebensmittelkontamination führen. Die Schadstoffe stellen leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe dar und finden sich unter anderem im Kraftstoff und in Lösemitteln, durch Ausdünstung von beispielsweise Druckerzeugnissen, wieder. Diese Verbindungen lassen sich als volatile organic compounds (VOC) zusammenfassen und werden als gesundheitsschädigend eingestuft. Aus diesem Grund ist die Überwachung und Quantifizierung von VOC zur Gewährleistung der Produktsicherheit entscheidend.

Qualitative Veränderungen des Inhalts von Getränkeflaschen können während des Transportes und der Lagerung erfolgen. Die Sicherheit des Verbrauchers steht beim Inverkehrbringen von Lebensmitteln stets an erster Stelle. Daher gilt es diese zu schützen. In dieser Arbeit soll die Permeation von Toluol als Vertreter der VOC genauere Betrachtung finden. Bei der dargestellten Beispielsituation des Verkaufs von Getränkeflaschen an Tankstellen kann Toluol aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit als Modellsubstanz für Benzol gesehen werden.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Permeationsvermögens von Toluol in Einweg PET- Flaschen zur Einordnung des Gefahrenpotentials. Die weitere Vervollkommnung des Verbraucherschutzes und der Qualitätssicherung ist dabei das übergeordnete Ziel. Dazu werden ohne direkten Kontakt, äußerlich mit Toluol versetzte PET- Flaschen unter definierten Bedingungen hermetisch von der Umgebungsluft abgeschlossen gelagert. Nach einer Lagerungszeit von sechs Wochen werden die Proben mit Hilfe einer

gaschromatographisch- massenspektrometrischen Untersuchung analysiert. Zusätzlich werden Nullproben zur Ermittlung der Toluol- Konzentration zum Zeitpunkt t=0 direkt analysiert. Ebenfalls wird eine Kontrollgruppe unter gleichen Bedingungen wie die Inkubationsgruppe gelagert und untersucht. Die Kontrollgruppe wird jedoch nicht mit Toluol in Kontakt gebracht und dient daher dem Vergleich zur Bestimmung der in das Füllgut übergegangenen Menge des Toluols. Zur Quantifizierung der Analysenergebnisse wird ein deuterierter Standard, dem Toluol- D3, im Rahmen einer stabilen Isotopenverdünnungsanalyse angewandt.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Permeation

2.1.1 Physikalische Grundlagen der Permeation

Bei Verwendung von Füllgütern sind Wechselwirkungen in Form von Transportvorgängen mit dem Packmittel und der Umwelt möglich. Diese sind in Abbildung 1 dargestellt. Als Wechselwirkung gelten alle Stoffübergänge, die in das Füllgut herein oder heraus ablaufen. Gemäß des Fick'schen Gesetzes sind Stoffübergänge abhängig von den chemisch- physikalischen Eigenschaften, der Kontaktdauer und der Temperatur (Rück, 2009).

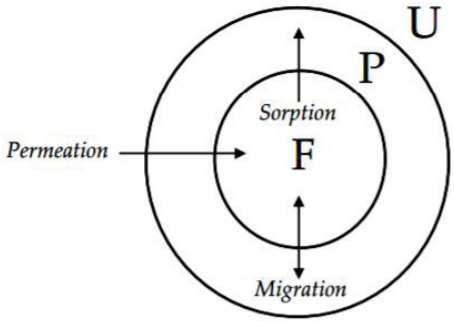


Abbildung 1: Wechselwirkungen und Stoffübergänge zwischen Packmittel (P), Füllgut (F) und Umwelt (U) (Piringer, 1993)

An der Grenzfläche zwischen Füllgut und Packmittel lässt sich Sorption beobachten. Unter dem Begriff der Sorption versteht man die Adsorption und Desorption an der Grenzfläche zwischen gasförmiger bzw. flüssiger Phase mit der festen Phase, bis zur Einstellung eines reversiblen Gleichgewichtes. Dieses lässt sich unter anderem durch Temperatur und Konzentrationsänderung beeinflussen (Wedler, 2004).

Die Stoffübergänge aus dem Packmittel in das Füllgut und in umgekehrter Richtung werden hingegen als Migration bezeichnet. Insbesondere bei flüssigen Füllgütern lässt sich der Effekt der Migration beobachten (Piringer, 1993). Bei einer Migration kommt es zur Adsorption des zu transportierenden Stoffes an der Grenzfläche zwischen Verpackung und Füllgut sowie zur Diffusion durch die Grenzfläche (Rück, 2009).

Der Übergang von Stoffen aus der Umgebung in das Füllgut und in umgekehrter Richtung wird als Permeation bezeichnet. Die Diffusion und die Sorption stellen dabei Grundlagen der Permeation dar. Die Permeation ist auf vier grundlegende Schritte zurückführbar. In Abbildung 2 sind die grundlegenden Schritte dargestellt. Im ersten Schritt lagern sich die

Moleküle an die Oberfläche des Polymers an (Adsorption). Das Molekül wird anschließend im Polymer aufgenommen (Absorption). Darauffolgend durchdringen die Moleküle die Polymerwand entlang eines Konzentrationsgradienten (Diffusion). Im letzten Schritt werden die permeierten Moleküle nach Durchdringung des Polymers an der gegenüberliegenden Fläche an das umgebene Medium abgegeben (Desorption). Absorption und Desorption verlaufen hierbei nach dem Henry'schem Gesetz. Die Diffusion durch die Membran hingegen nach dem Fick'schem Gesetz (Rück, 2009).

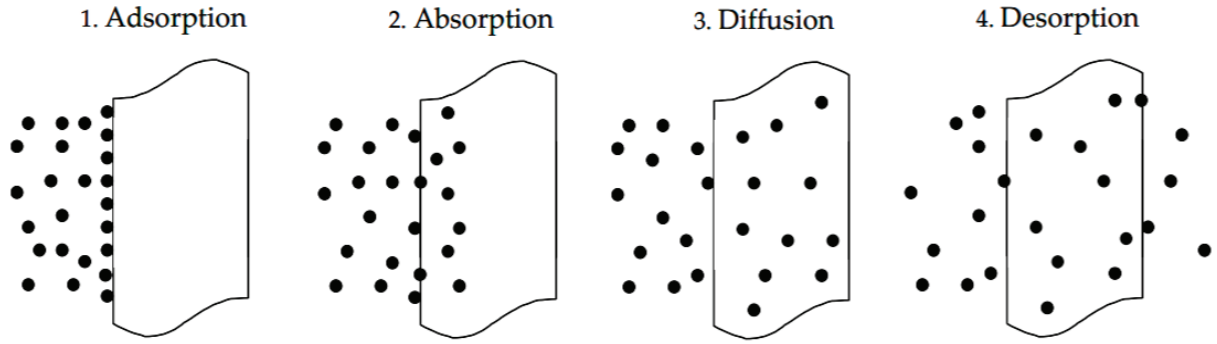


Abbildung 2: Grundlegende Vorgänge der Permeation (Haberstroh, et al., 2002)

Durch Kunststoffe können kleine Moleküle, wie zum Beispiel Gase, Dämpfe und Aromen permeieren. Dies kann aufgrund zwei verschiedener Prozesse erfolgen. Zum einen können Gase und Dämpfe auf Grund von Druck- und Partialdruckdifferenzen durch Poren im Material permeieren. Dies wird als *Poren- Effekt* bezeichnet. Zum anderen kann der *Lösungs- Diffusions- Effekt* auftreten. Dabei lösen sich die Gase und Dämpfe im Polymer durch einen Konzentrationsgradienten in Richtung niedrigerer Konzentration, sodass sie diffundieren und wieder desorbieren (Robertson, 1993). Bei intakten Getränkeverpackungen ist jedoch ausschließlich der Lösungs- Diffusions- Effekt zu betrachten (Piringer, 1993). Die Wechselwirkungen werden unter anderem durch Reaktionen des Füllgutes mit permeierten Sauerstoff oder durch Permeation erzeugten Gasverlust ausgelöst und führen zu geschmacklichen Beeinträchtigungen (Salame, 1974).

2.1.2 Einflussfaktoren der Permeation

Zur Beschreibung der Permeation dient der Permeationskoeffizient (P). Der Zahlenwert dieser Materialkonstante wird als Maß für den Teilchenstrom durch das Polymer angesehen. P stellt das Produkt aus dem Diffusionskoeffizient und dem Löslichkeitskoeffizienten dar und ist unter anderem von der permeierenden Stoffmenge, der Schichtdicke, der Fläche, der Zeit und der Druckdifferenz abhängig. Die Stoffmenge

wird je nach Art des Permeanden in Masse-, Mol-, oder Volumeneinheiten angegeben (Piringer, 1993).

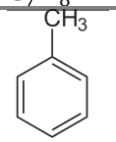
Bei Polymeren lassen sich Zwischenräume im Netzwerk identifizieren. Durch thermisch ausgelöste Kettenbewegungen können Hohlräume verursacht werden. Diese bieten Grundlage für die Permeation. Entscheidend für die Permeation ist hierbei die Größe, der Abstand und die Anzahl der Hohlräume. Darüber hinaus ist eine Aktivierungsenergie zur Durchdringung der diffundierenden Moleküle durch die Membran notwendig (Robertson, 1993). Neben den chemischen Eigenschaften der VOC, wie Polarität und Siedepunkt, ist die Permeation von weiteren Punkten abhängig. Im Folgenden sind Einflussfaktoren auf die Permeation durch Polymere aufgelistet:
Die Beschaffenheit von Kunststoffflaschen und -deckeln hat einen Einfluss auf die Permeation. Durch Erhöhung des kristallinen Strukturanteils, der Dichte, der Molmasse und der Molekülorientierung kann die Permeation verringert werden. Im Gegensatz dazu kann die Permeation erhöht werden durch Doppelbindungen im Polymer und durch hohe Polarität. Weiterhin spielt der Vernetzungsgrad und die Zugabe von Additiven und Weichmachern ebenfalls eine Rolle für die Permeationsfähigkeit (Pascat , 1986).
Ebenfalls führen Wechselwirkungen zwischen Gas und Polymer zu unterschiedlichen Permeationsraten. Grundsätzlich gilt, je kleiner das Gasmolekül, desto höher ist der Diffusionskoeffizient. Unpolare Gase, wie Sauerstoff und Stickstoff, lösen sich besser in unpolaren, hydrophoben Polymeren wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Daraus ergibt sich ein höherer Permeationskoeffizient. Diese hydrophoben Polymere stellen im Gegenzug eine gute Barriere gegenüber polarem Wasserdampf dar. Dahingegen stellt PET, als Polymer mit polaren Gruppen eine gute Barriere gegenüber Sauerstoff und Stickstoff dar (Müller, 2003).
Weiterhin lässt sich eine Abhängigkeit zwischen der Konzentration an flüchtigen Stoffen in der Atmosphäre und der Permeation beobachten. Das Diffusionsverhalten kann generell durch die Fick’schen Gesetze beschreiben werden. Lediglich in Sonderfällen hängen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten von der Konzentration und der Zeit ab (Robertson, 1993).
Ein mehrschichtiger Aufbau von Kunststoffen verläuft analog zur Elektrizitäts- bzw. Wärmelehre von hintereinander geschalteten Widerständen. Der Massentransport ist durch zunehmender Anzahl an Schichten durch Erhöhung des Widerstandes eingeschränkt, da sich die Partialdrücke in jeder Schicht linear ändern. Auch

Dichtematerialien von Verschlüssen haben einen Einfluss auf das Permeationsvermögen (Hwang, 1974).

2.1.3 Toluol als Vertreter der VOC

Die Abkürzung VOC steht für *volatile organic compound* und beschreibt flüchtige organische Verbindungen. Charakteristisch für diese Gruppe ist ein Siedebereich von ca. 50- 260 °C. Zur Gruppe der VOC gehören beispielsweise Alkohole, Aromaten, Alkane, Aldehyde sowie organische Säuren (Umweltbundesamt, 2007). Damit zählt Toluol, als aromatischer Kohlenwasserstoff, zur Gruppe der VOC.
Toluol stellt eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit dar, die einen charakteristischen Geruch aufweist. In seinen Eigenschaften ähnelt es dem Benzol stark. In Tabelle 1 sind die grundlegenden physikalisch- chemischen Eigenschaften von Toluol dargestellt. Sein systematischer Name lautet Methylbenzol (Spritzendorfer, 2018).

Tabelle 1: Stoffidentifizierung des Toluols (Umweltbundesamt, 2016)

Summenformel	C_7H_8
Strukturformel	
Molekulargewicht [g/ mol]	92,15
Siedepunkt [°C] (bei 1013 hPa)	110,6
Dichte [g/cm^3] (bei 20 °C)	0,87

Toluol kommt unter anderem in Erdöl und Vulkangasen vor. Bedeutendere Emissionsquellen von Toluol stellen in der Außenluft jedoch Tankstellen, aufgrund der umgebenen, flüchtigen Kraftstoffe, Industriestandorte und der Automobilverkehr dar. In Innenräumen zählen Tabakrauch sowie Lösemittel wie Verdünner, Reinigungsmittel, Klebstoffe und Druckfarben als Quellen für Toluol. In verkehrsreichen Gebieten kann die Konzentration deutlich höher als 10 µg/ m^3 liegen (Umweltbundesamt, 2016). An Tankstellen können beispielsweise Toluol- Konzentrationen von bis zu 9.000 µg/ m^3 gemessen werden. Diese Konzentration kann auf ein Level von 2.400 ppb zurückgeführt werden (Bartkow, et al., 2010). Die Rückstände von Toluol in Lebensmitteln an Tankstellen sind überwiegend auf die Kontaminationen durch die Kraftstoffe und Druckerzeugnisse zurückzuführen (Druck, 1993).
Die Auswirkungen von Toluol sind Schläfrigkeit und Benommenheit bis hin zu tödlichen Folgen, die bei peroraler Aufnahme oder Endringen in die Atemwege ausgelöst werden

können. Insgesamt können bei längerem oder wiederholtem Kontakt die Organe, insbesondere das zentrale Nervensystem, geschädigt werden. Daher ist es von großer Bedeutung auf den richtigen Umgang mit Toluol zu achten und seine Konzentrationen in der Umgebungsluft gering zu halten. Dazu zählt bei Verwendung von Toluol- haltigen Produkten eine sehr gute Be- und Entlüftung des Arbeitsraumes, da auch niedrige Konzentration zur Atemwegserkrankung führen können (Spritzendorfer, 2018); (Paulussen, 2016).

Die Weltgesundheitsorganisation schreibt einen Luftqualitätsleitwert für Toluol von 8 mg/ m^3 auf der Basis der toxischen Wirkung (über 24 Stunden) vor. Vom Umweltbundesamt wurden 3 mg/ m^3 Toluol als Richtwert für die Raumluft festgelegt. Für die Wasserqualität wird hingegen gemäß der Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 20 µg /l der Summe aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) vorgeschrieben (Uhlenberg, 2008).

Gemäß VERORDNUNG (EU) Nr. 10/ 2011, die sich mit für den Lebensmittelkontakt bestimmten Materialien und Gegenstände aus Kunststoff befasst, ist Toluol nicht als Substanz für den Lebensmittelkontakt zugelassen (Europäische Union, 2011). Da Toluol als Lösemittel in Druckfarben von Lebensmittelverpackungen enthalten sein kann, besteht jedoch die Möglichkeit des Übertritts von Toluol auf das Lebensmittel. Durch Permeation der VOC können organoleptische Veränderungen des Lebensmittels auftreten. Dazu wurden in den 80er Jahren bei Untersuchungen in Lebensmitteln um die 50 µg/ kg an Toluol nachgewiesen. Gehalte in Tankstellenauslagen und im Zeitschriftenhandel lagen dabei um ein bis zwei Größenordnungen höher (Umweltbundesamt, 2016).

2.1.4 PET als Getränkeverpackungsmaterial

Die wichtigste Aufgabe einer Verpackung stellt ihre Schutzfunktion dar. Verpackungen müssen dem Lebensmittel Schutz gegenüber beispielsweise Aromaverluste oder Wasserdampfaufnahme gewährleisten (Buchner, 1999).

Zur Herstellung von Kunststoffflaschen werden verschiedene Materialien eingesetzt. Dazu zählen unter anderem Polycarbonat (PC), Polyethylennaphthalat (PEN) und Polyethylenterephthalat (PET). PET stellt ein durch Polykondensation hergestellter Thermoplast dar (Dörr, 2003).

Seit Anfang der 70er Jahre ist eine ansteigende Tendenz des Marktanteils von PET-Flaschen zu beobachten. Etwa 80 % des weltweiten Verbrauchs an PET- Verpackungen

ist im Jahr 2014 den Getränken zuzuschreiben (Welle, 2016). Durch den Einsatz von PET konnten größtenteils Glasflaschen und Getränkedosen ersetzt werden. Vorrangig werden Einweg- Flaschen aus PET hergestellt. Zu den günstigen Eigenschaften des PETs zählen seine Recyclingfähigkeit, Transparenz und das weitgehend inerte Verhalten gegenüber Lebensmitteln. Weiterhin zeichnet sich PET durch seine Bruchsicherheit und sein geringes Eigengewicht aus (Harrington, et al., 1992). Dennoch weist PET eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit und Sauerstoff- Permeabilität auf. Seine Kohlenstoffdioxid-Permeabiliät ist hingegen als gering anzusehen. Aufgrund der günstigen Eigenschaften konnte sich PET als Verpackungsmaterial, insbesondere für Getränke, einen großen Marktanteil schaffen (Müller, 2003). Dieser ist durch 71,4 % an hergestelltem Einweg-PET für Verpackungen alkoholfreier Getränke quantifizierbar (Heinrich, 2018).

2.1.5 Verbesserung der Barriereeigenschaften von PET

Durch Einsatz verschiedener Materialien können die Barriereeigenschaften von PET-Flaschen optimiert werden (Goddard, 1996). Im Folgenden sollen einige dieser Variationen kurz dargestellt werden.

Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Barriereverpackungen in Form von Multilayer- Flaschen (Harrington, et al., 1992). Charakteristisch für die Multilayer- Technik ist der Einsatz von mehreren Lagen an Kunststoffen. Die Barrierekunststoffe werden dabei als Zwischenschicht eingebaut und schränken damit als Verbund von Kunststoffmaterialien die Permeationsvorgänge ein (Müller, 2003).

Überwiegend werden dafür als passive Barrierematerialien modifiziertes Polyamid (PA, Nylon- MXD- 6) oder Ethylenvinylalkohol (EVOH) verwendet. Im Gegensatz dazu existieren ebenfalls aktive Barrierematerialien. Deren Wirkungsprinzip beruht auf der chemischen Bindung des Barrierewerkstoffes an die permeierenden Gase, sodass die Barrierewirkung des PETs erhöht werden kann (Orzinski, 2007).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Copolymeren und Blends. Als Copolymere bezeichnet man Stoffe, die durch gemeinsame Polymerisation unterschiedlicher Monomere hergestellt wurden. Zu diesem Zweck wird Isophtalsäure in die Molekülkette eingebaut.

Neben dem Einsatz von Copolymeren führen ebenfalls Blends zu verbesserten Barriereeigenschaften. Unter dem Begriff Blends versteht man Mischungen von Kunststoffen, die nicht durch gemeinsame Polymerisation entstanden sind. Es werden häufig Mischungen mit PA eingesetzt. Im Gegensatz zur Mulitlayertechnik müssen bei

Blends zur Erzielung von guten Barrierewirkungen höhere Gesamtgehalte der Barrierekunststoffe eingesetzt werden. Als Blends werden häufig PEN, MXD- 6 oder EVOH eingesetzt (Müller, 2003); (Orzinski, 2007).
Einen weiteren Punkt stellt die Optimierung der Verschlüsse für Kunststoffflaschen dar. Zu den gängigen Verschließmittel für Kunststoffflaschen zählen Kunststoffschraubverschlüsse. Diese bestehen aus einem vorgefertigten Gewinde. Die Kontaktfläche zwischen der Dichtfläche des Kunststoffschraubverschlusses und der Mündungsoberkante der Flasche entscheidet über die Gasdurchlässigkeit des Verschlusses. Weiterhin können einteilige und mehrteilige Schraubverschlüsse eingesetzt werden (Vogelpohl, 1999). Im Gegensatz zu einteiligen Kunststoffschraubverschlüssen beinhalten zweiteilige eine zusätzliche Dichtungseinlage, wodurch die Permeation eingegrenzt werden kann (Dörr, 2003).

2.2 Gaschromatographie- Massenspektrometrie- Kopplung

2.2.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) stellt ein analytisches Trennverfahren dar, welches zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von flüchtigen Verbindungen eines Gasstroms genutzt werden kann. Die zu trennenden Substanzen werden dabei zwischen zwei Phasen verteilt – der beweglichen mobilen Phase und der feststehenden stationären Phase (Lebensmittelchemisches Institut , 2006).

Das Trennprinzip einer GC beruht auf der Adsorption und Desorption des Analyten an die stationäre Phase. Die mobile Phase dient dem Transport der Analyten vom Injektor durch die Trennsäule zum Detektor. Bei der GC wird die mobile Phase auch Trägergas genannt. Eingesetzt werden beispielsweise Helium, Stickstoff und Wasserstoff als inerte Gase. Mit Hilfe der Retentionszeit kann schließlich der Analyt identifiziert werden (Cammann, 2010). Die Grundbausteine eines gaschromatographischen Systems stellen die Trennsäule, der Injektor, der Detektor und das Auswertesystem dar. In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau mit den wichtigsten Komponenten eines gaschromatographischen Systems dargestellt.

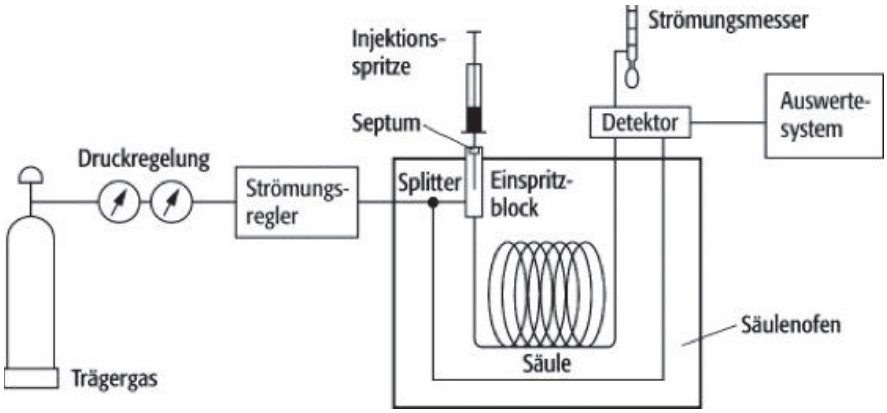


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (spektrum, 1998)

1. Trennsäule: Der Trennprozess findet in der Trennsäule statt. Dort erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase. Die Säule befindet sich in einem temperierbaren Säulenofen. Es lässt sich zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen unterscheiden. Die Kapillarsäulen weisen einen geringeren Innendurchmesser und eine deutlich größere Länge auf. Da die Analyten durch die Säule in der Gasphase transportiert werden, müssen diese ein mit dem gaschromatographischen System zugänglichen Dampfdruck aufweisen. Durch Derivatisierung können auch Stoffe mit unpassendem Dampfdruck dem System zugänglich gemacht werden (Cammann, 2010).

2. Injektion: Aufgabe des Injektors besteht darin alle Komponenten des zu trennenden Stoffgemischs vollständig auf die Trennsäule zu überführen. Mit Hilfe eines Gummiseptums kann eine vollständige Abdichtung gewährleistet werden. Bei Injektoren unterscheidet man verschiedene Probeaufgabetechniken. Zu den bekanntesten Probenaufgabetechniken für Lösungen zählen splitless, split, programmed- temperature vaporizer (PTV) und on- column. Bei der Split- Injektion wird der Trägergasstrom aufgeteilt, sodass nur ein geringer Teil auf die Trennsäule gelangt. Der Großteil wird dabei abgeführt. Dabei wird die zu untersuchende Probe in einem Insertröhrchen verdampft und schließlich mit dem Trägergas in zwei Teilen aufgesplittet. Das Split-Verhältnis liegt üblicherweise zwischen 1:20 bis 1:100 (Lebensmittelchemisches Institut , 2006). In Abbildung 4 ist der Aufbau eines Injektors zur Veranschaulichung der Split-Injektion dargestellt.

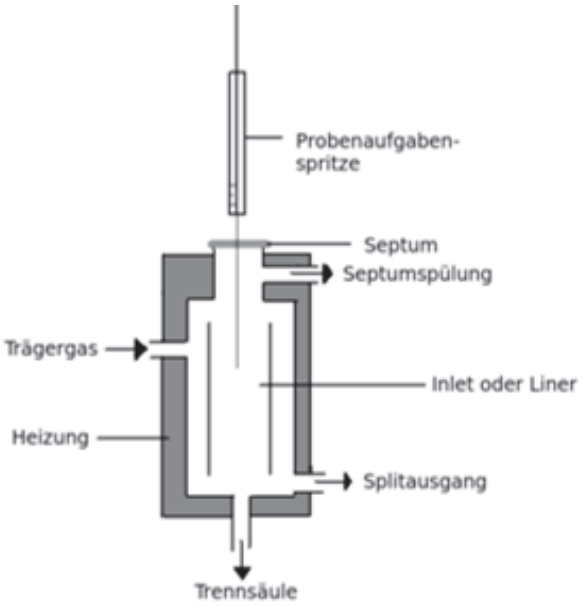


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Injektors (Meyer, 2013)

Gasförmige Proben können mit Hilfe von Ventilen oder geeigneten Spritzen injiziert werden. Die Headspace- Technik stellt eine häufig eingesetzte Probeaufgabetechnik für die GC dar. Als Headspace (HS) wird der Gasraum über einer Probe in einem gaschromatographischen Vial bezeichnet. Flüchtige Probenkomponenten gehen in die Gasphase über und bilden damit das HS- Gas. In Abbildung 5 sind die Phasen dargestellt, die sich in einem HS- Vial einstellen (Restek, 2000).

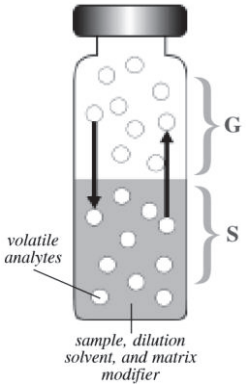


Abbildung 5: Phasen eines Headspace- Vials (Restek, 2000), **G= Gasphase (Headspace-Phase), S= Probenphase**

Mit Hilfe einer HS- Analyse lassen sich die anwesenden Komponenten der Gasphase bestimmen. Dazu wird nach Equilibrierung der Probe der Gasraum eines HS- Vials mit einer gasdichten Spritze abgenommen und in die GC injiziert. Insbesondere für sehr flüchtige Analyten findet die HS- Analyse Anwendung (Restek, 2000).

Die Effizienz einer HS- Analyse lässt sich direkt durch den Verteilungskoeffizienten (K) beeinflussen. Je niedriger der K- Wert ist, als desto sensitiver kann die Analyse angesehen werden. Eine Möglichkeit zur Erzielung von niedrigen K- Werten stellt die Erhöhung der Probentemperatur dar. Der K- Wert von Toluol liegt bei 2,82. Damit stellt er, im Vergleich zu beispielsweise Ethanol mit 1355, einen vergleichsweise niedrigen Wert dar (Restek, 2000). Aus diesem Grund kann eine sensitive Analyse des Toluols erwartet werden. In der Praxis hat sich zur Erhöhung der Konzentration der nachzuweisenden Stoffe im Dampfraum eine Temperatur von ca. 60 °C für die HS-Analyse etabliert (Arbeitsgruppe "Analytische Chemie", 2012).

3. Detektion: Nach der Injektion wird das Stoffgemisch durch das Trägergas über die Trennsäule hin zum Detektor geleitet. Die Analyten werden schließlich im Detektor analysiert und dazu mithilfe eines Auswertsystems aufgefasst. Das Prinzip von Detektoren besteht in der Erfassung einer charakteristischen Eigenschaft der eluierenden Stoffe und Umwandelung in ein elektrisches Signal. Gängige Detektoren stellen der Wärmeleitfähigkeitsdetektor, der Infrarotdetektor, der Flammenionisationsdetektor und der massenselektive Detektor (Cammann, 2010) dar. In Kapitel 2.2.2 wird eingehender auf das Massenspektrometer als Detektionsmethode der GC eingegangen.

2.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) stellt ein physikalisches Verfahren mit dem Ziel der Trennung und Messung von Ionen dar. Dazu wird die zu untersuchende Probe in das Massenspektrometer eingebracht, verdampft und ionisiert. Das Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) der Ionen wird schließlich gemessen und die Intensität eines auf den Detektor fallenden Ionenstrahls proportional der Konzentration aufgenommen (Fischer, et al., 2018). Einsatz findet die MS bei der Strukturaufklärung organischer und metallorganischer Verbindungen. Durch den Vergleich mit Spektrenbibliotheken lassen sich komplexe Stoffgemische identifizieren und Spuren sowie Ultraspuren quantifizieren. Die Quantifizierung erfolgt über den Responsefaktor mit Hilfe eines externen oder internen Standards (Gross, 2013).

Ein Massenspektrometer ist aus vier grundlegenden hintereinander geschalteten Einheiten aufgebaut: Dem Einlasssystem, der Ionisationseinheit, dem Massentrennsystem und der Detektionseinheit. Im Folgenden sollen auf die einzelnen Einheiten genauer eingegangen werden. In Abbildung 6 ist der schematische Aufbau einer gaschromatographischen Kopplung mit einem Massenspektrometer dargestellt.

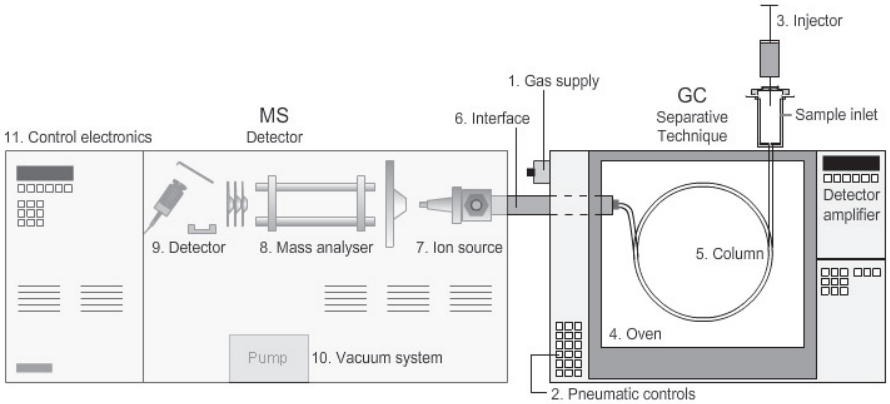


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines GC/MS- Systems (scientific crawford, Zugriff: 2019)

Bei einer GC- MS Kopplung dient das Massenspektrometer lediglich als Detektor bei der Identifizierung einer Substanz. Dadurch können weitere analytische Informationen zur Auswertung herangezogen werden, da sowohl das Chromatogramm als auch die Massensignale Informationen über die Probe liefern (Gruber, et al., 2019); (Güssregen, 2019).

1. Einlasssystem: Das Einlasssystem dient der Beförderung der verdampfbaren Analyten in das Massenspektrometer. Dort ist ein Hochvakuum zur Gewährleistung bleibender Ionisierung angelegt. Gängige Einlasssysteme sind der Gaseinlass, der für flüssige und gasförmige Proben Anwendung findet, der Direkt- Einlass, welcher der Einbringung von festen und schwerverdampfbaren Flüssigkeiten dient und chromatographische Einlasssysteme, die ebenfalls einen direkten Gaseinlass darstellen. Bei Kopplungstechniken mit der MS wird eine Verbindung vom Probenzuführungs- zum Ionisationssystem genutzt (Cammann, 2010).

2. Ionisationseinheit: Sobald die zu untersuchenden Substanzen eingebracht wurden müssen diese ionisiert werden, damit diese durch eine elektrische Hochspannung zum Ziel der Massentrennung beschleunigt werden können. Die Fragmentierung der chemischen Verbindungen wird durch das Ionisationsverfahren bestimmt. Die Ionisierung der Molekülfragmente erfolgt durch die kinetische Energie von Elektronen, Ionen, Molekülen oder elektrische Energie. Von besonderer Bedeutung ist als Ionisationsmethode die Elektronenstoßionisation (EI) zu betrachten. Dabei werden Elektronen aus einer Glühkathode emittiert und durch eine Spannung zwischen Heizfaden und Anode beschleunigt. Dabei treffen die Elektronen senkrecht auf den durch Verdampfung erzeugten Molekülstrahl, sodass durch Stoßionisation überwiegend Radikalionen gebildet werden. Die gebildeten Kationen werden in Flugrichtung des Molekülstrahls durch ein elektrisches Feld beschleunigt und auf den Eintrittsspalt des

Massenseparationssystems mittels elektrostatischer Blenden fokussiert (Cammann, 2010). In Abbildung 7 ist zur Veranschaulichung des Prinzips der Elektronenstoß-ionisation der schematische Aufbau einer Ionenquelle dargestellt.

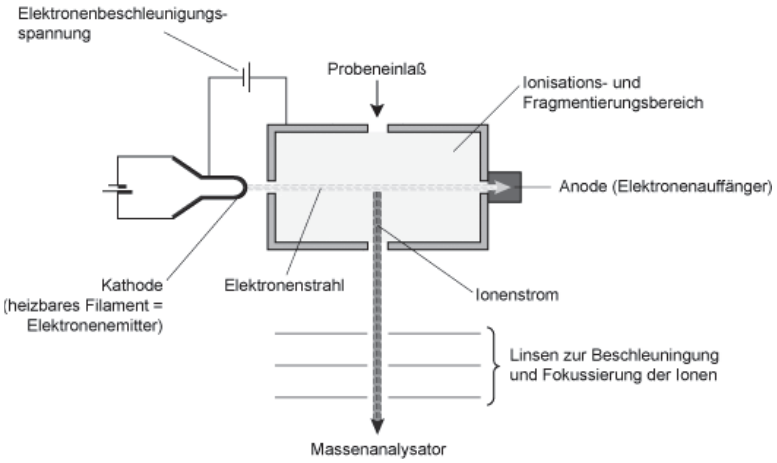


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Ionenquelle (Wesener, 2011)

3. Massentrennsystem: Der Massenfilter dient als Trennsystem für die nach m/z fraktionierten Massen. Die weiteste Verbreitung hat in der Massenspektrometrie der Quadrupolmassenfilter. Dieser besteht aus vier konzentrischen, parallel zueinander angeordneten Stabelektroden, die gegenüberliegend paarweise an eine variable jeweils entgegengesetzt gepolte Gleichspannungsquelle angeschlossen sind. Durch das Überlagern einer modulierbaren Hochspannungsfrequenz erreichen beim Passieren der Stabelektroden lediglich Ionen gleicher Massen den Massendetektor. Zu schwere oder leichte Ionen stoßen mit den Elektroden zusammen und werden als Molekül über das Vakuum entfernt (Cammann, 2010). In Abbildung 8 ist das Funktionsprinzip eines Quadrupolmassenfilters schematisch dargestellt.

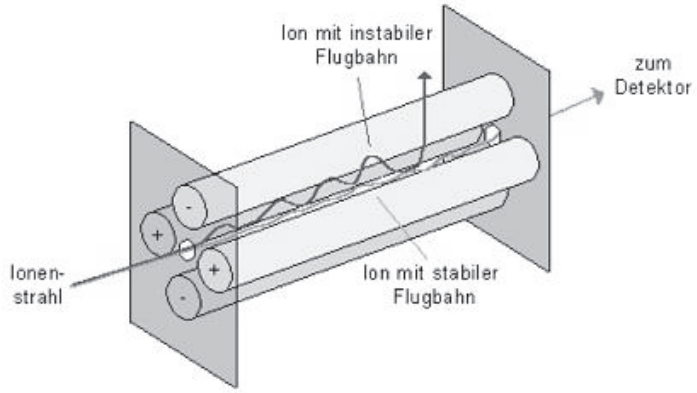


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenfilters (Hartmann, 2016)

4. Detektionseinheit: Der Detektor dient dem Nachweis der Ionenmassen. Der nach seinem m/z- Verhältnis aufgetrennte Ionenstrom wird hierbei mit Hilfe eines MS-Detektors in einen elektrisch messbaren Strom, dem Messsignal, umgewandelt. Hierbei besteht die Möglichkeit im SIM- Modus (selected ion monitoring) einzelne Massen auszuwählen oder aber im Scan- Modus in einem gewählten Bereich alle Massen zu scannen (Gross, 2013).

2.2.3 Fragmentierung Toluol und Toluol D3

Unter Fragmentierungsreaktionen versteht man Spaltungen, die durch Radikale induziert werden. Diese Reaktionen sind Ionenreaktionen, die zeitgleich ablaufen. Dabei spaltet sich grundsätzlich das größte Radikal ab. Beispiele von Fragmentierungsreaktionen stellen die α-Spaltung, McLafferty Umlagerung, β- Spaltung, σ- Spaltung, Benzyl-Spaltung und Phenyl- Spaltung dar (Spahl, Zugriff: 2019).
Toluol zählt aufgrund seiner funktionalen Gruppe zu den Phenylalkanen. Diese können durch verschiedene Fragmentierungsreaktionen gespalten werden. Bedeutend sind dabei die Benzyl- und die Phenylspaltungen. Bei Phenylalkanen läuft eine typische Ionenserie von m/z 39, 51, 65, 77, 91 ab. Diese Serie lässt sich in zwei Reaktionssequenzen unterteilen, die miteinander konkurrieren (Gross, 2013).
In Abbildung 9 sind die Fragment- Ionen von Toluol dargestellt. Die Molekül- Ionen von m/z 92 und 91 weisen hohe Signalintensitäten auf. Aufgrund der funktionalen Gruppe des Toluols wird bevorzugt die Benzyl- Bindung gespalten (Gross, 2003). Der enthaltene aromatische Ring weist gute ladungsstabilisierende Eigenschaften auf, die das Molekül stabil machen. Dadurch werden üblicherweise intensive Peaks erzeugt. Bei der Fragmentierung zu m/z 91 wird die Alkylkette des Benzolrings fragmentiert, sodass das Tropylium- Ion (m/z 91) entsteht (Spahl, Zugriff: 2019); (Gross, 2013).

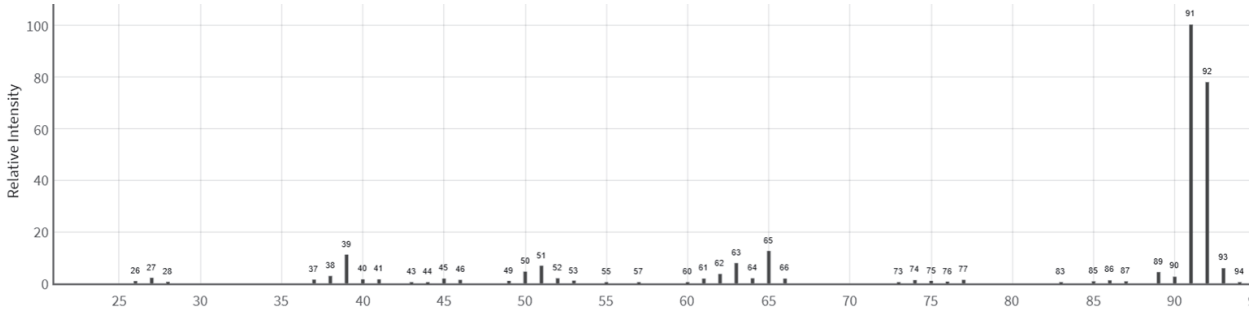


Abbildung 9: 70 eV EI- Massenspektrum von Toluol (NIST, 2018)

Die erste Reaktion der Ionenserie beschreibt die Fragmentierung des Ionen- Moleküls zu den m/z 91, 65 und 39. In Abbildung 10 ist eine solche Reaktionssequenz dargestellt. Dabei erfolgt die Initiierung durch ein Radikalkation, sodass ein Kation gebildet wird. Anschließend wird die Bindung neben der Radikalstelle dissoziiert. Durch typische Verluste von Neutralteilchen, in Form von Ethin, entstehen die m/z 65 und 39 (Gross, 2013).

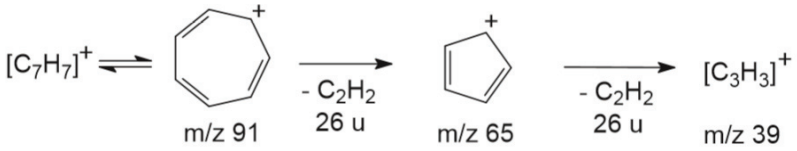


Abbildung 10: Fragmentierungsreaktion zur Erzeugung von m/z 91, 65, 39 (Gross, 2013)

Die zweite Reaktion der Ionenserie beschreibt die Spaltung der phenylischen Bindung. Diese liefert die m/z 77 und 51. Eine solche Reaktion ist in Abbildung 11 dargestellt und verläuft ebenfalls durch den Verlust von Ethin. Üblicherweise weisen diese m/z geringe Intensitäten auf, da die phenylische Bindung bei Alkylaromaten weniger bevorzugt ist (Gross, 2013) (Gross, 2003).

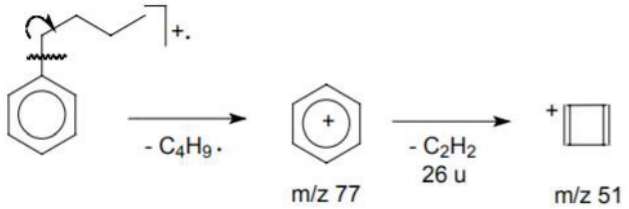


Abbildung 11: Phenylische- Spaltung zur Erzeugung von m/z 77 und 51 (Gross, 2003)

Bei der Fragmentierung von Toluol- D3 entstehen überwiegend die m/z 95 und 94. Aber auch m/z 93 weist eine vergleichsweise hohe Intensität auf. In Abbildung 12 ist das Massenspektrum von Toluol- D3 dargestellt.

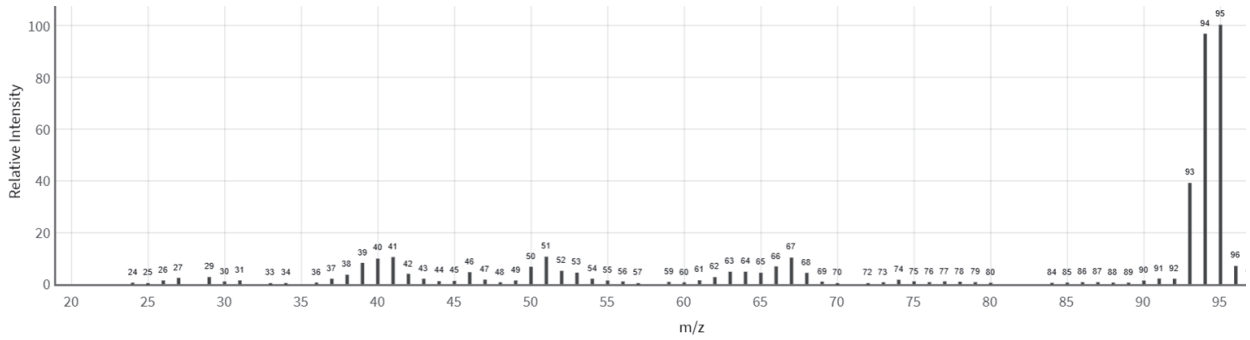


Abbildung 12: 70 eV EI- Massenspektrum von Toluol- D3 (NIST, 2018)

2.3 Stable isotope dilution assay (SIDA)

2.3.1 Deuterierung von Toluol

Die Deuterierung stellt eine Technik dar, bei der Wasserstoffatome eines Moleküls durch Deuteriumatome ersetzt werden (Hesse, et al., 2012). In Abbildung 13 ist die Strukturformel eines deuteriertem Toluols, dem Toluol- D3, dargestellt. Toluol besitzt die Isotopologen Toluol- D3 und Toluol- D8 (NIST, 2018). Unter Isotopologen versteht man Moleküle, die sich in der Isotopenzusammensetzung unterscheiden. Die Eigenschaften von Isotopologen hinsichtlich beispielsweise des Siedepunkts, der Extraktion, der Löslichkeit, der Chromatographie und der Reaktivität ähneln sich sehr (Garbe, et al., 2011).

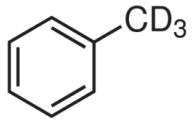


Abbildung 13: Strukturformel von Toluol D3

Vom Wasserstoff sind drei Isotope bekannt: Das stabile Protium, das Deuterium und das beta- zerfallende Tritium. Der Atomkern des Deuteriums besteht aus einem Proton und enthält, im Gegensatz zum Wasserstoff, ein zusätzliches Neutron. Aufgrund der doppelten molaren Masse wird er daher auch als „schwerer Wasserstoff“ bezeichnet. Durch den Austausch der Wasserstoff- Atome durch Deuterium- Atome werden die chemischen Eigenschaften der Moleküle praktisch nicht geändert, jedoch aber die physikalischen Eigenschaften. Diese Unterschiede werden dann gezielt zur Untersuchung von Molekülen eingesetzt (Hesse, et al., 2012). Die zu untersuchende Substanz weist ein ähnliches Verhalten bei der Probenvorbereitung wie die deuterierte Substanz auf und erzeugt ähnliche Retentionszeiten. Aufgrund der abweichenden Molmasse kann sie mittels massenselektiven Detektors identifiziert und von der deuterierten Substanz unterschieden werden. Daher werden in der GC- MS deuterierte Vergleichssubstanzen als interne Standards genutzt (Asam, et al., 2009).

2.3.2 Prinzip SIDA

Stable isotope dilution assay (SIDA) lässt sich ins deutsche als Stabilisotopen-Verdünnungsanalyse übersetzen (Gerhards, 1968). Durch Kopplung von einer SIDA mit einer GC- MS lassen sich Spuren von Substanzen von komplexen Grundsubstanzen

präzise quantifizieren. Dazu wird mit Hilfe von SIDA der Analyt identifiziert und sein Massenspektrum untersucht (Garbe, et al., 2011).

Das Prinzip einer SIDA besteht in der Verwendung von internen Standards, welche mit stabilen Isotopen markiert wurden. Der Begriff der Verdünnungsanalyse lässt sich auf die Verdünnung der natürlichen Isotopenverteilung zurückführen. Wenn ein chemisch synthetisierter Standard mit beispielsweise Deuterium Isotopen angereichert wird und schließlich mit einer natürlichen organischen Verbindung, die bestimmte Mengen an schweren stabilen Isotopen enthält, versetzt wird, dann wird die natürliche Isotopenverteilung verdünnt (Asam, et al., 2009); (Garbe, et al., 2011).
Die Untersuchung mittels SIDA lässt sich in einfache Schritte unterteilen. Zu Beginn der Probenvorbereitung wird die Probe mit einer konstanten Menge an Isotopenstandard versetzt. Die Gleichgewichtseinstellung, das sogenannte Äquilibrieren, wird durch Rühren, Mischen oder Schütteln erzielt. Anschließend erfolgt das Injizieren des Extraktes aus Analyten und Standard in ein chromatographisches System (Asam, et al., 2009).
SIDA stellt eine spezielle Untersuchung mittels interner Standards dar. Da Analyt und Standard Isotopologen sind, besteht der einzige Unterschied zwischen diesen in einer geringen Verschiebung der Molekülmasse. Dadurch können diese ab- oder angereichert werden. Dies hat eine Veränderung des natürlichen Isotopenverhältnisses zur Folge. Mit Hilfe einer massenspektrometrischen Untersuchung kann schließlich das Isotopenverhältnis gemessen werden (Asam, et al., 2009); (Garbe, et al., 2011).

2.3.3 Quantifizierung mittels SIDA

Für die Quantifizierung mittels SIDA ist zunächst eine Kalibrierung erforderlich. Diese Kalibrierfunktion stellt die Beziehung zwischen dem mittels Massenspektrometrie ermitteltem Ionenintensitätsverhältnis und dem Stoffmengenverhältnis der Isotopologen dar. Die Kalibrierung zeichnet sich durch konstante Standardkonzentration und variierende Analytkonzentration aus. Die Standardkonzentration sollte so eingestellt werden, dass sie der Analytkonzentration nahezu entspricht (Garbe, et al., 2011). Erwartet wird eine Nullpunktgerade mit der Steigung 1. In der Praxis entstehen jedoch häufig Abweichungen der Funktionen durch spektrale Überlappungen. Diese treten insbesondere im Standardunterschuss- und -überschuss auf (Asam, et al., 2009).
Über die bekannte Menge an hinzugefügten Standard ist die Ermittlung des Analytgehaltes in der Probe möglich (Asam, et al., 2009). Weiterhin müssen zur

Quantifizierung für den Analyten und den Standard Quantifizierionen festgelegt werden. Ebenso werden Qualifizierionen zur Identifizierung der Verbindung und Erfassung von Matrixeffekten bestimmt. Diese Ionen stammen jeweils aus den Fragmentionen und stellen im Massenspektrum charakteristische und markante Peaks dar. Die Massenspektren vom Analyten und vom markierten Standard werden bei der Analyse aufgezeichnet und verglichen. Zur Quantifizierung von Analyten und Standard dienen schließlich die charakteristischen Ionen (Garbe, et al., 2011).

Üblicherweise wird SIDA an eine SIM- MS gekoppelt. Dies dient der Unterscheidung von Analyten und Standard und erhöht die Empfindlichkeit. Dabei wird eine geringe Anzahl festgelegter Ionen, die aus den charakteristischen Fragmentionen vom Analyten und Standard stammen, überwacht. Die Ermittlung der Analytkonzentration erfolgt über die SIM- MS Peakflächen (Garbe, et al., 2011).

2.3.4 Einsatz und Vorzüge von SIDA

Einsatz findet SIDA in der klinischen Chemie und Lebensmittelanalytik. Insbesondere in der Aroma- und Pestizidanalytik sowie der Analyse von Mykotoxinen und Vitaminen findet es häufig Anwendung (Asam, et al., 2009).
Durch Verwendung von SIDA bei GC- MS Untersuchungen können, im Vergleich zu externen oder internen Kalibrierungen, systematische Fehler ausgeschlossen werden (Garbe, et al., 2011). Analytverluste während der Probenaufbereitung werden vollständig kompensiert. Dies spielt insbesondere bei instabilen Substanzen, die erst nach Reinigungsschritten erfassbar sind, eine große Rolle. Weiterhin können im Gegensatz zu klassischen Analysenverfahren durch SIDA Daten sicher und präzise ermitteln werden. Da SIDA eine primäre Methode darstellt, liefert sie geringe Messfehler und Standardabweichungen. Messfehler steigen bei abnehmender Konzentration überproportional. Daher wird SIDA insbesondere bei der Analyse von Substanzen im Spurenbereich angewandt. Ebenso ist die Anwendung im Spurenbereich auf den Carrier-Effekt der Methode zurückzuführen. Dieser Effekt besagt, dass bei Standardüberschuss der Analyt vom Standard durch die Analyse getragen wird. Dies schafft eine höhere Empfindlichkeit, sodass eine Detektion selbst im Spurenbereich ermöglicht wird. Weiterhin kann die Spezifität der Detektion durch SIDA erhöht werden. Durch die koeluierten Peaks der Massenspuren eines Chromatogramms einer SIDA kann die Identifizierung des Analyten abgesichert werden (Asam, et al., 2009).

2.4 Permeation von Toluol

In Untersuchungen, die zum Nachweis von Toluol- Permeation in PET- Flaschen durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass größere Volumina an Toluol bei gleicher Konzentration zu verstärkter Permeation durch PET- Flaschen führt. Experimentell wurden dazu vier verschiedene Füllmengen (0,1 ml, 0,5 ml, 1 ml, 5 ml) an Toluol über drei Tage zusammen mit PET- Flaschen in Exsikkatoren ohne direkten Kontakt inkubiert. Mit einer Füllmenge von 0,1 ml an Toluol konnte eine annehmbare Signalhöhe erreicht werden und lieferte daher die günstigsten Ergebnisse.
Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass der Kontakt der Probenwasserflasche mit Toluol einen Einfluss auf die Permeation hat. Dazu wurden die Flaschenproben so gelagert, dass sie a) das Toluol nicht berührten, b) der Flaschenboden im Toluol stand und c) sich der Flaschendeckel in direktem Kontakt zum Toluol befand. Die Untersuchungen zeigten, dass keine deutliche Veränderung der Permeation je nach Boden oder Deckelkontakt festzustellen ist. Der Gasraumkontakt wurde als praktikabelsten angesehen, da direkter Kontakt der Flaschen mit Toluol aufgrund des starken Übergangs zu übermäßig hohen Signalen führte (Iker, 2020).

Bei den experimentellen Untersuchungen gilt es große Permeationsübergänge von Toluol zu vermeiden, da hohe Mengen an Toluol sich bei der Analyse in der Injektionsspritze und der GC- MS- Anlage anlagern können. Diese Überlastungen können nachfolgende Messungen verfälschen. Da die Messungen lediglich geringe Streuungen aufwiesen und bei einer Lagerungsdauer von sechs Wochen, wie bei den Versuchen dieser Arbeit, ein größerer Übergang an Toluol vermutet wird, wurde eine Füllmenge von 0,1 ml an Toluol und eine Lagerung mit indirektem Toluol- Kontakt als ausreichend für die Quantifizierung von Toluol angesehen (Iker, 2020).

3. Material und Methoden

3.1 Projektübersicht

Das Projekt lässt sich in drei Teilgruppen gliedern. Dazu zählen eine Nullproben-, eine Kontroll- und eine Inkubationsgruppe. Die Nullproben werden sofort analysiert und stellen die Toluol- Konzentration zum Zeitpunkt t= 0 dar. Die Kontrollgruppe wird gemeinsam mit der Inkubationsgruppe unter definierten Temperaturbedingungen von 29 °C gelagert und nach einer Lagerungszeit von 6 Wochen analysiert. Im Gegensatz zur Kontrollgruppe werden die Flaschen der Inkubationsgruppe mit Toluol versetzt gelagert. Die Menge des zugesetzten Toluols wurde vorab durch Voruntersuchungen bestimmt. Ebenso wurde ermittelt, dass die Lagerung der Flaschen ohne direkten Toluol- Kontakt die günstigsten Ergebnisse liefert (Iker, 2020).

Insgesamt werden pro Gruppe 24 Flaschen untersucht, sodass mittels Doppelbestimmung ein Probenumfang von 144 Proben erzielt werden kann. Da die Flaschen technisch bedingt unterschiedliche Barriereeigenschaften aufweisen können, ist eine solche große Stichprobenmenge zur Erzielung von aussagekräftigen Ergebnissen erforderlich. Die Doppelbestimmung dient zusätzlich der statistischen Sicherheit. In Tabelle 2 ist die Projektübersicht mit den zugehörigen Parametern dargestellt.

Tabelle 2: Projektübersicht der Lagerversuche

	Gruppe Nullproben	Kontrollgruppe	Inkubationsgruppe
Zeitpunkt der Analyse [Wochen]	0	6	6
Lagerungstemperatur [°C]	-	29	29
Anzahl der Proben = 2x Messungen/ Flasche	2x 24 = 48	2x 24 = 48	2x 24 = 48
Ort der Probenlagerung	-	2 Bierkegs á 12 Flaschen	3 Exsikkatoren á 8 Flaschen
Hinzugefügte Menge an Toluol [ml] je Exsikkator	-	-	0,10

Für die Probenvorbereitung wird eine Headspace- Analyse angewandt. Die Bestimmung der Konzentrationen an Toluol erfolgt mittels deuteriertem Standard im Rahmen einer stabilen Isotopenverdünnungsanalyse.

3.2 Bestimmung der Permeation von Toluol

3.2.1 Materialien und Geräte

Als Probensubstanz werden PET- Flaschen verwendet. Das enthaltene stille Mineralwasser dient hierbei als Referenzsubstanz für die Analytik. Bei den PET- Flaschen handelt es sich um Einwegflaschen mit geringer Wanddicke. Diese sind mit Kunststoffschraubverschlüssen verschlossen. Die Bestimmung des eingesetzten Kunststoffes erfolgte anhand des Recyclingcodes auf der Flasche. In Tabelle 3 sind die zugehörigen Daten für die PET- Flasche dargestellt.

Tabelle 3: Kennzeichnung der PET- Flasche

Hersteller	Real, - Handels GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Bezeichnung	Natürliches Mineralwasser – ohne Kohlensäure – Einweg-Pfandflasche
Füllmenge [l]	0,5
MHD	09.04.2020
Chargennummer	02 .49 A6
Flaschenmaterial	PET
Volumen Flaschenkörper [l]	0,64
Wanddicke [mm]	0,4 mm

Die Lagerung der Kontrollgruppe erfolgt örtlich getrennt von der Inkubationsgruppe, um mögliche Übergänge des Toluols ausschließen zu können. In Tabelle 4 sind sowohl die groben Probenhaltungsvolumina und Herstellerbezeichnungen der Bierkegs/ Exsikkatoren aufgelistet als auch die Toluol- Konzentrationen der Exsikkatoren dargestellt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden sich lediglich weiter auf die gemittelte Konzentration von 4,54 mg/ l als zugesetzte Konzentration an Toluol bezogen.

Tabelle 4: Herstellerbezeichnungen und Probenhaltungsvolumen der Lagerungsgeräte

Lagerungs-behältnis	Hersteller	Volumen [l]	Resultierendes Gasvolumen [l]	Zugabe Toluol [ml]	Konzentration Toluol [mg/l]
Bierkeg	Saver S.p.A , Saver GmbH, Milano, Italy	20	12,32	-	-
		20	12,32	-	-
Exsikkator	SCHOTT, DURAN-Group GmbH, Mainz, Deutschland	24	18,17	0,1	4,79
		25	19,17	0,1	4,54
		26	20,17	0,1	4,31

Die Berechnung des Gasvolumens der Exsikkatoren erfolgte durch Abzug der Volumina der Probenflaschen und der Keramikscheibe. Für die Berechnung der Gasvolumina der Bierkegs wurden lediglich die Volumina der Probenflaschen berücksichtigt.

Toluol stellt den zu ermittelnden Permeanden des Versuchs dar. Mit Hilfe von Toluol- D3 erfolgt die Quantifizierung durch GC- MS Kopplung mit SIDA. In Tabelle 5 ist eine Auflistung der verwendeten Chemikalien dargestellt.

Tabelle 5: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Bezeichnung	Hersteller
Toluol	≥99,5 % zur Synthese	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Deuteriertes Toluol	Methyl- D3; 98 %; Lot-Nummer: I1-12337	Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, USA

In Tabelle 6 sind die Herstellerbezeichnungen und die Betriebsparameter der eingesetzten GC- MS dargestellt. Weitere Einstellungen der Probenmethode und der Spülmethode (Flush) sind dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 6: Betriebsparameter der verwendeten Analysengeräte

Massenspektrometer	5977A Series GC/MSD System; Agilent Technologies, Santa Clara, USA	
Gaschromatograph	7890B GC System; Agilent Technologies, Santa Clara, USA	
Betriebsparameter:		
Trägergas	Helium	
Injektor	split	
Syringe	2,5 ml – HS	
Syringe- Temperatur	80 °C	
Split- Verhältnis	20:1	
Split- Geschwindigkeit	10 ml/ min	
Liner	Agilent 5190-2292: 900 µl	
Agitator Inkubationstemperatur	50 °C	
Injektionsvolumen	250,0 µl	
Säule	Bezeichnung	Agilent J & W DB- FFAP, Agilent Technologies, (Palo Alto, California, USA)
	Material	Polyethylenglycol (PEG)
	Maße	30 m x 0,250 mm x 0,25 µm
	Temperaturlimits	40 °C bis 250 °C

Für die Durchführung und Auswertung der Versuche wurden unterschiedliche Programme eingesetzt. In Tabelle 7 sind die Programme aufgelistet und die für die Arbeit relevanten Einsatzgebiete kompakt dargestellt.

Tabelle 7: Verwendete Programme

Programm	Kurzbeschreibung der für die Arbeit relevanten Einsatzgebiete
Enhanced MassHunter – MSD 2	Steuerung der GC- MS- Technik
Chemstation-Enhanced Data Analysis	Aufnahme und Auswertung der Chromatogramme und Massenspektren
Valoo – Analytic Software - 2.11	- Erstellung einer linearen Kalibrierfunktion - Linearitätstest - Varianzenhomogenitätstest - Ermittlung der Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nach DIN 32645 - Ermittlung des arithmetischen Mittels und des Varianzkoeffizienten - Durchführung des Ausreißertests nach Grubbs
MassHunter Workstation - Quantitative Analysis - B.07.01 SP1	- Erstellung von Kalibriergeraden - Ermittlung der Peakflächen - Berechnung der ermittelten Konzentrationen

3.2.2 Konstruktion der Versuchsapparatur und Probennahme

Zur Bestimmung der Permeation von Toluol durch PET- Flaschen werden Inkubationsbehälter verwendet, die hermetisch gegenüber der Umwelt abgeschlossen sind. Zu diesem Zweck wurden Exsikkatoren und Bierkegs eingesetzt. Sowohl das dickwandige Glasmaterial der Exsikkatoren als auch das Edelstahl der Bierkegs weisen geringe Gasdurchlässigkeiten auf, sodass keine bedeutenden Verluste zu erwarten sind. Ebenfalls bieten die eingesetzten Verschlüsse eine konstante Konzentration an Toluol über der Inkubationsdauer. Die Exsikkatoren werden durch Verwendung eines Glasstopfens und mit Schlifffett belegtem Planschliff gasdicht verschlossen. Durch Erzeugung eines Unterdrucks innerhalb der Bierkegs konnte auch bei diesen eine Abdichtung erzeugt werden.

Beim Ansetzen der Lagerungsversuche wird die zugesetzte Menge an Toluol zur Inkubationsgruppe mit Hilfe einer Pipette unterhalb der Proben platziert, sodass kein direkter Kontakt zwischen des noch flüssigen Permeanden und der Proben besteht. Sobald das Toluol sich verflüchtigt, besteht die Möglichkeit zur Permeation in die Probenflaschen. Die Lagerungsversuche werden unterhalb einer Abzugshaube angesetzt. Insbesondere beim Zudosieren des Toluols wird auf eine zeitnahe Verschließung von ca. 10 Sekunden der Exsikkatoren geachtet, um Verflüchtigungen des Toluols aus den Exsikkatoren zu vermeiden. In Abbildung 14 ist der schematische Versuchsaufbau der Inkubationsgruppe dargestellt. Die Inkubationsbehälter werden anschließend jeweils für die gesamte Lagerungszeit unter definierten Temperaturbedingungen in separaten, klimatisierten Räumen eingelagert.

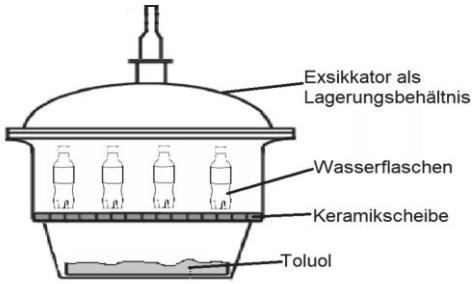


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur

Zur Analyse des Permeanden werden jeweils 4,5 ml Flüssigphase der Mineralwasserprobe in ein HS- Vial gefüllt und Toluol- D3 als isotopenmarkierter Standard hinzugefügt. Dazu werden die Vials mit 500 µl von 10 ppb Toluol- D3 aufgefüllt, sodass sich eine Konzentration von 1 ppb Toluol- D3 in der zu analysierenden Probe ergibt.

3.2.3 Chromatographie des Permeanden

Zur chromatographischen Erfassung des Permeanden wird eine temperatur-programmierte Arbeitsweise angewandt. Dieses Temperaturprogramm ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Temperaturprogramm

	Heizrate [°C/ min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
Start		50	3
Level 1	30	110	-
Level 2	30	150	-

Die Detektion des Massenspektrums erfolgt im SIM- Modus. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zum Scan- Modus nur bestimmte Massen im MS detektiert werden, wodurch die Empfindlichkeit der Methode erheblich gesteigert wird. Die festgelegten Massen sind m/z 91, m/z 92, m/z 94 und m/z 95.

3.2.4 Quantifizierung des Permeanden

Zur Bestimmung der Toluol- Konzentration wird eine vorab erstellte Kalibriergerade des Permeanden mit dem deuterierten Standard genutzt. Dazu wird eine Kalibrierung von Toluol in den Verdünnungsstufen von 0,1 ppb, 0,25 ppb, 0,5 ppb, 0,75 ppb, 1,0 ppb, 1,25 ppb, 1,5 ppb, 1,75 ppb und 2 ppb erstellt und eine konstante Konzentration von

1 ppb an Toluol- D3 hinzugegeben. Die Grenzen der Kalibrierung wurden in Voruntersuchen ermittelt (Iker, 2020). Zur statistischen Absicherung wird eine Dreifachmessung der Verdünnungsstufen vorgenommen.
Die Ergebnisse der behandelten, gelagerten Proben zeigten, dass diese resultierenden Toluol- Konzentrationen weit über dem kalibrierten Bereich von 2 ppb liegen. Daher wurde eine weitere Kalibriergerade mit den Verdünnungsstufen von 300 ppb, 400 ppb, 500 ppb, 600 ppb, 700 ppb und 800 ppb erstellt und zur Auswertung der Inkubationsproben genutzt. Zu den variierenden Toluol- Konzentrationen wurde ebenfalls jeweils 1 ppb Toluol- D3 als internen Standard hinzugefügt.

Zur Quantifizierung der Analysenergebnisse müssen bei dem Programm MassHunter Workstation Voreinstellungen getroffen werden. Dazu werden sowohl die Qualifizierionen von Toluol (m/z 92) und Toluol D3 (m/z 94) als auch die Quantifizierionen von Toluol (m/z 92) und Toluol D3 (m/z 95) festgelegt. Anhand der Quantifizierionen werden die Peaks den Substanzen zugeordnet. Die Qualifizierionen dienen der Absicherung.
Die Berechnung der Konzentrationen an Toluol erfolgt über die ermittelten Peakflächen der jeweiligen Peaks des Toluols und des Toluol D3. MassHunter Analytics trägt zur Auswertung die errechneten Mengenverhältnisse gegen die Verhältnisse der Peakflächen auf. Das Mengenverhältnis der Proben kann dann mit Hilfe der Geradengleichung der Kalibrierung bestimmt werden.

3.3 Verfahren der statistischen Auswertung

Die statistische Auswertung der Kalibrierdaten erfolgt mit Hilfe des Programms valoo – Analytik Software. Die nachfolgenden Schritte stellen Teil der statistischen Auswertung dar:

- Erstellung einer linearen Kalibrierfunktion auf einem Signifikanzniveau von 5 %:

Die Geradengleichung $y = a + bx$ liefert den funktionellen Zusammenhang zwischen der Probenkonzentration und des sich daraus ergebenden Messwertes. Die Steigung b ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens. Mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten werden weitere Informationen über den Verlauf der Kalibriergeraden geliefert. Er dient als Maß für lineare Abhängigkeiten. Als perfekte lineare Beziehung gilt ein Korrelationskoeffizient von 1. Der Berechnung des

Korrelationskoeffizienten ist nachfolgend dargestellt: $r = \sqrt{\frac{(\sum(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y}_i))^2}{\sum(x_i-\bar{x})^2\sum(y_i-\bar{y}_i)^2}}$

(Nieto- Ernst, Zugriff: 2019).

- Linearitätstest auf einem Signifikanzniveau von 5 %:

Der Linearitätstest dient der Prüfung der Linearität und erfolgt durch Vergleich linearer Kalibrierfunktion mit der Kalibrierfunktion 2.Grades (Nieto- Ernst, Zugriff: 2019).

- Varianzenhomogenitätstest auf einem Signifikanzniveau von 5 %:

Der Varianzhomogenitätstest dient der Bestimmung der Präzision der Messwerte. Dazu werden mindestens 10 Standardproben der niedrigsten (X1) sowie der höchsten (XN) Konzentration getrennt analysiert. Man erhält 2.n (n =10) Messwerte ($X_{¡}$, j) aus diesen Messserien. Für beide Datensätze werden die Varianzen $s^2 1$ und $s^2 N$ berechnet:

$s_i{}^2 = \frac{\sum(y_{i,j}-\overline{y}_i)^2}{n_i-1}$ (für i =1 und i =N).

Die Varianzen der beiden Messwertserien werden mittels F- Test auf Homogenität überprüft: $PG = \frac{s_N{}^2}{s_1{}^2}$ (Nieto- Ernst, Zugriff: 2019).

- Ermittlung der Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nach DIN 32645 mit einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % auf einem Signifikanzniveau von 5 %:

Die Bestimmung der Grenzen dient der Ermittlung bis zu welcher unteren Grenze die Methode verwertbare Werte liefert. Die Bestimmungsgrenze stellt dabei den Gehalt einer Substanz dar, bei dem die Ergebnisunsicherheit einen definierten Wert erreicht. Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze lassen sich wie folgt berechnen (Nieto- Ernst, Zugriff: 2019):

- Nachweisgrenze $x_{(NG)} = t_{f,a}\sqrt{1+\frac{1}{N}} * \frac{s}{b}$
- Bestimmungsgrenze $x_{(bG)} = kt_{f,a}\sqrt{1+\frac{1}{N}}\frac{s}{b}$

wobei t = T- Faktor, s = Standardabweichung, b = aus den Kalibrierdaten bekannte Steigung, k = 3 (Relative Ergebnisunsicherheit von 33.3% auf vorgegebenen Signifikanzniveau).

Die statistische Auswertung der Probenergebnisse erfolgt ebenfalls mit Hilfe des Analytik Programms valoo. Dazu werden sowohl für die Nullproben als auch die Proben der Kontrollgruppe und der Inkubationsgruppe folgende Daten berechnet:

- Arithmetisches Mittel $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$ und Variationskoeffizient $VK = \frac{s}{\bar{x}} \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1\sum(x_i-x_1)^2}}}{\bar{x}}$ (Nieto- Ernst, Zugriff: 2019)

- Ausreißertest nach Grubbs auf einem Signifikanzniveau von 5 %:

Der Ausreißertest dient der Aufdeckung einzelner Ausreißerwerte. Für die Berechnung wird zunächst das arithmetische Mittel $\bar{X}$ und die Standardabweichung s ermittelt. Schließlich wird aus den Messdaten der Wert x*, welcher die größte Differenz zum arithmetischen Mittel aufweist, festgelegt. Nach der nachfolgenden Bedingungsgleichung wird dieser schließlich getestet: $PG_G = \left|\frac{x*-\bar{x}}{s}\right|$ Anschließend wird der ermittelte Wert für PG_G mit dem Grubbs-Tabellenwert rM(N,P%) verglichen. Dieser hängt von der Anzahl N der Daten und der Irrtumswahrscheinlichkeit ab (Nieto- Ernst, Zugriff: 2019).

4. Ergebnisse

4.1 Auswertung der Kalibrierungsgeraden

Für die Bestimmung des Toluol- Gehaltes der unbehandelten gelagerten und ungelagerten Wasserproben dient eine Kalibrierung im Bereich von 0,1- 2 ppb Toluol mit jeweils 1 ppb Toluol- D3 als internen Standard. Die sich aus den Messungen ergebene Kalibriergerade ist in Abbildung 15 dargestellt. Sie verdeutlicht die Abhängigkeit der relativen Peakflächen gegenüber der Konzentration. Die relativen Peakflächen ergeben sich aus dem Quotienten der Peakflächen des Toluols und dem Toluol- D3.

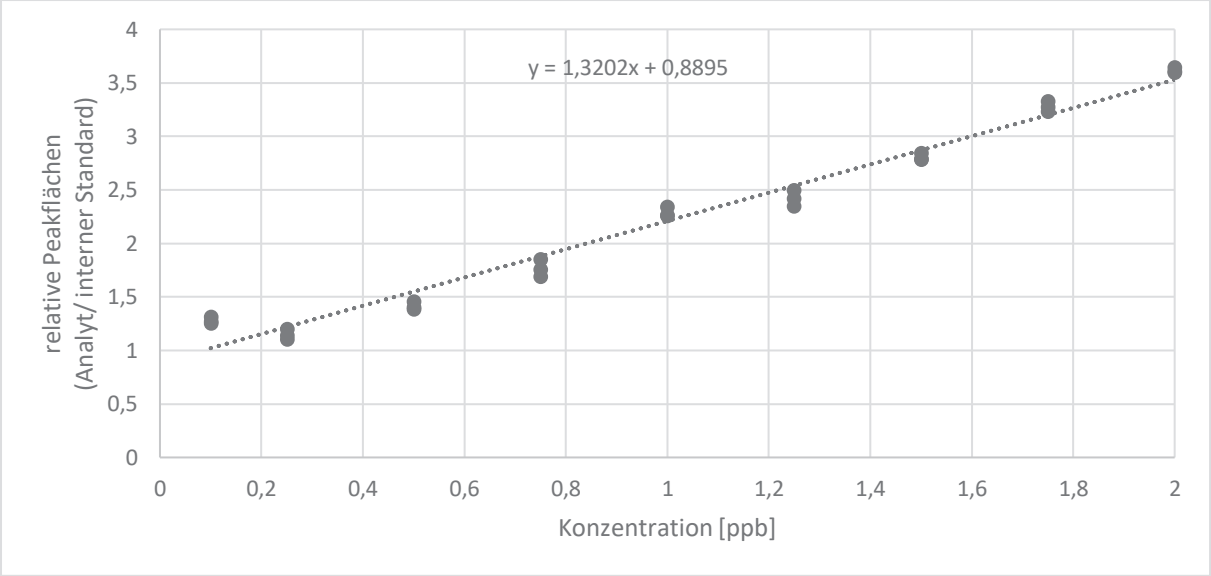


Abbildung 15: Relative Peakflächen in Abhängigkeit zu den Konzentrationen (0,1- 2 ppb)

Auf Grundlage der ermittelten Geradengleichung von y= 1,3202x+ 0,8895 ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von 0,9876. Aufgrund der Höhe dieses Absolutwertes deutet dieser auf eine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration und der relativen Peakfläche hin. Der Linearitätstest ergibt hingegen, dass die Kalibrierfunktion auf einem Signifikanzniveau von 5 % nicht als linear angesehen wird.

Der maximale abweichende Messwert der Kalibrierung findet sich bei einer Konzentration von 0,1 ppb mit der relativen Peakfläche von 1,3156. Auf Grundlage des T- Tests stellt diese maximale Abweichung auf einem Signifikanzniveau von 5 % einen Ausreißer dar. Weiterhin lässt sich auf einem 5 %igen Signifikanzniveau eine Homogenität der Messwerte feststellen.

Nach DIN 32645 liegt die Nachweisgrenze des Toluols bei 0,1210 ppb. Dies bedeutet, dass ca. 0,12 ppb die niedrigste Konzentration darstellt, bei der die Methode Toluol als

Analyten innerhalb der Matrix auf einem Signifikanzniveau von 5 % nachweisen kann und sich damit mit einer Sicherheit von 95 % vom Hintergrundrauschen abhebt. Die Bestimmungsgrenze wird hingegen auf einen Wert von 0,4105 ppb eingestuft. Damit stellt die Konzentration von ca. 0,41 ppb die niedrigste Konzentration an Toluol dar, die auf einem Signifikanzniveau von 5 % mit ausreichender Präzision und Genauigkeit zur Quantifizierung des Toluols führt. Die relative Ergebnisunsicherheit liegt sowohl bei der Nachweisgrenze als auch bei der Bestimmungsgrenze bei 33 %. Durch die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze können die folgenden Messergebnisse situationsgemäß eingeschätzt und gedeutet werden.

Mit Hilfe des internen Standards ließ sich die tatsächlich ermittelte Konzentration der Verdünnungsstufen mit der erwarteten Konzentration vergleichen. Das Verhältnis der Soll- und Ist- Konzentrationen ist in Abbildung 16 dargestellt. Die horizontale Linie stellt das optimale Verhältnis dar, bei dem die kalkulierte Konzentration der zu erwartender Konzentration entspricht.

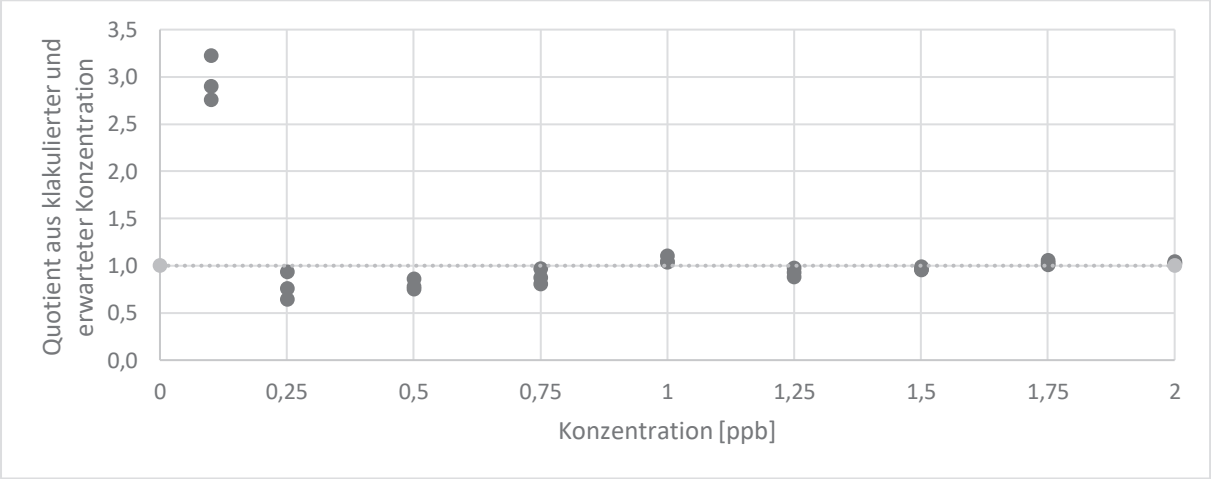


Abbildung 16: Verhältnis der Soll- zur Ist- Konzentration der Kalibrierungsmessung

Dort ist zu erkennen, dass insbesondere die niedrigen Konzentrationen von 0,1 ppb stark von der zu erwartenden Konzentration abweichen. Diese Abweichungen lassen sich mit Hilfe der niedrigen Bestimmungsgrenze von 0,41 ppb erklären. Demnach können Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht mehr mit einer Sicherheit von 95 % bestimmt werden.

Eine weitere Kalibriergerade wurde für die Bestimmung der Toluol- Konzentration der behandelten, gelagerten Proben angefertigt. Diese Kalibriergerade wird durch die Funktion y= 0,5265x+ 253 beschrieben und ist in Abbildung 17 dargestellt. Sie erstreckt

sich über eine Konzentrationsspanne von 300- 800 ppb an Toluol mit jeweils 1 ppb Toluol- D3. Der sich daraus ergebene Korrelationskoeffizienten von 0,9950 weist auf eine starke Beziehung zwischen der relativen Peakfläche und der Konzentration hin. Mit Hilfe des Linearitätstest wird die Vermutung der Linearität auf einem 5 %igen Signifikanzniveau bestätigt. Ebenfalls wird auf einem 5 %igen Signifikanzniveau die Konzentration von 400 ppb mit einer relativen Peakfläche von 447,28 als Ausreißer gedeutet. Gemäß des T- Tests handelt es sich bei der maximalen Abweichung um keinen Ausreißer.

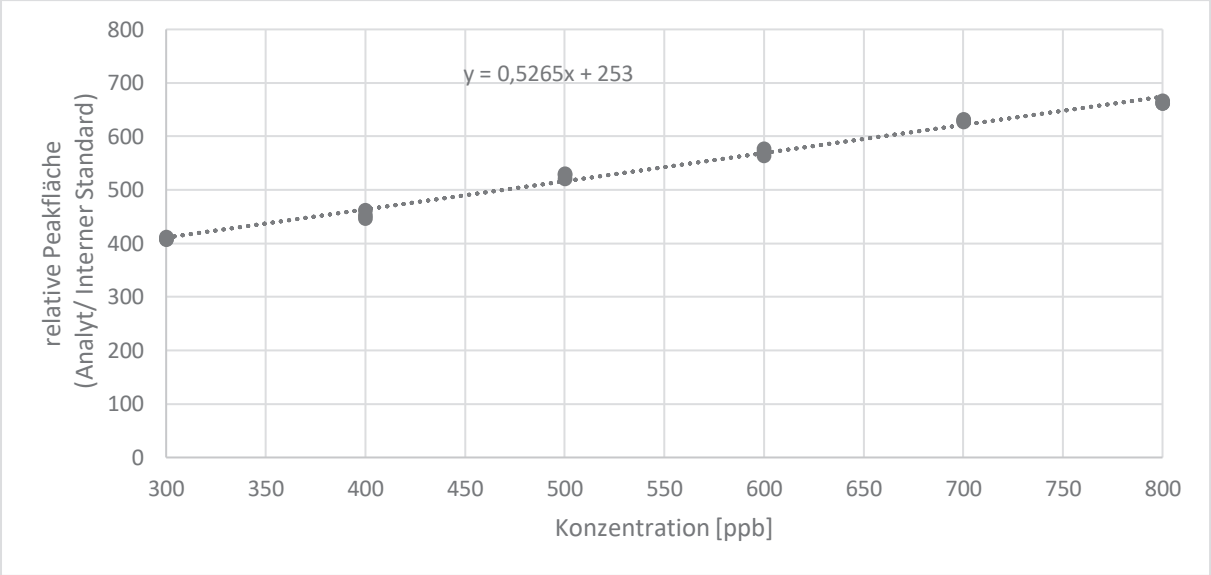


Abbildung 17: Relative Peakflächen gegenüber den Konzentrationen (300- 800 ppb)

Die beiden Kalibriergeraden stellen die Grundlage zur Auswertung der Probenmessungen dar. Für die Nullproben und die Proben der Kontrollgruppe wird der kalibrierte Bereich von 0,1- 2 ppb und die Inkubationsgruppe hingegen der Bereich von 300- 800 ppb genutzt. Die Übersicht der Ergebnisse der Kalibrierungen von MassHunter sind im Anhang aufgeführt.

4.2 Untersuchung der Nullproben

Die Peakflächen der ungelagerten und unbehandelten Wasserflaschen sind in Form von arithmetischen Mitteln der Doppelbestimmungen in Abbildung 18 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die gemessenen Peakflächen des Toluols bei Zunahme der Probenmessungen kleiner werden. Dieser abnehmende Verlauf wird zwischen Flaschen Nr. 15 und 16 durch einen Anstieg der gemessenen Peakflächen unterbrochen. Der sinkende Verlauf ist nachfolgend jedoch weiter zu beobachten. Die Unterbrechung dieses Verlaufes ist auf die zweigeteilte Messung der Nullproben zurückführen. Die erste

Sequenz endete mit der Flaschen- Nr. 15 und erfolgte zeitlich um einen Tag von der zweiten Sequenz getrennt. Auf einem Signifikanzniveau von 5 % ergibt jedoch der F-Test, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen beider Sequenzen besteht, sodass beide Messreihen gleichwertig betrachtet werden können.

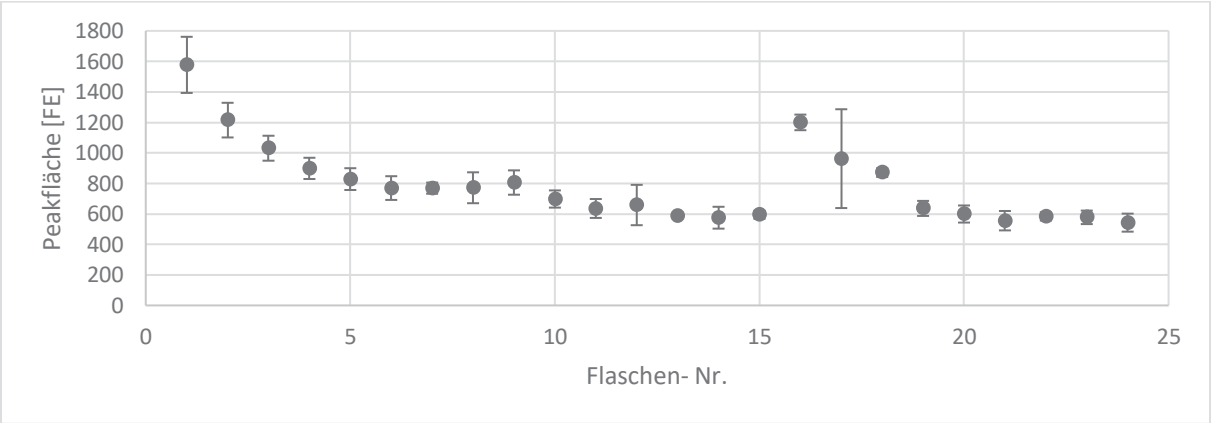


Abbildung 18: Peakflächen des Toluols der Nullproben

Insgesamt lässt sich für die Peakflächen ein arithmetisches Mittel von 789,19 FE mit einem Variationskoeffizienten von 33,45 % ermitteln. Dieser erhöhte Wert ist auf den sinkenden Verlauf der Peakflächen zurückzuführen und deutet darauf hin, dass die Anteile an Toluol in den Probenflaschen bei der Messung nicht gleich waren.

Mit Hilfe der gemessenen relativen Peakflächen und der Kalibriergeraden kann auf eine Konzentration der Proben geschlossen werden. In Abbildung 19 sind die ermittelten Toluol- Konzentrationen der Nullproben dargestellt. Das arithmetische Mittel der Konzentrationen liegt bei einem Wert von 0,0971 ppb. Der Median liegt hingegen bei 0,0000 ppb. Ausreißer auf einem 5 %igen Signifikanzniveau stellen nach Grubbs die Konzentrationen 0,54 ppb (Proben- Nr. 1a) und 0,48 ppb (Proben- Nr. 12b) dar.

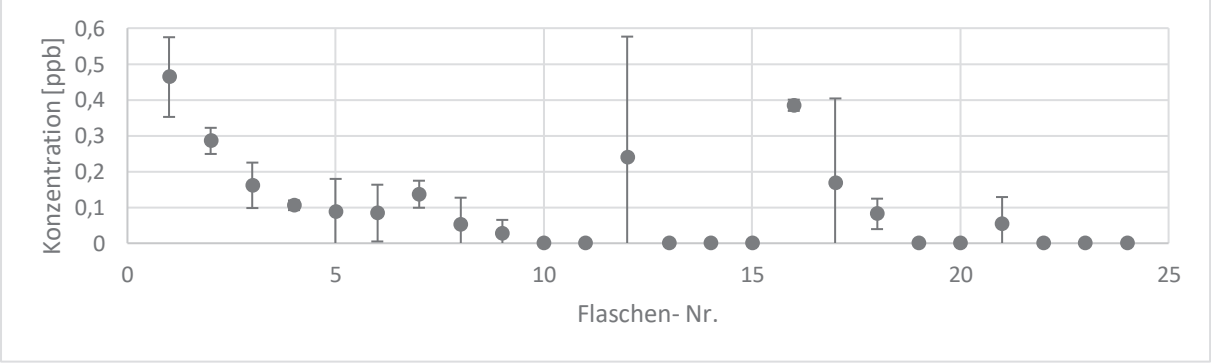


Abbildung 19: Kalkulierte Toluol- Konzentrationen der Nullproben

Alle Toluol- Konzentrationen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,41 ppb. Damit sind die großen Schwankungen der Messwerte, die durch einen Variationskoeffizienten von 149,4 % verdeutlicht werden, neben der erläuterten Zweiteilung der Sequenz, erklärbar.
Wie im Vergleich von Abbildung 18 und Abbildung 19 zu erkennen ist weisen die Konzentrationen bzw. Peakflächen unterschiedliche Streuungen auf. Die ausschließliche Betrachtung der ermittelten Konzentrationen reicht zur Deutung der Messergebnisse nicht aus, da die Konzentrationen ebenfalls von den Peakflächen des Toluol- D3 abhängen. Beispielsweise liegt die Peakfläche des Toluol- D3 bei Proben- Nr. 12b weit unter den anderen Peakflächen. Dies erklärt die fälschlicherweise hohe kalkulierte Konzentration an Toluol bei Proben- Nr. 12b. Im Anhang finden sich die die Ergebnisse des MassHunters in tabellarischer Form.

4.3 Untersuchung der Kontrollgruppe

Die auf Grundlage der Kalibrierung kalkulierten Konzentrationen liegen bei allen Proben der Kontrollgruppe bei einem Wert von 0,00 ppb. Demzufolge sind auf Grundlage der festgelegten Methode keine Konzentrationen an Toluol in den unbehandelten, gelagerten Wasserproben nachzuweisen. Die Untersuchung der Peakflächen des Toluols ergab jedoch einen gemittelten Wert von 419,07 FE. Demnach sind geringe Anteile an Toluol in den Kontrollproben enthalten. In Abbildung 20 sind die Peakflächen der Wasserproben dargestellt.

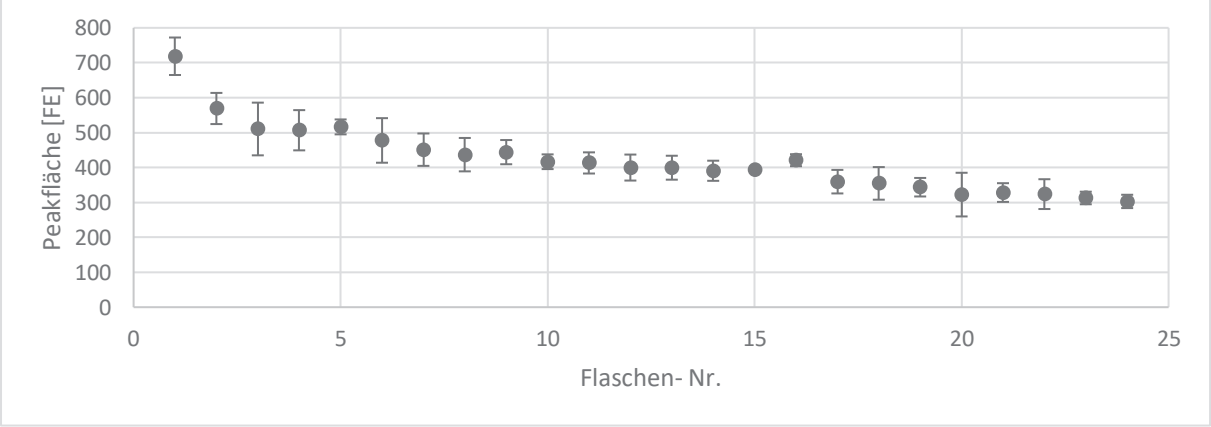


Abbildung 20: Peakflächen des Toluols der Proben der Kontrollgruppe

Sie zeigen die arithmetischen Mittel der Doppelbestimmungen auf. Im Verlauf der Messungen ist ein abnehmender Trend der Peakflächen zuerkennen. Der Ausreißertest nach Grubbs identifiziert auf einem 5 %igen Signifikanzniveau beide Messungen der ersten Wasserflasche als Ausreißer. Mit einem Variationskoeffizienten von 23,55 % liegt

die Streubreite der Kontrollproben in einem annehmbaren Bereich. Der Variationskoeffizient jeder einzelnen Wasserflasche liegt dennoch deutlich unter diesem Wert mit 0,03 % bis 19,39 %. Dies lässt auf eine gute Wiederholbarkeit der Messungen schließen. Im Anhang sind die ausführlichen Analysenergebnisse der Kontrollgruppe von MassHunter aufgeführt.

4.4 Permeation von Toluol der Inkubationsgruppe

Auf Grundlage der Kalibrierung im Bereich von 0,1- 2 ppb ergaben sich für die behandelten, gelagerten Flaschen Konzentrationen, die mit durchschnittlich 408,94 ± 30,24 ppb weit über dem kalibrierten Bereich liegen. Daher wurde wie im Kapitel 3.2.4 erwähnt und in Kapitel 4.1 bereits ausgewertet eine weitere Kalibrierung zur Bestimmung des Toluol- Gehaltes dieser Proben erstellt. Der Bereich von 300- 800 ppb wurde unter der Annahme festgelegt, dass bei gleichbleibender Peakfläche auf Grundlage von hohen Konzentrationen der Kalibrierung höhere Konzentrationen der Proben kalkuliert werden, als sie auf Grundlage niedriger Konzentrationen der Kalibrierung durch Extrapolation erzielt worden wären. Grundlage dafür ist die Annahme einer Sättigungsgrenze bei hohen Konzentrationen, sodass von keinem linearen Verlauf von den niedrigen Konzentrationen (Kalibrierungsende: 2 ppb) zu hohen Konzentrationen (kalkulierte Konzentrationen: ca. 400 ppb) ausgegangen werden kann und damit eine Extrapolation der Messwerte ausschließt.

Für die Peakflächen der inkubierten Flaschen wurde als arithmetisches Mittel ein Wert von 1.726.974,92 FE ermittelt. Mit dem niedrigen Variationskoeffizienten von 8,87 % ist die Streubreite der Messungen als sehr niedrig einzuschätzen und deutet auf ähnliche Anteile an Toluol in den verschiedenen Wasserflaschen hin. Dennoch kann die geringe Streuung durch Relation der Größenordnungen ebenfalls auf die hohen Peakflächen zurückgeführt werden. Nach dem Ausreißertest von Grubbs werden beide Proben der Flaschen- Nr. 24 auf einem Signifikanzniveau von 5 % als Ausreißer gewertet. Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist liegen die Spannweiten der Doppelbestimmungen in ebenfalls niedrigeren Bereichen. Der Variationskoeffizient der Flaschen- Nr. 14 stellt mit 15,61 % den höchsten Wert dar. Alle anderen Flaschen weisen mit bis zu 0,09 % deutlich geringere Spannweiten auf und deuten damit auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messung hin.

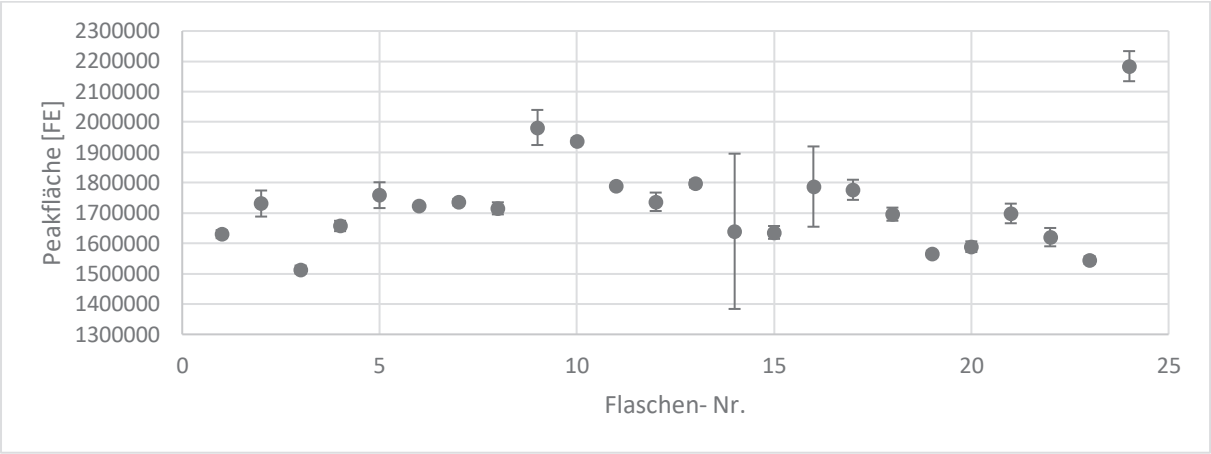


Abbildung 21: Peakflächen des Toluols der inkubierten Proben

Betrachtet man zusätzlich die auf Grundlage des kalibrierten Bereichs von 300- 800 ppb kalkulierten Konzentrationen, so ergeben diese ein arithmetisches Mittel von 543,82 ppb. Die Spannweite der Konzentrationen ist mit 13,91 % als niedrig einzuordnen. Nach Grubbs wird auf einem Signifikanzniveau von 5 % kein Ausreißer gefunden. In Abbildung 22 sind die Konzentrationen der einzelnen Wasserflaschen dargestellt.

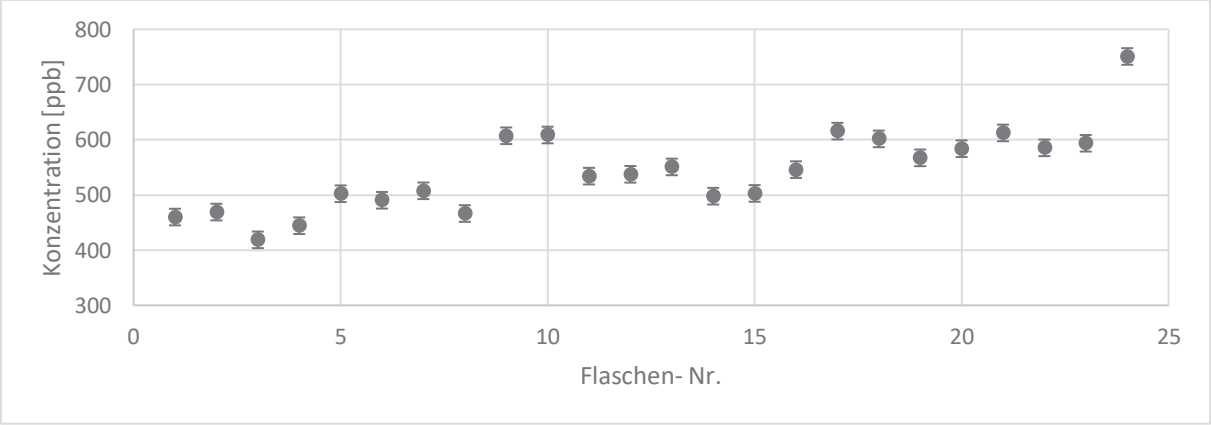


Abbildung 22: Kalkulierte Toluol- Konzentrationen der inkubierten Proben

Die Peakflächen des Toluol- D3 ergeben nahezu konstante Werte. Damit kann die ermittelte Konzentration zur korrekten Deutung der Gehalte an Toluol in den inkubierten Proben herangezogen werden. Im Anhang sind die ausführlichen Analysenergebnisse von MassHunter dargestellt.

4.5 Gesamtauswertung des Lagerversuchs

Der Vergleich der Nullproben mit den Proben der Kontrollgruppe zeigt, dass bei beiden Gruppen geringe Anteile an Toluol ohne zusätzliche Zugabe ermittelt werden konnten. In Abbildung 23 ist der Vergleich der Peakflächen der unbehandelten Proben dargestellt. Es wird deutlich, dass die Nullproben höhere Anteile an Toluol als die Kontrollgruppe aufweisen. Mit zu berücksichtigen ist dennoch, dass die Streuung der Nullproben ebenfalls höher liegt. Der F- Test ergibt auf einem Signifikanzniveau von 5 %, dass die Varianz der Nullproben signifikant größer ist als die der Kontrollgruppe.

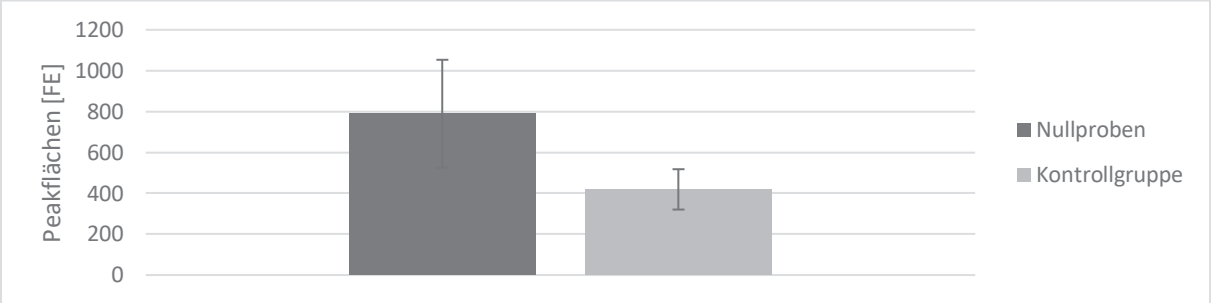


Abbildung 23: Peakflächen des Toluols der Nullproben mit der Kontrollgruppe

Um die Permeation von Toluol über die Inkubationszeit nachvollziehen zu können, werden die Proben der Kontrollgruppe mit der Inkubationsgruppe verglichen. Der Vergleich zeigt, dass die Wasserproben der Inkubationsgruppe eine um den Faktor von ca. 4.000 höhere Peakfläche aufweisen. Dadurch wird deutlich, dass das zugesetzte Toluol in Teilen in die Wasserflaschen permeiert ist, sodass die Wasserproben im Mittel Konzentrationen von ca. 543,82 ppb annahmen. In Abbildung 24 ist der Unterschied der Peakflächen von den beiden Gruppen visualisiert.

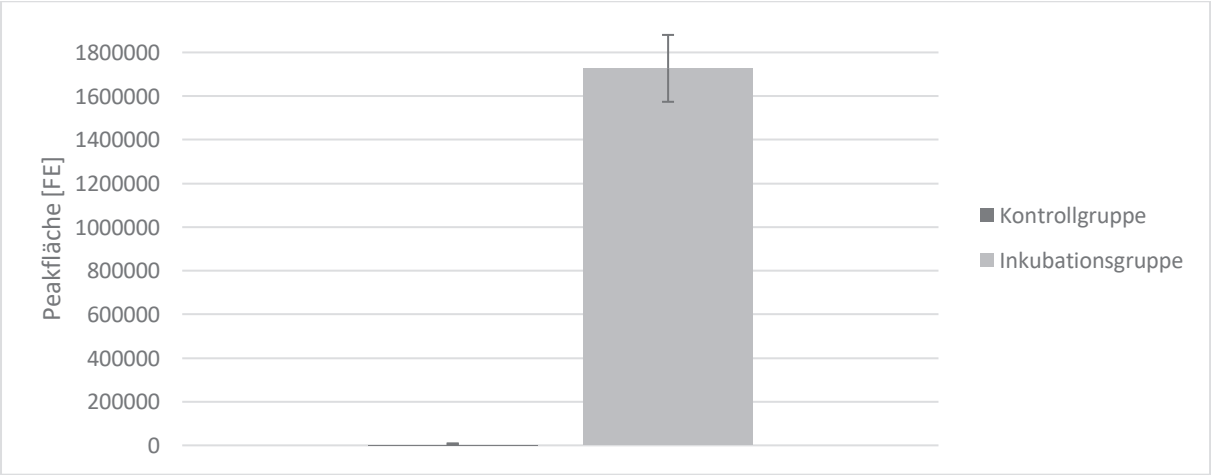


Abbildung 24: Peakflächen des Toluols der Kontroll- und Inkubationsgruppe

Aufgrund der Konzentrationssteigerung des Füllgutes während der Lagerung um einen Wert von ca. 540, kann davon ausgegangen werden, dass ca. 12 % der 4,54 mg /l an zugesetztem Toluol innerhalb von sechs Wochen durch die Einweg PET- Flaschen permeiert sind.

Aufgrund der großen Höhenunterschiede der Peakflächen/ Konzentrationen aller Versuchsgruppen, lassen diese sich nur schwierig in einer Abbildung visualisieren. Daher dient Tabelle 9 als tabellarische Gesamtübersicht der ermittelten Messergebnisse. Die Peakflächen des Toluols stellen eine aussagekräftige Methode zur Auswertung der Permeation dar, da sie unabhängig von Messfehlern des internen Standards und der Kalibrierung gedeutet werden können. Dennoch sollen die Konzentrationen ebenfalls Berücksichtigung finden.

Tabelle 9: Vergleich der Peakflächen und Konzentrationen der Nullproben, Kontroll- und Inkubationsgruppe

		Nullproben	**Kontrollgruppe**	**Inkubationsgruppe**
Peakfläche	$\bar{X}_{n=48}$ [FE]	789,19	419,07	1.726.974,92
	VK [%]	33,45	23,55	8,87
Konzentration	$\bar{X}_{n=48}$ [ppb]	0,097	0,00	543,82
	VK [%]	149,4	0,00	13,91

Insgesamt konnte anhand der Doppelbestimmungen der Messungen gezeigt werden, dass überwiegend eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen gewähreistet werden konnte.

5. Diskussion

5.1 Messfehleranalyse und Handlungsempfehlungen

Aufgrund weiterer Nutzung der GC- MS innerhalb der Lagerungszeit wurde zwischenzeitlich die Trennsäule DB- FFAP aus- und wieder eingebaut. Aus diesem Grund erfolgte die Analyse der Nullproben vor dem Umbau der Trennsäule, hingegen die Untersuchung der Kontroll- und Inkubationsgruppe sowie Kalibrierungen nach erneutem Einsetzen erfolgten. Zum Abgleich und Entgegenwirken von veränderten Bedingungen, die aus Veränderung von Parametern resultieren können, wurde ein eTune durchgeführt. Dennoch erfolgte damit die Messung der Nullproben unter anderen Bedingungen. Damit können die signifikant höheren Mittelwerte der Peakflächen der Nullproben verglichen mit den der Kontrollgruppe erklärt werden (Abbildung 23: Peakflächen des Toluols der Nullproben mit der Kontrollgruppe). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Einordnung der Größenverhältnisse. Da die Konzentrationen der beiden Gruppen unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, sind diese nicht als aussagekräftig anzusehen und können daher in Schwankungen resultieren. Eine Kontamination der unbehandelten Proben durch die behandelten Proben kann durch die örtliche Trennung der Lagerung ausgeschlossen werden.

Weiterhin ist zur Deutung der Messergebnisse die Berücksichtigung der Peakflächen entscheidend. Durch abweichende, nicht konstante Peakflächen des Toluol- D3 werden die Ergebnisse der ermittelten Konzentrationen verfälscht. Daher ist ein Blick auf die Peakflächen sinnvoll und aussagekräftig. Dies zeigt sich beispielsweise bei „Abbildung 19: Kalkulierte Toluol- Konzentrationen der Nullproben“. Durch erhöhte Peakflächen des Toluol- D3, die auf Messfehler zurückzuführen sind, ermittelt das Programm MassHunter hohe Konzentrationen an Toluol, da die relativen Peakflächen Grundlage für die Berechnung der Konzentration darstellen.

Weitere Fehler in der messtechnischen Erfassung des Toluols konnten bei der Arbeit mit Toluol und Toluol- D3 aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit auftreten. Aufgrund der zeitintensiven Messungen befinden sich die Proben über mehrere Stunden in den HS- Vials. Das Entweichen des Toluols aus den HS- Vials ist über eine längere Dauer denkbar. Dies zeigt sich in abnehmenden Peakflächen bzw. Konzentrationen im Probenverlauf (Abbildung 18: Peakflächen des Toluols der Nullproben; Abbildung 20: Peakflächen des Toluols der Proben der Kontrollgruppe). Insbesondere der Vergleich von der ersten und der zweiten Sequenz der Nullproben zeigt, dass die Proben der zweiten

Sequenz niedrigere Peakflächen aufweisen. Dies ist möglicherweise auf die Verflüchtigung des Toluols zurückzuführen. Die Proben der Inkubationsgruppe zeigen keinen sinkenden Verlauf der Peakflächen/ Konzentrationen über den Messverlauf. Vermutlich ist dort ebenfalls Toluol über die Messdauer entwichen, jedoch sind solch kleine Mengen bei den hohen Toluol- Konzentrationen nicht auffällig.

Weiterhin zeigen die Messungen der ersten Probe der jeweiligen Sequenz die höchsten Peakflächen auf. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass abgelagertes Toluol sich bei diesen Messungen löst und mit herausgespült und gemessen wird. Zur Vermeidung von Anlagerungen und damit der Gewährleistung von vorherigen Messungen unabhängige Messergebnisse werden vor und zwischen den Messungen Spülungen mit integriert, die die Trennsäule durchspülen. In Voruntersuchungen stellte die Analyse von hohen Konzentrationen eine Schwierigkeit dar, da es zur Anlagerung von Toluol in dem GC- MS System kam und damit die Ergebnisse verfälscht wurden. Die Überladung der Trennsäule zeigte sich in Form eines zweiten Peaks bei der Auswertung (Iker, 2020). Trotz der gemessenen hohen Konzentrationen der gelagerten, behandelten Proben wurde eine solche Überladung bei diesen Versuchen nicht identifiziert. Mögliche Gründe könnte eine Sättigung darstellen. Sollten dennoch trotz mehrfacher Spülvorgänge solche Anreicherungen zu erkennen sein, so können die Peakflächen der Spülmessungen von den nachfolgenden Peakflächen der Probenmessungen abgezogen werden. Bei der Analyse der Kalibrierung im Bereich von 300- 800 ppb wurden daher vorsorglich nach jeder Messung anstatt nach jedem Konzentrationswechsel Spülvorgänge durchgeführt. Die Peakflächen der Spülvorgänge zeigten, dass trotz hoher Konzentrationen keine Anlagerung an Toluol entstanden.

Darüber hinaus können durch die schwere Löslichkeit von Toluol bzw. Toluol- D3 in Wasser zufällige Messfehler beim Ansetzen der Verdünnungsstufen für die Kalibrierung durch inhomogene Verteilung der Konzentrationsverhältnisse entstanden sein. Durch mehrfaches Schütteln und Vermengen im Ultraschallbad sollte diesem Effekt entgegengewirkt werden, jedoch ist eine inhomogene Probennahme nicht auszuschließen.

Zum Ausschluss von systematischen Fehlern sollte darauf geachtet werden, dass Matrixeffekte minimiert werden. Dazu zählt unter anderem die Bedingungen bei allen Teilversuchen gleich zu gestalten. Zur besseren Vergleichbarkeit sollte beispielsweise zukünftig das umgebene Gasvolumen pro Flasche bei der Lagerung von Kontroll- und

Inkubationsgruppe gleich gehalten werden. Weiterhin sollte die zugeführte Menge an Toluol bei unterschiedlich großen Gasvolumina der Lagerungsgeräte angepasst werden. Darüber hinaus wurden bei den Untersuchungen dieser Arbeit die Kalibrierungen mit Hilfe von entionisiertem Wasser angefertigt. Die zu untersuchenden Mineralwasserproben enthielten jedoch natürlicherweise Ionen. Damit stellt dies eine veränderte Matrix dar. Denkbar wäre beispielsweise, dass die Mineralien im Probenwasser Einfluss auf den Dampfdruck des Toluols haben. Zum Ausschluss von solch systematischen Fehlern sollte daher bei künftigen Untersuchungen die Verwendung des Probenmineralwassers ebenfalls für das Ansetzen der Verdünnungen für die Kalibrierungen in Betracht gezogen werden.

Bei künftigen Untersuchungen mit Getränken, die eine Aufbereitung bedingen, ist der Zusatz eines zweiten internen Standards zur Ermittlung von Fehlern während der Aufarbeitung als sinnvoll anzusehen. Da in den Versuchen dieser Arbeit die Deckel der Flaschen zur Gewährleistung der Gaszusammensetzung der Proben verschlossen bleiben mussten wurde lediglich ein interner Standard zur Ermittlung von Fehlerquellen während der Analyse verwendet.

5.2 Einordnung der Messergebnisse

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten in Hinblick auf die Voruntersuchungen überraschende Ergebnisse. Unter gleichen Lagerungsbedingungen, jedoch mit lediglich sechs Probenflaschen führte eine Menge von 0,1 ml Toluol/ Exsikkator innerhalb von drei Tagen zu einer Peakfläche von 2514,68 FE, was auf eine Konzentration von 0,13 ppb zurückgeführt wurde (Iker, 2020). Aufgrund der höheren Flaschenanzahl weicht die eingesetzte Gaskonzentration bei diesem Versuch um ca. 0,29 mg/ l an Toluol ab. Daher könnte gesagt werden, dass damit eine Steigerung der Konzentration von den drei auf 42 Lagerungstagen um ca. 415.385 % erzielt wurde.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen an Toluol, die innerhalb einer Lagerungszeit von sechs Wochen durch eine Einweg PET- Flasche permeiert sind, liegen mit ca. 540 ppb weit über den Grenzwerten für Trinkwasser von 20 $\mu g/l$ (entspricht 20 ppb) der Summe aller BTEX. Damit kann die perorale Aufnahme des Getränks zu einer Gesundheitsschädigung des Konsumenten führen. Auch geringe Konzentrationen können bei regelmäßiger Aufnahme zu Folgeschäden führen und sind daher nicht zu unterschätzen. Dennoch sind diese Werte in Relation zu betrachten. Die üblichste Aufnahme von VOC erfolgt über das Einatmen von kontaminierter Luft in Bereichen von

hoher Verkehrsbelastung, durch Zigarettenrauch oder an Tankstellen. Damit macht die Aussetzung von VOC durch den Konsum von Mineralwasser verglichen mit der inhalierten Luft nur einen geringen Anteil der täglichen Aufnahmen an VOC aus.
Weiterhin wurde bei diesem Lagerversuch eine Konzentration von 4,54 mg/ l eingesetzt. Die Konzentrationen an Tankstellen nehmen jedoch lediglich Werte bis zu 9.000 µg/ m^3 an (Bartkow, et al., 2010). Damit liegt die in dieser Arbeit eingesetzte Konzentration pro Gasvolumen mit um das 500fache weit über dem Literaturwert und stellt damit eine Extremsituation dar. Dennoch ist zu bedenken, dass diese Angaben Maximalwerte aus dem Jahr 2010 aus den USA stammen und hinsichtlich der Aktualität in Deutschland geprüft werden müssten.
Desweiteren findet in der Praxis die Lagerung der Getränkeflaschen innerhalb Tankstellengeschäften statt, in denen deutlich niedrigere Konzentrationen an VOC aufzufinden sind als außerhalb in der Umgebung. Dennoch ist nicht außer Betracht zu lassen, dass VOC an Tankstellen nicht ausschließlich auf die flüchtigen Stoffe des Benzins aus der Umgebung zurückzuführen sind, sondern auch durch die Auslage von Zeitungen können VOC durch die Ausdünstung der Druckerzeugnisse in umgebene Getränkeflaschen permeieren (Siehe Kapitel 2.1.3). Dieser Anteil ist jedoch als gering einzuschätzen.

Die Messung der geringen Anteile an Toluol in den unbehandelten Flaschen ist nicht als verwunderlich anzusehen, da ein Grenzwert von 20 µg /l der Summe aller BTEX für Trinkwasser erlaubt (Uhlenberg, 2008) und damit unbedenklich sind.
Insgesamt lässt sich sagen, dass die Lagerung und damit der Verkauf von Einweg PET-Flaschen an VOC reichen Orten, wie beispielsweise an Tankstellen, zum Schutz der Konsumenten vermieden werden sollte. Gleiches gilt für den eigenen Gebrauch von Lösungsmitteln und der Lagerung von Getränkeflaschen. Beispielsweise sollte ebenfalls in Werkstätten auf die Lagerung von Getränkeflachen in der Nähe von Lösungsmitteln verzichtet werden. Dort ist weiterhin zu berücksichtigen, dass bereits geöffnete Getränkeflaschen ein größeres Risiko bergen, als das in diesen Versuchen mit geschlossenen Wasserflaschen ermittelt wurde. Der Trend der weiten Verbreitung von Einweg stellt aufgrund der geringen Flaschendicke eine Einschränkung der Produktsicherheit dar. Die Versuche zeigten, dass ca. 12 % des zugesetzten Toluols in das Füllgut übergegangen ist und damit Getränkeflaschen insofern stoffdurchlässig sind, dass sie Permeationen von VOC ermöglichen. Kunststoffverschlüsse sowie das Fehlen

von Dichtscheiben beinhalten weiterhin ein Gefahrenpotential für Permeationen (Orzinski, 2007). Auf den Einsatz von Mehrweg- oder Glasflaschen sollte in VOC reichen Orten zurückgegriffen werden, da diese eine bessere Barrierewirkung aufweisen. Ebenfalls können barriereverbessernde Maßnahmen (Siehe 2.1.5) zur Eingrenzung von Permeationen beitragen.

5.3 Ausblick

In weiteren Forschungsprojekten könnten Feldexperimente zur Untersuchung der Permeation von VOC durchgeführt werden. Durch Verwendung von vorherrschenden Toluol- Konzentrationen und -Permeationen an Tankstellen kann die Ausgangssituation der Permeation von VOC an Tankstellen im natürlichen Umfeld experimentell hinterlegt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Referenz genutzt werden. Für die Untersuchung können zur Sicherstellung der statistischen Sicherheit und Anonymität Wasserflaschen verschiedener Tankstellen als Proben genutzt werden. Als Negativprobe können Wasserflaschen gleicher Marke in verschiedenen Supermärkten gekauft werden. Zusätzlich können sowohl an Tankstellen als auch in den Supermärkten Gasproben zur Ermittlung der Gaskonzentration gezogen werden. Diesen Gaskonzentrationen sind die Wasserflaschen natürlicherweise ausgesetzt und liefern damit Rückschlüsse auf die Permeation. Durch ein solches Feldexperiment können die im Labor ermittelten Ergebnisse dieser Arbeit mit den natürlichen, realitätsnahen Bedingungen verglichen werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Fortsetzung dieses Versuchsstandes mit dem Ziel der Ermittlung der Sättigungsgrenze des Toluols in den Wasserflaschen. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen in die Gasphase übergehendes und wieder ab kondensierendes Toluol. Da lediglich das in der Gasphase befindliche Toluol permeiert, ist die Ermittlung der Sättigung der Gasphase zur Beurteilung der tatsächlich permeierenden Menge an Toluol ausschlaggebend. Zusätzlich kann die Entwicklung des Verlaufs der Konzentrationszunahme in dem Füllgut bei einem solchen Versuchsstand aufgezeigt werden. Dazu könnte erneut ein Lagerversuch angesetzt werden, jedoch unter stetiger, beispielsweise täglicher, Konzentrationsmessung. Dazu müssten zur Gewährleistung der gleichen Gaskonzentration aller Probenflaschen zu den Kontrollgruppen mehrere hermetisch abgeschlossene Gefäße genutzt werden, aus denen in bestimmten Abständen die Entnahme und Analyse der Proben erfolgen kann.

6. Zusammenfassung

Hohe Konzentrationen an VOC sind unter anderem in Lösungsmitteln oder aufgrund der Kraftstoffe an Tankstellen aufzufinden. Da diese als gesundheitsschädigend eingestuft werden, stellt die Quantifizierung von VOC einen wichtigen Aspekt zur Sicherstellung der Lebensmittelsicherheit dar. Durch Lagerung von Getränkeflaschen neben Lösungsmitteln oder an Tankstellen sind diese der Gefahr der Permeation von VOC ausgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Permeabilität von Einweg PET- Flaschen hinsichtlich VOC zur Identifizierung potenzieller Gefahren untersucht. Toluol diente bei den Untersuchungen als Repräsentant der VOC.

Zur Bestimmung der Menge an Toluol, die durch eine PET- Flasche in das Füllgut übergeht, wurden PET- Wasserflaschen über eine Lagerungszeit von sechs Wochen unter definierten Bedingungen hermetisch von der Außenwelt getrennt und dabei einer Toluol- Konzentration von ca. 4,54 mg/ l ausgesetzt. Als Referenz wurden Wasserflaschen unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Zusatz von Toluol gelagert. Weiterhin wurden Nullproben zur Bestimmung der Toluol- Konzentration des Probenwassers zum Beginn der Lagerungszeit analysiert. Die zugesetzte Menge an Toluol ist innerhalb der Inkubationszeit in die Flaschen permeiert und konnte mittels Headspace GC- MS untersucht werden. Die Quantifizierung erfolgte mittels Toluol- D3 als internen Standard im Rahmen einer Stabilisotopenverdünnungsanalyse.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass durch die Aussetzung von Einweg PET- Flaschen in 4,54 mg/ l an Toluol Konzentrationen von ca. 540 ppb im Füllgut nachgewiesen werden konnten. Diese Konzentrationen liegen weit über dem Grenzwert von 20 µg /l der Summe aller BTEX der Trinkwasserverordnung und können daher bei peroraler Aufnahme des Wassers die Gesundheit der Konsumenten schädigen. Auswirkungen können sich unter anderem in Form von Reizungen der Schleimhäute oder Schädigung des zentralen Nervensystems zeigen. Damit zeigten die Ergebnisse, dass Permeationen von Toluol durch Einweg PET- Flaschen stattfinden und demzufolge die Lagerung solcher Getränkeflasche an VOC reichen Orten vermieden werden sollte. Die Messungen der Kontrollgruppe und der Nullproben ergaben zusätzlich, dass natürlicherweise geringe, unbedenkliche Mengen an Toluol in Wasserflaschen enthalten sind. In weiteren Untersuchungen gilt es Feldexperimente durchzuführen, um natürliche, realitätsnahe Bedingungen zu schaffen und damit vorherrschende Toluol- Konzentrationen an Tankstellen zu ermitteln.

Literaturverzeichnis

Arbeitsgruppe "Analytische Chemie" Head- Space - Technik (Dampfraumanalyse) - Sammelmethode [Artikel] // The MAK Collection for Occupational Health and Safety / Hrsg. Forschungsgemeinschaft Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der deutschen. - [s.l.] : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. - 7 : Bd. 2.

Asam S. und Rychlik M. Stabilisotopenverdünnungsanalysen zur Quantifizierung organischer Spurenkomponenten in der Lebensmittelanalytik [Artikel] // Umweltwissenschaften und Schadstoff- Forschung. - [s.l.] : Springer Berlin Heidelberg, 02. September 2009. - 5 : Bd. 21. - S. 470-482.

Bartkow M. und Leusch F. A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids [Bericht]. - Griffith University : [s.n.], 2010.

Buchner N. Verpacken von Lebensmitteln [Buch]. - Berlin : Springer Verlag, 1999.

Cammann K. Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung [Buch]. - Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2010.

Dörr C. Untersuchung der Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung [Disseration]. - München : Technische Universität München, 2003.

Druck T. Schadstoffbelastung von Lebensmitteln an Tankstellen [Bericht] / Deutscher Bundestag. - Bonn : Verlag Dr. Hans Heger, 1993.

Europäische Union VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION - über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen [Bericht]. - [s.l.] : Amtsblatt der Europäischen Union, 2011.

Fischer M., Matissek R. und Steiner G. Lebensmittelanalytik [Buch] = Massenspektrometrie. - [s.l.] : Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2018.

Garbe L.-A. und Rettberg N. The Power of Stable Isotope Dilution Assays in Brewing [Artikel] // Brewing Science. - November/ Dezember 2011. - Bd. 64. - S. 140-150.

Gerhards P. Isotopenverdünnungsanalyse mit stabilen Isotopen [Artikel] // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. - [s.l.] : Springer-Verlag, 1968. - 4. - Bd. 235.

Goddard R. R. PET - The most fascinating of all packaging materials [Artikel] // The European Food & Drink Review. - 1996.

Gross J. H. Massenspektrometrie [Buch]. - Heidelberg : Springer Verlag Berlin, 2013.

Gross J. Massenspektrometrie [Online] // Spektroskopische Methoden in der Anorganischen und Organischen Chemie. - 2003. - 6. Auflage. - [Zugriff am: 13. November 2019]. - Verfügbar unter: https://www.uni-due.de/imperia/md/content/water-science/ss09/1341_02z_ss09_massenspektrometrie_gross_heidelberg.pdf.

Gruber L. und Gruner A. Verpackung, Fraunhofer- Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung [Online] = Massenspektrometrie. - 2019. - [Zugriff am: 13. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: https://www.ivv.fraunhofer.de/de/recycling-umwelt/umweltanalytik/massenspektrometrie.html.

Güssregen B. Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik [Buch] / Hrsg. Arndt T.. - Heidelberg : Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2019. - S. 938- 938.

Haberstroh E. [et al.] Werkstoffkunde Kunststoffe [Buch]. - Wien : Carl Hanser Verlag München, 2002. - 5. Auflage.

Harrington J. P. und Jenkins W. A. Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff [Buch]. - Hamburg : Behr's Verlag, 1992.

Hartmann J. Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) [Online]. - 2016. - [Zugriff am: 14. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: http://illumina-chemie.de/hochleistungsfluessigchromatographie-%28hplc%29-t4341.html.

Heinrich P. statista [Online] = Verpackungsstruktur bei alkoholfreien Getränken in Deutschland bis 2017. - 2018. - [Zugriff am: 09. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: https://de.statista.com/statistik/daten/studie/156536/umfrage/entwicklung-der-verpackungsstruktur-bei-alkoholfreien-getraenken/.

Hesse M. [et al.] Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie [Buch]. - Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2012. - 8.

Hwang S: Effect of Thickness on Permeability [Buchabschnitt] // Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapor and Liquids. Polymer Science and Technology / Hrsg. Hopfenberg H. B.. - New York : Plenum Press, 1974. - Bd. 6.

Iker T. [Bachelorarbeit] // Etablierung einer Methode zum Nachweis von Toluol-Permeation in PET- Flaschen. - Neubrandenburg : Hochschule Neubrandenburg, 2020.

Lebensmittelchemisches Institut Headspace- Technik in der Gaschromatographie [Artikel] // Süßwaren / Hrsg. e.V. Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie. - 2006. - 6.

Meyer M. Gaschromatographie [Online]. - 2013. - [Zugriff am: 14. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: https://chemieplanet.org/wiki/Gaschromatographie.

Müller K. O2- Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge [Disseration]. - München : Technische Universität München, 2003.

Nieto- Ernst S. Software für analytische Qualitätssicherung - valoo [Online]. - Zugriff: 2019. - [Zugriff am: 19. Dezember 2019]. - Verfügbar als PDF unter: file:///C:/Program%20Files%20(x86)/analytik-software/Valoo%202.11%20Demo/Valoo.pdf.

NIST NIST Chemistry WebBook [Online] // Toluene- D3. - 2018. - [Zugriff am: 13. November 2019]. - Verfügbar unter: https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1124181&Units=SI&Mask=200.

NIST NIST Chemistry WebBook [Online] // Toluene. - 2018. - [Zugriff am: 18. 11 2019]. - Verfügbar unter: https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883&Mask=200#Mass-Spec.

Orzinski M. Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung [Disseration]. - Berlin : Technischen Universität Berlin, 2007.

Pascat B. Study of some Factors Affecting Permeability [Buchabschnitt] // Food Packaging and Preservation / Hrsg. Mathlouthi M.. - London : Elsevier, 1986.

Paulussen C. Umweltbundesamt [Online] // Flüchtige organische Verbindungen. - 21. November 2016. - [Zugriff am: 15. November 2019]. - Verfügbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/chemische-stoffe/fluechtige-organische-verbindungen#textpart-1.

Piringer O. G. Verpackungen für Lebensmittel, Eignung, Wechselwirkungen, Sicherheit [Buch]. - Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH. , 1993.

Restek A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC [Bericht]. - 2000.

Robertson G. L. Food Packaging - Principles and Practice [Buch]. - New York : Marcel Dekker, 1993.

Rück C. Untersuchung der Permeation von Etikettenklebstoffen auf Polyacrylatbasis durch pharmazeutische Kunststoffbehältnisse [Disseration]. - Sieden : Feie Universität Berlin, Dezember 2009.

Salame M. The Use of Low Permeation Thermoplastics in Food and Beverage Packaging [Artikel] // Permeability of Plastic Films and Coatings, Vapors and Liquids. Polymer Science and Technology / Hrsg. Hopfenberg H. B.. - New York : Plenum Press, 1974. - Bd. 6.

scientific crawford ChromAcademy [Online]. - Zugriff: 2019. - [Zugriff am: 13. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: https://www.chromacademy.com/resolver-november2010_understanding_gcms_part_1.html.

Spahl W. Massenspektrometrie (MS) [Online] // Skript zur Spektroskopie Vorlesung an der Ludwig-Maximilians-Universität München. - Zugriff: 2019. - [Zugriff am: 08. November 2019]. - Verfügbar als PDF unter: https://www.cup.uni-muenchen.de/oc/spahl/media/files/msvorlesung.pdf.

spektrum Lexikon der Physik [Online] // Gaschromatographie. - 1998. - [Zugriff am: 14. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: https://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie/5544.

Spritzendorfer J. Europäische Gesellschaft für gesundes Bauen und Innenraumhygiene [Online] // Raumschadstoffe VOCs. - 09. Oktober 2018. - [Zugriff am: 14. November 2019]. - Verfügbar unter: https://www.eggbi.eu/fileadmin/EGGBI/PDF/EGGBI_Zusammenfassung__Raumschadstoffe_VOC.pdf.

Uhlenberg E. Trinkwasserbericht- Nordrhein- Westfalen [Bericht]. - Düsseldorf : Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 2008.

Umweltbundesamt Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten - Handreichung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden [Artikel] // Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz. - [s.l.] : Springer Medizin Verlag, 21. Juni 2007. - 50. - S. 990-1005.

Umweltbundesamt Richtwerte für Toluol und gesundheitliche Bewertung von C7-C8-Alkylbenzolen in der Innenraumluft [Artikel] // Bundesgesundheitsblatt. - [s.l.] : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. - 59. - S. 1522-1539.

Vogelpohl H. Flaschenverschlüsse – Qualitative und haftungsrechtliche Aspekte [Artikel] // Brauwelt 139. - 1999. - Nr. 9/ 10. - S. 379-380 .

Wedler G. Lehrbuch der physikalischen Chemie [Buch]. - Weinheim : Wiley-VCH, 2004.

Welle F. Verpackungsmaterial aus Polyethylenterephthalat (PET) [Artikel] // DLG-Expertenwissen. - 2016. - 4.

Wesener J. K. Elektronenstoßionisation [Online]. - 2011. - [Zugriff am: 14. Dezember 2019]. - Verfügbar unter: https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-00735.

Anhang

1. Methodenübersicht

2. Sequenzen

3. Daten von MassHunter

1. Methodenübersicht

```
                    INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS:    MSD 2
                    --------------------------------------

   D:\MassHunter\GCMS\1\methods\checkout\Permeation\Permeation_SIM_ method19-11-21.M
      Thu Jan 23 10:16:06 2020

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 Thu Jan 23 10:16:06 2020                        Page:  2
```

Anhang Abbildung 1: Probenmethode Seite 1

Gas Saver	On 20 After 2 min mL/min
Split Ratio	10 :1
Split Flow	10 mL/min
Liner	Agilent 5190-2292: 900 µL (Splitless, single taper, ultra inert)
Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line)	
Temperature	
Setpoint	On
(Initial)	250 °C
Post Run	0 °C
Column	
Column #1	
Flow	
Setpoint	On
(Initial)	1 mL/min
Post Run	3.2837 mL/min
Agilent 122-7032	
DB-WAX	
20 °C—250 °C (250 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm	
Column lock	Unlocked
In	Back SS Inlet He
Out	MSD
(Initial)	60 °C
Pressure	8.2317 psi
Flow	1 mL/min
Average Velocity	36.623 cm/sec
Holdup Time	1.3653 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

Anhang Abbildung 2: Probenmethode Seite 2

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.

Anhang Abbildung 3: Probenmethode Seite 3

```
   34.593   :   EMISSION
   70.007   :   ENERGY
    0.503   :   REPELLER
   89.822   :   IONFOCUS
   15.136   :   ENTRANCE_LENS
 1681.011   :   EMVOLTS
                            2020.3  : Actual EMV
                             1.00   : GAIN FACTOR
 2250.000   :   AMUGAIN
  135.813   :   AMUOFFSET
    1.000   :   FILAMENT
    1.000   :   DCPOLARITY
   12.527   :   ENTLENSOFFSET
   10.002   :   Ion_Body
   -3.001   :   EXTLENS
  -38.000   :  MASSGAIN
  -24.000   :  MASSOFFSET

                      END OF TUNE PARAMETERS
                      ----------------------


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


Anhang Abbildung 4: Probenmethode Seite 4

```
                        INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS:    MSD 2
                        --------------------------------------

   D:\MassHunter\GCMS\1\methods\checkout\Permeation\Permeation_SIM_ Flush2_.M
      Thu Jan 23 10:17:50 2020

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 Thu Jan 23 10:17:50 2020                        Page:  2
```

Anhang Abbildung 5: Spülmethode 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 SS 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

Anhang Abbildung 6: Spülmethode Seite 2

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 : 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 : 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

Anhang Abbildung 7: Spülmethode Seite 3

```
   15.136   :   ENTRANCE_LENS
 1681.011   :   EMVOLTS
                            2020.3  : Actual EMV
                             1.00   : GAIN FACTOR
 2250.000   :   AMUGAIN
  135.813   :   AMUOFFSET
    1.000   :   FILAMENT
    1.000   :   DCPOLARITY
   12.527   :   ENTLENSOFFSET
   10.002   :   Ion_Body
   -3.001   :   EXTLENS
  -38.000   :  MASSGAIN
  -24.000   :  MASSOFFSET

                      END OF TUNE PARAMETERS
                      ----------------------


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


Anhang Abbildung 8: Spülmethode Seite 4

2. Sequenzen

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	19-12-10_blank_01	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_01	Tray2,VT32-20	250.0
2	1	Blank	19-12-10_blank_02	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_02	Tray2,VT32-20	250.0
3	2	Sample	19-12-10_NP_1a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_1a_01	Tray2,VT32-20	250.0
4	3	Sample	19-12-10_NP_1b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_1b_01	Tray2,VT32-20	250.0
5	1	Blank	19-12-10_blank_03	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_03	Tray2,VT32-20	250.0
6	4	Sample	19-12-10_NP_2a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_2a_01	Tray2,VT32-20	250.0
7	5	Sample	19-12-10_NP_2b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_2b_01	Tray2,VT32-20	250.0
8	1	Blank	19-12-10_blank_04	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_04	Tray2,VT32-20	250.0
9	6	Sample	19-12-10_NP_3a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_3a_01	Tray2,VT32-20	250.0
10	7	Sample	19-12-10_NP_3b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_3b_01	Tray2,VT32-20	250.0
11	1	Blank	19-12-10_blank_05	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_05	Tray2,VT32-20	250.0
12	8	Sample	19-12-10_NP_4a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_4a_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	9	Sample	19-12-10_NP_4b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_4b_01	Tray2,VT32-20	250.0
14	1	Blank	19-12-10_blank_06	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_06	Tray2,VT32-20	250.0
15	10	Sample	19-12-10_NP_5a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_5a_01	Tray2,VT32-20	250.0
16	11	Sample	19-12-10_NP_5b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_5b_01	Tray2,VT32-20	250.0
17	1	Blank	19-12-10_blank_07	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_07	Tray2,VT32-20	250.0
18	12	Sample	19-12-10_NP_6a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_6a_01	Tray2,VT32-20	250.0
19	13	Sample	19-12-10_NP_6b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_6b_01	Tray2,VT32-20	250.0
20	1	Blank	19-12-10_blank_08	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_08	Tray2,VT32-20	250.0
21	14	Sample	19-12-10_NP_7a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_7a_01	Tray2,VT32-20	250.0
22	15	Sample	19-12-10_NP_7b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_7b_01	Tray2,VT32-20	250.0
23	1	Blank	19-12-10_blank_09	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_09	Tray2,VT32-20	250.0
24	16	Sample	19-12-10_NP_8a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_8a_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	17	Sample	19-12-10_NP_8b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_8b_01	Tray2,VT32-20	250.0
26	1	Blank	19-12-10_blank_10	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_10	Tray2,VT32-20	250.0
27	18	Sample	19-12-10_NP_9a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_9a_01	Tray2,VT32-20	250.0
28	19	Sample	19-12-10_NP_9b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_9b_01	Tray2,VT32-20	250.0
29	1	Blank	19-12-10_blank_11	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_11	Tray2,VT32-20	250.0
30	20	Sample	19-12-10_NP_10a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_10a_01	Tray2,VT32-20	250.0
31	21	Sample	19-12-10_NP_10b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_10b_01	Tray2,VT32-20	250.0
32	1	Blank	19-12-10_blank_12	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_12	Tray2,VT32-20	250.0
33	22	Sample	19-12-10_NP_11a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_11a_01	Tray2,VT32-20	250.0
34	23	Sample	19-12-10_NP_11b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_11b_01	Tray2,VT32-20	250.0
35	1	Blank	19-12-10_blank_13	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_13	Tray2,VT32-20	250.0
36	24	Sample	19-12-10_NP_12a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_12a_01	Tray2,VT32-20	250.0
37	25	Sample	19-12-10_NP_12b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_12b_01	Tray2,VT32-20	250.0
38	1	Blank	19-12-10_blank_14	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_14	Tray2,VT32-20	250.0
39	26	Sample	19-12-10_NP_13a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_13a_01	Tray2,VT32-20	250.0
40	27	Sample	19-12-10_NP_13b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_13b_01	Tray2,VT32-20	250.0
41	1	Blank	19-12-10_blank_15	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_15	Tray2,VT32-20	250.0
42	28	Sample	19-12-10_NP_14a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_14a_01	Tray2,VT32-20	250.0
43	29	Sample	19-12-10_NP_14b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_14b_01	Tray2,VT32-20	250.0
44	1	Blank	19-12-10_blank_16	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_16	Tray2,VT32-20	250.0
45	30	Sample	19-12-10_NP_15a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_15a_01	Tray2,VT32-20	250.0
46	31	Sample	19-12-10_NP_15b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_15b_01	Tray2,VT32-20	250.0
47	1	Blank	19-12-10_blank_17	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_17	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 9: Probensequenz der Nullproben von 1a- 15b

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	19-12-10_blank_18	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_18	Tray2,VT32-20	250.0
2	2	Sample	19-12-10_NP_16a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_16a_01	Tray2,VT32-20	250.0
3	3	Sample	19-12-10_NP_16b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_16b_01	Tray2,VT32-20	250.0
4	1	Blank	19-12-10_blank_19	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_19	Tray2,VT32-20	250.0
5	4	Sample	19-12-10_NP_17a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_17a_01	Tray2,VT32-20	250.0
6	5	Sample	19-12-10_NP_17b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_17b_01	Tray2,VT32-20	250.0
7	1	Blank	19-12-10_blank_20	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_20	Tray2,VT32-20	250.0
8	6	Sample	19-12-10_NP_18a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_18a_01	Tray2,VT32-20	250.0
9	7	Sample	19-12-10_NP_18b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_18b_01	Tray2,VT32-20	250.0
10	1	Blank	19-12-10_blank_21	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_21	Tray2,VT32-20	250.0
11	8	Sample	19-12-10_NP_19a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_19a_01	Tray2,VT32-20	250.0
12	9	Sample	19-12-10_NP_19b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_19b_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	1	Blank	19-12-10_blank_22	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_22	Tray2,VT32-20	250.0
14	10	Sample	19-12-10_NP_20a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_20a_01	Tray2,VT32-20	250.0
15	11	Sample	19-12-10_NP_20b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_20b_01	Tray2,VT32-20	250.0
16	1	Blank	19-12-10_blank_23	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_23	Tray2,VT32-20	250.0
17	12	Sample	19-12-10_NP_21a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_21a_01	Tray2,VT32-20	250.0
18	13	Sample	19-12-10_NP_21b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_21b_01	Tray2,VT32-20	250.0
19	1	Blank	19-12-10_blank_24	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_24	Tray2,VT32-20	250.0
20	14	Sample	19-12-10_NP_22a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_22a_01	Tray2,VT32-20	250.0
21	15	Sample	19-12-10_NP_22b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_22b_01	Tray2,VT32-20	250.0
22	1	Blank	19-12-10_blank_25	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_25	Tray2,VT32-20	250.0
23	16	Sample	19-12-10_NP_23a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_23a_01	Tray2,VT32-20	250.0
24	17	Sample	19-12-10_NP_23b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_23b_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	1	Blank	19-12-10_blank_26	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_26	Tray2,VT32-20	250.0
26	18	Sample	19-12-10_NP_24a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_24a_01	Tray2,VT32-20	250.0
27	19	Sample	19-12-10_NP_24b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	19-12-10_NP_24b_01	Tray2,VT32-20	250.0
28	1	Blank	19-12-10_blank_27	Permeation_SIM_ Flush2_.M	19-12-10_blank_27	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 10: Probensequenz der Nullproben von 16a- 24b

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	20-01-21_blank_01	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_01	Tray2,VT32-20	250.0
2	1	Blank	20-01-21_blank_02	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_02	Tray2,VT32-20	250.0
3	2	Sample	20-01-21_KG_1a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_1a_01	Tray2,VT32-20	250.0
4	3	Sample	20-01-21_KG_1b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_1b_01	Tray2,VT32-20	250.0
5	1	Blank	20-01-21_blank_03	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_03	Tray2,VT32-20	250.0
6	4	Sample	20-01-21_KG_2a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_2a_01	Tray2,VT32-20	250.0
7	5	Sample	20-01-21_KG_2b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_2b_01	Tray2,VT32-20	250.0
8	1	Blank	20-01-21_blank_04	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_04	Tray2,VT32-20	250.0
9	6	Sample	20-01-21_KG_3a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_3a_01	Tray2,VT32-20	250.0
10	7	Sample	20-01-21_KG_3b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_3b_01	Tray2,VT32-20	250.0
11	1	Blank	20-01-21_blank_05	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_05	Tray2,VT32-20	250.0
12	8	Sample	20-01-21_KG_4a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_4a_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	9	Sample	20-01-21_KG_4b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_4b_01	Tray2,VT32-20	250.0
14	1	Blank	20-01-21_blank_06	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_06	Tray2,VT32-20	250.0
15	10	Sample	20-01-21_KG_5a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_5a_01	Tray2,VT32-20	250.0
16	11	Sample	20-01-21_KG_5b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_5b_01	Tray2,VT32-20	250.0
17	1	Blank	20-01-21_blank_07	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_07	Tray2,VT32-20	250.0
18	12	Sample	20-01-21_KG_6a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_6a_01	Tray2,VT32-20	250.0
19	13	Sample	20-01-21_KG_6b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_6b_01	Tray2,VT32-20	250.0
20	1	Blank	20-01-21_blank_08	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_08	Tray2,VT32-20	250.0
21	14	Sample	20-01-21_KG_7a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_7a_01	Tray2,VT32-20	250.0
22	15	Sample	20-01-21_KG_7b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_7b_01	Tray2,VT32-20	250.0
23	1	Blank	20-01-21_blank_09	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_09	Tray2,VT32-20	250.0
24	16	Sample	20-01-21_KG_8a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_8a_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	17	Sample	20-01-21_KG_8b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_8b_01	Tray2,VT32-20	250.0
26	1	Blank	20-01-21_blank_10	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_10	Tray2,VT32-20	250.0
27	18	Sample	20-01-21_KG_9a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_9a_01	Tray2,VT32-20	250.0
28	19	Sample	20-01-21_KG_9b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_9b_01	Tray2,VT32-20	250.0
29	1	Blank	20-01-21_blank_11	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_11	Tray2,VT32-20	250.0
30	20	Sample	20-01-21_KG_10a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_10a_01	Tray2,VT32-20	250.0
31	21	Sample	20-01-21_KG_10b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_10b_01	Tray2,VT32-20	250.0
32	1	Blank	20-01-21_blank_12	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_12	Tray2,VT32-20	250.0
33	22	Sample	20-01-21_KG_11a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_11a_01	Tray2,VT32-20	250.0
34	23	Sample	20-01-21_KG_11b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_11b_01	Tray2,VT32-20	250.0
35	1	Blank	20-01-21_blank_13	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_13	Tray2,VT32-20	250.0
36	24	Sample	20-01-21_KG_12a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_12a_01	Tray2,VT32-20	250.0
37	25	Sample	20-01-21_KG_12b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_12b_01	Tray2,VT32-20	250.0
38	1	Blank	20-01-21_blank_14	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_14	Tray2,VT32-20	250.0
39	26	Sample	20-01-21_KG_13a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_13a_01	Tray2,VT32-20	250.0
40	27	Sample	20-01-21_KG_13b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_13b_01	Tray2,VT32-20	250.0
41	1	Blank	20-01-21_blank_15	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_15	Tray2,VT32-20	250.0
42	28	Sample	20-01-21_KG_14a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_14a_01	Tray2,VT32-20	250.0
43	29	Sample	20-01-21_KG_14b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_14b_01	Tray2,VT32-20	250.0
44	1	Blank	20-01-21_blank_16	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_16	Tray2,VT32-20	250.0
45	30	Sample	20-01-21_KG_15a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_15a_01	Tray2,VT32-20	250.0
46	31	Sample	20-01-21_KG_15b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_15b_01	Tray2,VT32-20	250.0
47	1	Blank	20-01-21_blank_17	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_17	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 11: Probensequenz der Kontrollgruppe Teil 1

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	20-01-21_blank_18	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_18	Tray2,VT32-20	250.0
2	2	Sample	20-01-21_KG_16a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_16a_01	Tray2,VT32-20	250.0
3	3	Sample	20-01-21_KG_16b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_16b_01	Tray2,VT32-20	250.0
4	1	Blank	20-01-21_blank_19	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_19	Tray2,VT32-20	250.0
5	4	Sample	20-01-21_KG_17a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_17a_01	Tray2,VT32-20	250.0
6	5	Sample	20-01-21_KG_17b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_17b_01	Tray2,VT32-20	250.0
7	1	Blank	20-01-21_blank_20	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_20	Tray2,VT32-20	250.0
8	6	Sample	20-01-21_KG_18a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_18a_01	Tray2,VT32-20	250.0
9	7	Sample	20-01-21_KG_18b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_18b_01	Tray2,VT32-20	250.0
10	1	Blank	20-01-21_blank_21	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_21	Tray2,VT32-20	250.0
11	8	Sample	20-01-21_KG_19a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_19a_01	Tray2,VT32-20	250.0
12	9	Sample	20-01-21_KG_19b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_19b_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	1	Blank	20-01-21_blank_22	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_22	Tray2,VT32-20	250.0
14	10	Sample	20-01-21_KG_20a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_20a_01	Tray2,VT32-20	250.0
15	11	Sample	20-01-21_KG_20b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_20b_01	Tray2,VT32-20	250.0
16	1	Blank	20-01-21_blank_23	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_23	Tray2,VT32-20	250.0
17	12	Sample	20-01-21_KG_21a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_21a_01	Tray2,VT32-20	250.0
18	13	Sample	20-01-21_KG_21b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_21b_01	Tray2,VT32-20	250.0
19	1	Blank	20-01-21_blank_24	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_24	Tray2,VT32-20	250.0
20	14	Sample	20-01-21_KG_22a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_22a_01	Tray2,VT32-20	250.0
21	15	Sample	20-01-21_KG_22b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_22b_01	Tray2,VT32-20	250.0
22	1	Blank	20-01-21_blank_25	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_25	Tray2,VT32-20	250.0
23	16	Sample	20-01-21_KG_23a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_23a_01	Tray2,VT32-20	250.0
24	17	Sample	20-01-21_KG_23b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_23b_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	1	Blank	20-01-21_blank_26	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_26	Tray2,VT32-20	250.0
26	18	Sample	20-01-21_KG_24a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_24a_01	Tray2,VT32-20	250.0
27	19	Sample	20-01-21_KG_24b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-21_KG_24b_01	Tray2,VT32-20	250.0
28	1	Blank	20-01-21_blank_27	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-21_blank_27	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 12: Probensequenz der Kontrollgruppe Teil 2

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	20-01-22_blank_01	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_01	Tray2,VT32-20	250.0
2	1	Blank	20-01-22_blank_02	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_02	Tray2,VT32-20	250.0
3	2	Sample	20-01-22_IG_1a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_1a_01	Tray2,VT32-20	250.0
4	3	Sample	20-01-22_IG_1b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_1b_01	Tray2,VT32-20	250.0
5	1	Blank	20-01-22_blank_03	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_03	Tray2,VT32-20	250.0
6	4	Sample	20-01-22_IG_2a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_2a_01	Tray2,VT32-20	250.0
7	5	Sample	20-01-22_IG_2b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_2b_01	Tray2,VT32-20	250.0
8	1	Blank	20-01-22_blank_04	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_04	Tray2,VT32-20	250.0
9	6	Sample	20-01-22_IG_3a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_3a_01	Tray2,VT32-20	250.0
10	7	Sample	20-01-22_IG_3b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_3b_01	Tray2,VT32-20	250.0
11	1	Blank	20-01-22_blank_05	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_05	Tray2,VT32-20	250.0
12	8	Sample	20-01-22_IG_4a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_4a_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	9	Sample	20-01-22_IG_4b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_4b_01	Tray2,VT32-20	250.0
14	1	Blank	20-01-22_blank_06	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_06	Tray2,VT32-20	250.0
15	10	Sample	20-01-22_IG_5a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_5a_01	Tray2,VT32-20	250.0
16	11	Sample	20-01-22_IG_5b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_5b_01	Tray2,VT32-20	250.0
17	1	Blank	20-01-22_blank_07	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_07	Tray2,VT32-20	250.0
18	12	Sample	20-01-22_IG_6a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_6a_01	Tray2,VT32-20	250.0
19	13	Sample	20-01-22_IG_6b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_6b_01	Tray2,VT32-20	250.0
20	1	Blank	20-01-22_blank_08	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_08	Tray2,VT32-20	250.0
21	14	Sample	20-01-22_IG_7a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_7a_01	Tray2,VT32-20	250.0
22	15	Sample	20-01-22_IG_7b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_7b_01	Tray2,VT32-20	250.0
23	1	Blank	20-01-22_blank_09	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_09	Tray2,VT32-20	250.0
24	16	Sample	20-01-22_IG_8a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_8a_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	17	Sample	20-01-22_IG_8b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_8b_01	Tray2,VT32-20	250.0
26	1	Blank	20-01-22_blank_10	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_10	Tray2,VT32-20	250.0
27	18	Sample	20-01-22_IG_9a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_9a_01	Tray2,VT32-20	250.0
28	19	Sample	20-01-22_IG_9b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_9b_01	Tray2,VT32-20	250.0
29	1	Blank	20-01-22_blank_11	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_11	Tray2,VT32-20	250.0
30	20	Sample	20-01-22_IG_10a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_10a_01	Tray2,VT32-20	250.0
31	21	Sample	20-01-22_IG_10b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_10b_01	Tray2,VT32-20	250.0
32	1	Blank	20-01-22_blank_12	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_12	Tray2,VT32-20	250.0
33	22	Sample	20-01-22_IG_11a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_11a_01	Tray2,VT32-20	250.0
34	23	Sample	20-01-22_IG_11b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_11b_01	Tray2,VT32-20	250.0
35	1	Blank	20-01-22_blank_13	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_13	Tray2,VT32-20	250.0
36	24	Sample	20-01-22_IG_12a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_12a_01	Tray2,VT32-20	250.0
37	25	Sample	20-01-22_IG_12b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_12b_01	Tray2,VT32-20	250.0
38	1	Blank	20-01-22_blank_14	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_14	Tray2,VT32-20	250.0
39	26	Sample	20-01-22_IG_13a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_13a_01	Tray2,VT32-20	250.0
40	27	Sample	20-01-22_IG_13b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_13b_01	Tray2,VT32-20	250.0
41	1	Blank	20-01-22_blank_15	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_15	Tray2,VT32-20	250.0
42	28	Sample	20-01-22_IG_14a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_14a_01	Tray2,VT32-20	250.0
43	29	Sample	20-01-22_IG_14b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_14b_01	Tray2,VT32-20	250.0
44	1	Blank	20-01-22_blank_16	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_16	Tray2,VT32-20	250.0
45	30	Sample	20-01-22_IG_15a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_15a_01	Tray2,VT32-20	250.0
46	31	Sample	20-01-22_IG_15b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_15b_01	Tray2,VT32-20	250.0
47	1	Blank	20-01-22_blank_17	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_17	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 13: Probensequenz der Inkubationsgruppe Teil 1

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	20-01-22_blank_18	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_18	Tray2,VT32-20	250.0
2	2	Sample	20-01-22_IG_16a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_16a_01	Tray2,VT32-20	250.0
3	3	Sample	20-01-22_IG_16b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_16b_01	Tray2,VT32-20	250.0
4	1	Blank	20-01-22_blank_19	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_19	Tray2,VT32-20	250.0
5	4	Sample	20-01-22_IG_17a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_17a_01	Tray2,VT32-20	250.0
6	5	Sample	20-01-22_IG_17b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_17b_01	Tray2,VT32-20	250.0
7	1	Blank	20-01-22_blank_20	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_20	Tray2,VT32-20	250.0
8	6	Sample	20-01-22_IG_18a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_18a_01	Tray2,VT32-20	250.0
9	7	Sample	20-01-22_IG_18b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_18b_01	Tray2,VT32-20	250.0
10	1	Blank	20-01-22_blank_21	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_21	Tray2,VT32-20	250.0
11	8	Sample	20-01-22_IG_19a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_19a_01	Tray2,VT32-20	250.0
12	9	Sample	20-01-22_IG_19b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_19b_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	1	Blank	20-01-22_blank_22	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_22	Tray2,VT32-20	250.0
14	10	Sample	20-01-22_IG_20a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_20a_01	Tray2,VT32-20	250.0
15	11	Sample	20-01-22_IG_20b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_20b_01	Tray2,VT32-20	250.0
16	1	Blank	20-01-22_blank_23	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_23	Tray2,VT32-20	250.0
17	12	Sample	20-01-22_IG_21a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_21a_01	Tray2,VT32-20	250.0
18	13	Sample	20-01-22_IG_21b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_21b_01	Tray2,VT32-20	250.0
19	1	Blank	20-01-22_blank_24	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_24	Tray2,VT32-20	250.0
20	14	Sample	20-01-22_IG_22a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_22a_01	Tray2,VT32-20	250.0
21	15	Sample	20-01-22_IG_22b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_22b_01	Tray2,VT32-20	250.0
22	1	Blank	20-01-22_blank_25	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_25	Tray2,VT32-20	250.0
23	16	Sample	20-01-22_IG_23a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_23a_01	Tray2,VT32-20	250.0
24	17	Sample	20-01-22_IG_23b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_23b_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	1	Blank	20-01-22_blank_26	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_26	Tray2,VT32-20	250.0
26	18	Sample	20-01-22_IG_24a_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_24a_01	Tray2,VT32-20	250.0
27	19	Sample	20-01-22_IG_24b_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-22_IG_24b_01	Tray2,VT32-20	250.0
28	1	Blank	20-01-22_blank_27	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-22_blank_27	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 14: Probensequenz der Inkubationsgruppe Teil 2

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	20-01-20_blank_06	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_06	Tray2,VT32-20	250.0
2	1	Blank	20-01-20_blank_07	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_07	Tray2,VT32-20	250.0
3	1	Blank	20-01-20_blank_08	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_08	Tray2,VT32-20	250.0
4	2	Sample	20-01-20_0,1ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,1ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
5	3	Sample	20-01-20_0,1ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,1ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
6	4	Sample	20-01-20_0,1ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,1ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
7	1	Blank	20-01-20_blank_09	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_09	Tray2,VT32-20	250.0
8	5	Sample	20-01-20_0,25ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,25ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
9	6	Sample	20-01-20_0,25ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,25ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
10	7	Sample	20-01-20_0,25ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,25ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
11	1	Blank	20-01-20_blank_10	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_10	Tray2,VT32-20	250.0
12	8	Sample	20-01-20_0,5ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,5ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
13	9	Sample	20-01-20_0,5ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,5ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
14	10	Sample	20-01-20_0,5ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,5ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
15	1	Blank	20-01-20_blank_11	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_11	Tray2,VT32-20	250.0
16	11	Sample	20-01-20_0,75ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,75ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
17	12	Sample	20-01-20_0,75ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,75ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
18	13	Sample	20-01-20_0,75ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_0,75ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
19	1	Blank	20-01-20_blank_12	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_12	Tray2,VT32-20	250.0
20	14	Sample	20-01-20_1,0ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,0ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
21	15	Sample	20-01-20_1,0ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,0ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
22	16	Sample	20-01-20_1,0ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,0ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
23	1	Blank	20-01-20_blank_13	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_13	Tray2,VT32-20	250.0
24	17	Sample	20-01-20_1,25ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,25ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
25	18	Sample	20-01-20_1,25ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,25ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
26	19	Sample	20-01-20_1,25ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,25ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
27	1	Blank	20-01-20_blank_14	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_14	Tray2,VT32-20	250.0
28	20	Sample	20-01-20_1,5ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,5ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
29	21	Sample	20-01-20_1,5ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,5ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
30	22	Sample	20-01-20_1,5ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,5ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
31	1	Blank	20-01-20_blank_15	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_15	Tray2,VT32-20	250.0
32	23	Sample	20-01-20_1,75ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,75ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
33	24	Sample	20-01-20_1,75ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,75ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
34	25	Sample	20-01-20_1,75ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_1,75ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
35	1	Blank	20-01-20_blank_16	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_16	Tray2,VT32-20	250.0
36	26	Sample	20-01-20_2,0ppbToluol+1ppbD3_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_2,0ppbToluol+1ppbD3_01	Tray2,VT32-20	250.0
37	27	Sample	20-01-20_2,0ppbToluol+1ppbD3_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_2,0ppbToluol+1ppbD3_02	Tray2,VT32-20	250.0
38	28	Sample	20-01-20_2,0ppbToluol+1ppbD3_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-01-20_2,0ppbToluol+1ppbD3_03	Tray2,VT32-20	250.0
39	1	Blank	20-01-20_blank_17	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-01-20_blank_17	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 15: Probensequenz der Kalibrierung von 0,1- 2ppb

	Vial	Sample Type	Sample Name	Method File	Data File	Tray	Volume
1	1	Blank	20-02-05_blank_01	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_01	Tray2,VT32-20	250.0
2	1	Blank	20-02-05_blank_02	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_02	Tray2,VT32-20	250.0
3	1	Blank	20-02-05_blank_03	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_03	Tray2,VT32-20	250.0
4	2	Sample	20-02-05_Kali_400ppb_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_400ppb_01	Tray2,VT32-20	250.0
5	1	Blank	20-02-05_blank_04	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_04	Tray2,VT32-20	250.0
6	3	Sample	20-02-05_Kali_400ppb_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_400ppb_02	Tray2,VT32-20	250.0
7	1	Blank	20-02-05_blank_05	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_05	Tray2,VT32-20	250.0
8	4	Sample	20-02-05_Kali_400ppb_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_400ppb_03	Tray2,VT32-20	250.0
9	1	Blank	20-02-05_blank_06	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_06	Tray2,VT32-20	250.0
10	5	Sample	20-02-05_Kali_500ppb_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_500ppb_01	Tray2,VT32-20	250.0
11	1	Blank	20-02-05_blank_07	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_07	Tray2,VT32-20	250.0
12	6	Sample	20-02-05_Kali_500ppb_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_500ppb_02	Tray2,VT32-20	250.0
13	1	Blank	20-02-05_blank_08	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_08	Tray2,VT32-20	250.0
14	7	Sample	20-02-05_Kali_500ppb_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_500ppb_03	Tray2,VT32-20	250.0
15	1	Blank	20-02-05_blank_09	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_09	Tray2,VT32-20	250.0
16	8	Sample	20-02-05_Kali_600ppb_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_600ppb_01	Tray2,VT32-20	250.0
17	1	Blank	20-02-05_blank_10	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_10	Tray2,VT32-20	250.0
18	9	Sample	20-02-05_Kali_600ppb_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_600ppb_02	Tray2,VT32-20	250.0
19	1	Blank	20-02-05_blank_11	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_11	Tray2,VT32-20	250.0
20	10	Sample	20-02-05_Kali_600ppb_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_600ppb_03	Tray2,VT32-20	250.0
21	1	Blank	20-02-05_blank_12	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_12	Tray2,VT32-20	250.0
22	11	Sample	20-02-05_Kali_700ppb_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_700ppb_01	Tray2,VT32-20	250.0
23	1	Blank	20-02-05_blank_13	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_13	Tray2,VT32-20	250.0
24	12	Sample	20-02-05_Kali_700ppb_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_700ppb_02	Tray2,VT32-20	250.0
25	1	Blank	20-02-05_blank_14	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_14	Tray2,VT32-20	250.0
26	13	Sample	20-02-05_Kali_700ppb_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_700ppb_03	Tray2,VT32-20	250.0
27	1	Blank	20-02-05_blank_15	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_15	Tray2,VT32-20	250.0
28	14	Sample	20-02-05_Kali_800ppb_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_800ppb_01	Tray2,VT32-20	250.0
29	1	Blank	20-02-05_blank_16	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_16	Tray2,VT32-20	250.0
30	15	Sample	20-02-05_Kali_800ppb_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_800ppb_02	Tray2,VT32-20	250.0
31	1	Blank	20-02-05_blank_17	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_17	Tray2,VT32-20	250.0
32	16	Sample	20-02-05_Kali_800ppb_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_800ppb_03	Tray2,VT32-20	250.0
33	1	Blank	20-02-05_blank_18	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_18	Tray2,VT32-20	250.0
34	17	Sample	20-02-05_Kali_900ppb_01	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_900ppb_01	Tray2,VT32-20	250.0
35	1	Blank	20-02-05_blank_19	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_19	Tray2,VT32-20	250.0
36	18	Sample	20-02-05_Kali_900ppb_02	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_900ppb_02	Tray2,VT32-20	250.0
37	1	Blank	20-02-05_blank_20	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_20	Tray2,VT32-20	250.0
38	19	Sample	20-02-05_Kali_900ppb_03	Permeation_SIM_ method19-11-21.M	20-02-05_Kali_900ppb_03	Tray2,VT32-20	250.0
39	1	Blank	20-02-05_blank_21	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_21	Tray2,VT32-20	250.0
40	1	Blank	20-02-05_blank_22	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_22	Tray2,VT32-20	250.0
41	1	Blank	20-02-05_blank_23	Permeation_SIM_ Flush2_.M	20-02-05_blank_23	Tray2,VT32-20	250.0

Anhang Abbildung 16: Probensequenz der Kalibrierung von 300-800ppb

3. Daten von Masshunter

Anhang Tabelle 1: Ergebnisse der Kalibrierdaten (0,1- 2 ppb) in MassHunter

	Toluol Method	Toluol Ergebnisse				Qualifier (92.0) Ergebnisse	Toluol_d3 (ISTD) Ergebnisse		Qualifier (95.0) Ergebnisse
Name	Erwartete Konz.	Reten-tionszeit	Peak-flächen	Kalkulierte Konz.	Präzision	Verhältnis	Reten-tionszeit	Peak-flächen	Verhältnis
0,1ppb	0,1	4,3734	1693,77	0,28	275,76	59,32	4,3453	1351,21	83,44
0,1ppb	0,1	4,3733	1597,54	0,29	290,04	62,23	4,3451	1255,55	84,11
0,1ppb	0,1	4,3733	1614,76	0,32	322,76	58,95	4,3451	1227,41	83,02
0,25ppb	0,25	4,3734	1745,84	0,23	93,25	54,57	4,3452	1458,22	78,84
0,25ppb	0,25	4,3733	1798,07	0,16	64,44	50,21	4,3451	1631,39	92,97
0,25ppb	0,25	4,3733	1672,45	0,19	75,69	64,14	4,3452	1467,97	82,58
0,5ppb	0,5	4,3662	2146,46	0,38	75,54	54,40	4,3451	1546,35	78,92
0,5ppb	0,5	4,3735	2077,38	0,43	86,12	54,54	4,3453	1424,85	88,20
0,5ppb	0,5	4,3734	1749,48	0,39	77,94	53,87	4,3452	1246,11	79,22
0,75ppb	0,75	4,3733	1859,17	0,61	80,91	56,33	4,3451	1099,72	84,86
0,75ppb	0,75	4,3733	1990,28	0,66	87,46	55,06	4,3451	1133,77	84,28
0,75ppb	0,75	4,3735	2052,09	0,73	97,12	54,93	4,3453	1108,57	83,04
1ppb	1	4,3733	2126,18	1,10	110,12	58,24	4,3452	907,36	82,97
1ppb	1	4,3733	2987,68	1,04	104,27	55,88	4,3451	1318,44	80,79
1ppb	1	4,3732	2988,26	1,04	103,68	55,56	4,3451	1323,24	78,93
1,25ppb	1,25	4,3735	3798,80	1,10	88,24	54,70	4,3453	1619,57	82,76
1,25ppb	1,25	4,3735	4134,07	1,22	97,40	57,26	4,3453	1655,74	81,57
1,25ppb	1,25	4,3734	3960,06	1,16	92,68	56,24	4,3453	1637,15	77,90
1,5ppb	1,5	4,3733	4381,47	1,48	98,80	58,89	4,3451	1539,49	87,38
1,5ppb	1,5	4,3731	4624,97	1,44	95,70	57,92	4,3449	1660,95	84,07
1,5ppb	1,5	4,3734	4379,59	1,44	96,05	58,05	4,3453	1568,90	75,93
1,75ppb	1,75	4,3662	5003,64	1,77	101,30	55,79	4,3451	1549,19	79,68
1,75ppb	1,75	4,3734	4944,60	1,85	105,45	56,79	4,3452	1486,79	80,09
1,75ppb	1,75	4,3735	4875,23	1,80	103,10	58,66	4,3453	1490,23	81,46
2ppb	2	4,3732	5603,69	2,09	104,44	56,78	4,3451	1536,47	80,90
2ppb	2	4,3733	5456,27	2,06	102,97	57,41	4,3451	1512,16	81,49
2ppb	2	4,3733	5490,78	2,05	102,51	57,05	4,3452	1526,87	80,41

Anhang Tabelle 2: Ergebnisse der Kalibrierdaten (300- 800 ppb) in MassHunter

Sample	Toluol Method	Toluol Ergebnisse				Qualifier (92.0) Ergebnisse	Toluol_d3 (ISTD) Ergebnisse		Qualifier (95.0) Ergebnisse
Name	Erwartete Konz.	Reten-tionszeit	Peak-fläche	Kalkulierte Konz.	Präzision	Verhältnis	Reten-tionszeit	Peak-fläche	Verhältnis
300 ppb	300	4,3735	1091735,58	295,57	98,52	57,96	4,3664	2671,74	41,13
300 ppb	300	4,3734	1077184,13	303,44	101,15	58,00	4,3663	2609,65	40,85
300 ppb	300	4,3733	1065613,50	293,31	97,77	56,70	4,3663	2615,42	42,09
400 ppb	400	4,3733	1079480,10	398,52	99,63	58,80	4,3662	2332,35	46,09
400 ppb	400	4,3734	1178882,39	379,26	94,81	58,00	4,3663	2604,19	38,52
400 ppb	400	4,3733	1231077,28	369,00	92,25	57,25	4,3733	2752,34	39,38
500 ppb	500	4,3734	1534876,14	523,86	104,77	58,01	4,3664	2902,43	32,47
500 ppb	500	4,3662	1556187,16	527,40	105,48	58,77	4,3662	2932,40	33,85
500 ppb	500	4,3734	1575556,16	509,79	101,96	59,62	4,3664	3021,69	32,86
600 ppb	600	4,3662	1876091,39	615,57	102,59	61,25	4,3733	3250,86	29,18
600 ppb	600	4,3734	1829647,28	603,55	100,59	61,71	4,3734	3205,51	28,70
600 ppb	600	4,3734	1708634,62	590,43	98,41	66,42	4,3734	3030,17	28,58
700 ppb	700	4,3663	2321763,04	716,62	102,37	59,89	4,3733	3683,49	26,60
700 ppb	700	4,3732	2278319,80	711,30	101,61	59,39	4,3732	3630,71	26,05
700 ppb	700	4,3733	2329211,22	721,14	103,02	59,33	4,3733	3681,43	25,63
800 ppb	800	4,3734	2509314,26	777,17	97,15	58,08	4,3734	3789,39	24,68
800 ppb	800	4,3663	2331318,24	777,86	97,23	58,32	4,3733	3518,68	24,57
800 ppb	800	4,3734	2440637,85	786,21	98,28	58,09	4,3734	3659,37	25,43

Anhang Tabelle 3: Ergebnisse der Nullproben in MassHunter

	Toluol Ergebnisse			Qualifier (92.0) Ergebnisse	Toluol_d3 (ISTD) Ergebnisse		Qualifier (95.0) Ergebnisse
Name	Retentionszeit	Peakfläche	Kalkulierte Konzentration	Verhältnis	Retentionszeit	Peakfläche	Verhältnis
Nullprobe_1a	4,4437	1447,02	0,38	63,35	4,4155	1035,29	81,71
Nullprobe_1b	4,4439	1707,35	0,54	60,28	4,4157	1063,65	80,57
Nullprobe_2a	4,4438	1134,59	0,26	61,96	4,4156	920,62	80,53
Nullprobe_2b	4,4439	1295,24	0,31	62,82	4,4157	996,01	79,44
Nullprobe_3a	4,4437	972,94	0,12	65,43	4,4155	932,29	79,32
Nullprobe_3b	4,4437	1088,57	0,21	65,02	4,4155	936,86	78,55
Nullprobe_4a	4,4438	849,30	0,10	64,03	4,4157	835,33	77,97
Nullprobe_4b	4,4438	947,77	0,12	64,39	4,4227	909,68	78,88
Nullprobe_5a	4,4439	777,68	0,02	65,54	4,4157	844,66	77,93
Nullprobe_5b	4,4442	878,66	0,15	65,10	4,4231	805,27	77,83
Nullprobe_6a	4,4437	714,39	0,03	67,01	4,4155	770,91	78,03
Nullprobe_6b	4,4437	824,45	0,14	66,17	4,4226	767,30	77,20
Nullprobe_7a	4,4439	743,11	0,11	64,10	4,4157	718,06	77,51
Nullprobe_7b	4,4438	794,80	0,16	65,15	4,4156	719,11	79,28
Nullprobe_8a	4,4438	699,83	0,00	65,99	4,4156	899,29	77,78
Nullprobe_8b	4,4435	843,07	0,11	63,31	4,4223	819,75	77,65
Nullprobe_9a	4,4437	749,35	0,00	65,14	4,4155	861,60	77,67
Nullprobe_9b	4,4437	862,20	0,05	63,71	4,4155	897,45	77,35
Nullprobe_10a	4,4439	657,91	0,00	62,46	4,4157	867,81	76,17
Nullprobe_10b	4,4435	737,55	0,00	62,60	4,4224	870,81	77,80
Nullprobe_11a	4,4439	591,83	0,00	63,39	4,4157	847,18	79,74
Nullprobe_11b	4,4436	679,54	0,00	65,07	4,4225	871,41	77,49
Nullprobe_12a	4,4439	564,79	0,00	65,57	4,4227	878,58	78,54
Nullprobe_12b	4,4438	751,81	0,48	71,29	4,4156	494,64	76,41
Nullprobe_13a	4,4437	578,98	0,00	65,47	4,4155	858,36	78,73
Nullprobe_13b	4,4439	593,35	0,00	59,65	4,4157	787,27	77,06
Nullprobe_14a	4,4438	524,40	0,00	64,61	4,4227	759,69	78,56
Nullprobe_14b	4,4438	625,71	0,00	64,79	4,4156	780,71	76,86
Nullprobe_15a	4,4442	575,38	0,00	66,37	4,4230	905,71	78,74
Nullprobe_15b	4,4439	612,77	0,00	65,97	4,4228	912,61	78,48
Nullprobe_16a	4,4439	1236,07	0,40	65,08	4,4227	875,23	78,81
Nullprobe_16b	4,4436	1163,83	0,37	66,03	4,4224	841,49	72,64
Nullprobe_17a	4,4368	733,27	0,00	65,25	4,4157	874,48	77,39
Nullprobe_17b	4,4438	1191,32	0,33	67,24	4,4226	894,90	79,84
Nullprobe_18a	4,4439	850,71	0,11	65,58	4,4227	820,19	76,85
Nullprobe_18b	4,4438	891,21	0,05	65,96	4,4226	930,34	77,17
Nullprobe_19a	4,4438	601,28	0,00	68,16	4,4226	890,17	77,70
Nullprobe_19b	4,4439	670,95	0,00	65,81	4,4228	800,46	78,04

Nullprobe_20 a	4,4437	559,69	0,00	68,54	4,4226	766,36	78,51
Nullprobe_20 b	4,4434	638,95	0,00	68,58	4,4223	872,74	78,51
Nullprobe_21 a	4,4439	510,61	0,00	66,52	4,4157	751,60	78,48
Nullprobe_21 b	4,4440	600,56	0,11	56,97	4,4228	582,82	77,16
Nullprobe_22 a	4,4437	564,54	0,00	70,17	4,4226	937,87	77,49
Nullprobe_22 b	4,4439	602,90	0,00	67,22	4,4228	690,98	78,09
Nullprobe_23 a	4,4438	546,35	0,00	69,97	4,4227	872,47	77,87
Nullprobe_23 b	4,4437	608,85	0,00	68,30	4,4226	842,49	78,77
Nullprobe_24 a	4,4434	501,05	0,00	68,03	4,4223	767,75	77,06
Nullprobe_24 b	4,4439	584,49	0,00	68,55	4,4227	819,72	79,36

Anhang Tabelle 4: Ergebnisse der Kontrollgruppe in MassHunter

	Toluol Ergebnisse			**Qualifier (92.0) Ergebnisse**	**Toluol_d3 (ISTD) Ergebnisse**		**Qualifier (95.0) Ergebnisse**
Name	Retentionszeit	Peakfläche	Kalkulierte Konzentration	Verhältnis	Retentionszeit	Peakfläche	Verhältnis
KG_1a	4,3734	756,57	0	55,18	4,3453	3378,57	79,68
KG_1b	4,3735	680,73	0	55,73	4,3453	3208,12	80,76
KG_2a	4,3731	537,49	0	56,46	4,3449	3076,26	79,87
KG_2b	4,3733	600,59	0	56,45	4,3452	3159,71	77,34
KG_3a	4,3732	457,04	0	49,80	4,3450	2998,71	80,00
KG_3b	4,3734	563,72	0	54,37	4,3452	3055,95	81,71
KG_4a	4,3735	466,05	0	55,06	4,3453	2940,47	77,33
KG_4b	4,3733	547,51	0	56,58	4,3451	3021,12	80,16
KG_5b	4,3734	501,26	0	53,30	4,3452	2783,98	78,76
KG_6a	4,3734	432,48	0	56,86	4,3453	2829,72	80,16
KG_6b	4,3733	522,72	0	58,35	4,3451	2769,68	79,26
KG_7a	4,3663	418,35	0	53,82	4,3451	2786,76	78,55
KG_7b	4,3734	483,95	0	60,96	4,3453	2661,48	79,50
KG_8a	4,3733	403,02	0	51,12	4,3451	2615,38	80,16
KG_8b	4,3664	470,67	0	52,97	4,3453	2644,12	81,34
KG_9a	4,3735	419,57	0	54,34	4,3453	2593,82	79,35
KG_9b	4,3733	468,61	0	54,18	4,3451	2775,80	81,17
KG_10a	4,3663	401,68	0	53,78	4,3452	2755,49	79,94
KG_10b	4,3732	431,47	0	54,82	4,3451	2568,92	81,76
KG_11a	4,3733	391,72	0	57,14	4,3451	2508,55	79,09
KG_11b	4,3662	434,59	0	59,64	4,3451	2519,10	81,01
KG_12a	4,3731	373,56	0	54,92	4,3449	2400,31	81,89
KG_12b	4,3664	426,19	0	52,28	4,3453	2466,15	81,52
KG_13a	4,3735	375,26	0	52,57	4,3453	2264,08	82,13
KG_13b	4,3734	423,73	0	56,41	4,3452	2210,44	80,49
KG_14a	4,3664	370,38	0	50,53	4,3453	2122,38	80,34
KG_14b	4,3735	411,15	0	49,29	4,3453	2256,38	80,60
KG_15a	4,3732	394,25	0	57,35	4,3451	2105,41	79,63
KG_15b	4,3663	394,07	0	53,00	4,3451	2166,03	80,04

KG_16a	4,3734	433,07	0	50,59	4,3452	1870,85	80,10
KG_16b	4,3735	408,84	0	54,37	4,3453	1705,03	78,12
KG_17a	4,3664	335,67	0	57,20	4,3452	1753,46	81,09
KG_17b	4,3734	383,33	0	47,84	4,3453	1813,57	80,77
KG_18a	4,3733	321,55	0	55,94	4,3451	1898,51	79,69
KG_18b	4,3734	387,59	0	57,65	4,3523	1791,68	78,07
KG_19a	4,3733	324,86	0	55,05	4,3451	1687,98	80,39
KG_19b	4,3732	362,37	0	53,57	4,3451	1717,41	81,97
KG_20a	4,3730	278,23	0	47,41	4,3448	1782,13	82,89
KG_20b	4,3734	366,64	0	52,56	4,3453	1844,37	80,63
KG_21a	4,3734	309,40	0	56,76	4,3452	1782,92	79,64
KG_21b	4,3734	347,27	0	57,58	4,3453	1954,37	80,38
KG_22a	4,3734	293,62	0	47,82	4,3452	1748,56	79,21
KG_22b	4,3664	353,97	0	53,76	4,3453	1891,21	78,07
KG_23a	4,3734	300,04	0	55,43	4,3452	1801,76	79,30
KG_23b	4,3733	325,48	0	54,68	4,3452	1797,08	81,70
KG_24a	4,3734	289,41	0	58,11	4,3452	1753,98	81,11
KG_24b	4,3730	316,39	0	53,62	4,3448	1479,30	81,16

Anhang Tabelle 5: Ergebnisse der Inkubationsproben in MassHunter (Kalibrierung 0,1- 2 ppb)

	Toluol Ergebnisse			**Qualifier (92.0) Ergebnisse**	**Toluol_d3 (ISTD) Ergebnisse**		**Qualifier (95.0) Ergebnisse**
Name	Retentionszeit	Peakflächen	Kalkulierte Konz.	Verhältnis	Retentionszeit	Peakflächen	Verhältnis
IG_1a	4,3733	1639696,43	372,72	60,28	4,3662	3335,15	35,07
IG_1b	4,3733	1620880,26	378,04	59,90	4,3733	3250,58	33,12
IG_2a	4,3735	1700873,06	382,99	60,28	4,3664	3366,94	33,28
IG_2b	4,3733	1761643,85	375,02	60,04	4,3663	3561,26	34,27
IG_3a	4,3731	1522989,54	360,72	58,91	4,3731	3200,59	36,57
IG_3b	4,3733	1504550,49	357,07	60,06	4,3733	3194,13	35,94
IG_4a	4,3733	1669432,76	370,01	60,48	4,3733	3420,48	34,54
IG_4b	4,3734	1645239,18	368,25	60,13	4,3734	3386,94	35,02
IG_5a	4,3734	1788971,24	398,75	60,09	4,3734	3401,61	32,61
IG_5b	4,3734	1728809,33	385,83	59,94	4,3734	3397,13	33,17
IG_6a	4,3733	1725298,63	386,59	59,90	4,3662	3383,60	33,17
IG_6b	4,3734	1723219,31	388,53	59,39	4,3734	3362,66	33,44
IG_7a	4,3734	1728205,84	381,69	59,34	4,3734	3432,71	34,09
IG_7b	4,3733	1743430,40	407,11	57,90	4,3733	3247,10	32,09
IG_8a	4,3733	1729476,13	381,31	59,58	4,3733	3438,69	33,47
IG_8b	4,3734	1701312,99	374,64	59,38	4,3734	3442,81	34,26
IG_9a	4,3734	2022942,33	434,93	60,07	4,3734	3527,07	28,80
IG_9b	4,3733	1941093,55	433,56	59,31	4,3733	3395,05	29,35
IG_10a	4,3733	1930536,14	438,95	59,45	4,3733	3335,13	29,64
IG_10b	4,3734	1944703,63	430,66	59,62	4,3734	3424,20	29,15
IG_11a	4,3733	1790462,69	406,13	59,46	4,3733	3342,71	31,79
IG_11b	4,3734	1786764,54	403,90	59,36	4,3734	3354,19	31,48
IG_12a	4,3664	1715531,39	399,67	59,90	4,3664	3254,53	31,87
IG_12b	4,3733	1758461,99	413,05	59,88	4,3733	3228,06	31,73

IG_13a	4,3733	1805899,95	405,72	60,44	4,3733	3374,90	31,59
IG_13b	4,3733	1788131,59	417,66	60,22	4,3733	3246,38	30,11
IG_14a	4,3733	1458734,09	362,14	59,76	4,3663	3053,63	34,96
IG_14b	4,3733	1820630,68	418,89	60,11	4,3733	3295,66	30,54
IG_15a	4,3734	1650984,16	392,84	60,01	4,3734	3186,40	32,31
IG_15b	4,3735	1621087,80	392,16	59,90	4,3735	3134,16	33,35
IG_16a	4,3733	1693558,37	392,49	60,08	4,3662	3271,45	32,79
IG_16b	4,3732	1880764,70	426,99	59,64	4,3732	3340,06	29,39
IG_17a	4,3732	1753072,68	442,68	59,42	4,3732	3003,10	28,55
IG_17b	4,3735	1799997,30	432,52	59,75	4,3735	3155,81	30,20
IG_18a	4,3734	1711520,04	431,37	59,17	4,3734	3008,63	29,94
IG_18b	4,3733	1680896,66	432,59	59,26	4,3733	2946,51	29,30
IG_19a	4,3663	1558548,06	414,36	59,41	4,3733	2852,03	31,30
IG_19b	4,3737	1572700,43	422,16	58,77	4,3737	2824,84	31,55
IG_20a	4,3737	1601487,97	419,78	59,68	4,3737	2892,81	30,81
IG_20b	4,3735	1576605,86	429,98	59,78	4,3735	2780,43	30,06
IG_21a	4,3735	1675736,38	430,27	59,61	4,3735	2953,27	29,80
IG_21b	4,3733	1721479,89	442,34	59,34	4,3733	2951,25	29,07
IG_22a	4,3733	1641863,31	427,17	59,77	4,3733	2914,52	29,82
IG_22b	4,3734	1599086,17	423,84	60,06	4,3734	2860,85	30,93
IG_23a	4,3732	1535505,85	431,29	59,87	4,3732	2699,76	29,72
IG_23b	4,3730	1553640,65	426,38	59,75	4,3730	2763,06	29,76
IG_24a	4,3732	2219244,25	488,31	59,94	4,3732	3446,91	24,72
IG_24b	4,3737	2149093,72	495,01	58,99	4,3737	3292,83	25,22

Anhang Tabelle 6: Ergebnisse der Inkubationsproben in MassHunter (Kalibrierung 300- 800 ppb)

	Toluol Ergebnisse			Qualifier (92.0) Ergebnisse	Toluol_d3 (ISTD) Ergebnisse		Qualifier (95.0) Ergebnisse
Name	Retentionszeit	Peakfläche	kalkulierte Konzentration	Verhältnis	Retentionszeit	Peakfläche	Verhältnis
IG 1a	4,3733	1639696,43	453,24	60,28	4,3662	3335,15	35,07
IG 1b	4,3733	1620880,26	466,54	59,90	4,3733	3250,58	33,12
IG 2a	4,3735	1700873,06	478,93	60,28	4,3664	3366,94	33,28
IG 2b	4,3733	1761643,85	458,99	60,04	4,3663	3561,26	34,27
IG 3a	4,3731	1522989,54	423,24	58,91	4,3731	3200,59	36,57
IG 3b	4,3733	1504550,49	414,11	60,06	4,3733	3194,13	35,94
IG 4a	4,3733	1669432,76	446,46	60,48	4,3733	3420,48	34,54
IG 4b	4,3734	1645239,18	442,07	60,13	4,3734	3386,94	35,02
IG 5a	4,3734	1788971,24	518,34	60,09	4,3734	3401,61	32,61
IG5b	4,3734	1728809,33	486,03	59,94	4,3734	3397,13	33,17
IG 6a	4,3733	1725298,63	487,92	59,90	4,3662	3383,60	33,17
IG 6b	4,3734	1723219,31	492,78	59,39	4,3734	3362,66	33,44
IG 7a	4,3734	1728205,84	475,67	59,34	4,3734	3432,71	34,09
IG 7b	4,3733	1743430,40	539,24	57,90	4,3733	3247,10	32,09
IG 8a	4,3733	1729476,13	474,71	59,58	4,3733	3438,69	33,47
IG 8b	4,3734	1701312,99	458,03	59,38	4,3734	3442,81	34,26
IG 9a	4,3734	2022942,33	608,80	60,07	4,3734	3527,07	28,80
IG 9b	4,3733	1941093,55	605,38	59,31	4,3733	3395,05	29,35

IG 10a	4,3733	1930536,14	618,87	59,45	4,3733	3335,13	29,64
IG 10b	4,3734	1944703,63	598,14	59,62	4,3734	3424,20	29,15
IG 11a	4,3733	1790462,69	536,79	59,46	4,3733	3342,71	31,79
IG 11b	4,3734	1786764,54	531,22	59,36	4,3734	3354,19	31,48
IG 12a	4,3664	1715531,39	520,63	59,90	4,3664	3254,53	31,87
IG 12b	4,3733	1758461,99	554,10	59,88	4,3733	3228,06	31,73
IG 13a	4,3733	1805899,95	535,78	60,44	4,3733	3374,90	31,59
IG 13b	4,3733	1788131,59	565,62	60,22	4,3733	3246,38	30,11
IG 14a	4,3733	1458734,09	426,77	59,76	4,3663	3053,63	34,96
IG 14b	4,3733	1820630,68	568,70	60,11	4,3733	3295,66	30,54
IG 15a	4,3734	1650984,16	503,56	60,01	4,3734	3186,40	32,31
IG 15b	4,3735	1621087,80	501,85	59,90	4,3735	3134,16	33,35
IG 16a	4,3733	1693558,37	502,69	60,08	4,3662	3271,45	32,79
IG 16b	4,3732	1880764,70	588,95	59,64	4,3732	3340,06	29,39
IG 17a	4,3732	1753072,68	628,19	59,42	4,3732	3003,10	28,55
IG 17b	4,3735	1799997,30	602,78	59,75	4,3735	3155,81	30,20
IG 18a	4,3734	1711520,04	599,92	59,17	4,3734	3008,63	29,94
IG 18b	4,3733	1680896,66	602,96	59,26	4,3733	2946,51	29,30
IG 19a	4,3663	1558548,06	557,37	59,41	4,3733	2852,03	31,30
IG 19b	4,3737	1572700,43	576,88	58,77	4,3737	2824,84	31,55
IG 20a	4,3737	1601487,97	570,94	59,68	4,3737	2892,81	30,81
IG 20b	4,3735	1576605,86	596,44	59,78	4,3735	2780,43	30,06
IG 21a	4,3735	1675736,38	597,16	59,61	4,3735	2953,27	29,80
IG 21b	4,3733	1721479,89	627,34	59,34	4,3733	2951,25	29,07
IG 22a	4,3733	1641863,31	589,42	59,77	4,3733	2914,52	29,82
IG 22b	4,3734	1599086,17	581,09	60,06	4,3734	2860,85	30,93
IG 23a	4,3732	1535505,85	599,70	59,87	4,3732	2699,76	29,72
IG 23b	4,3730	1553640,65	587,42	59,75	4,3730	2763,06	29,76
IG 24a	4,3732	2219244,25	742,30	59,94	4,3732	3446,91	24,72
IG 24b	4,3737	2149093,72	759,06	58,99	4,3737	3292,83	25,22

Erklärung über die selbstständige Anfertigung dieser 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. Textstellen, die wörtlich oder annährend 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	Lisa Grohs