

Aktenzeichen: 57-FuE-FTOH



Abschlussbericht:

Entwicklung einer GC-MS-Analysemethode für Fluortelomeralkoholen aus Textilabwasserteilströmen

vorgelegt von der
Bergischen Universität Wuppertal (BUW)

bearbeitet am Fachgebiet Sicherheitstechnik/Umweltchemie durch
Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski, Nils Wienand

am Fachgebiet Analytische Chemie durch
Dr. Marc Constapel, Hagen Frie

Auftraggeber:
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen

Wuppertal im Februar 2013

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung und Ausblick	1
2.	Per- und polyfluorierte Tenside	3
2.1.	Perfluorierte Tenside – Überblick über die Substanzklasse	3
2.2.	Fluortelomeralkohole – Überblick über die Substanzklasse	5
3.	Ergebnisse	9
3.1.	Instrumentelle Voraussetzungen an der BUW	9
3.2.	Wahl des Extraktionsmittels	9
3.3.	Optimierung der instrumentellen Parameter	10
3.4.	Kalibrierung	15
3.5.	Extraktion	19
4.	Experimenteller Teil	34
4.1.	Verwendetes gaschromatographisches System	34
4.2.	Verwendete Chemikalien und Verbrauchsgegenstände	35
4.3.	GC-TOF-MS Konfiguration	38
4.4.	Kalibrierstandards	39
4.5.	Extraktion	41
4.6.	Festphasenextraktion	43
4.7.	Fehlerangaben und Fehlerrechnung	44
4.8.	Ergänzende Abbildungen	44
5.	Abkürzungsverzeichnis	54
6.	Literaturverzeichnis	56

1. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine selektive Analysenmethode zur Bestimmung von Fluortelomeralkoholen im Spurenbereich entwickelt. Das auf Methyl-*tert*-butylether basierende Flüssig/flüssig-Extraktions- und Anreicherungsverfahren zeichnet sich durch gute Wiederfindungsraten für im Labor angesetzte Wasserproben aus. Infolge der hohen Anreicherung muss das Extraktionsmittel Methyl-*tert*-butylether mit hoher Reinheit verwendet werden. In Leitungswasser konnte bei einer 500-fachen Anreicherung Wiederfindungsraten von 87 - 98 % erzielt werden. Gleichzeitig durchgeführte Festphasenextraktionen wiesen deutlich geringere Wiederfindungsraten im Bereich von 44 – 59 % auf.

Die Bestimmungsgrenzen für die drei FTOH in Methyl-*tert*-butylether wurden in Anlehnung an DIN 32645 bestimmt. Für 6:2 FTOH liegt die instrumentelle Bestimmungsgrenze bei 28 µg/L, für 8:2 FTOH bei 0,17 mg/L und für 10:2 FTOH bei 0,29 mg/L. Unter Berücksichtigung der Anreicherung ergeben sich so Bestimmungsgrenzen für das Gesamtverfahren von etwa 0,06 µg/L für 6:2 FTOH, 0,3 µg/L für 8:2 FTOH und 0,6 µg/L für 10:2 FTOH. Die Analyse erfolgte mit einem Time of Flight Massenspektrometer, das im Vergleich zu einem Quadrupol-Massenspektrometer im SIM-Modus mindestens um den Faktor 10 weniger empfindlich ist, sodass die Bestimmungsgrenzen sich entsprechend um eine Größenordnung verbessern lassen. Die angegebenen Grenzen beziehen sich auf die Auswertung des Massenfragmentes 31 m/z, das in den Massenspektren das größte Signal darstellt. Dementsprechend werden mit dieser Ionenspur niedrige Bestimmungsgrenzen erzielt. Nachteilig ist jedoch, dass das Fragment weniger selektiv für die Fluortelomeralkohole ist als größere bzw. fluorhaltige. Daher ist besonders bei Matrix-belasteten Proben ggfs. die Wahl eines anderen Fragmentes zu empfehlen.

Die Matrix einer Abwasserprobe kann sehr unterschiedlich sein. Daher wird in dieser Methode ein isopenmarkierter Standard genutzt, um Stoffmengenverluste der Analyten während der Probenvorbereitung zu korrigieren. Die

infolge des geringen Bearbeitungszeitraums nur einmal durchgeführte Doppelbestimmung einer Realprobe lässt bislang keine eindeutige Aussage über die Zuverlässigkeit der entwickelten Flüssig-Flüssig-Extraktion bei der Untersuchung von Textilabwässern zu.

2. Per- und polyfluorierte Tenside

Perfluortenside wurden über viele Jahrzehnte in der Industrie aufgrund ihrer chemischen Inertheit und ihrer ausgeprägten oberflächenaktiven Eigenschaften eingesetzt [1,2]. In den vergangenen Jahren verstärkte sich das Interesse am Verbleib dieser Stoffgruppe, nachdem sie in vielen Organismen und der Umwelt nachgewiesen wurden [3,4]. In diesem Zusammenhang wurden für einige Vertreter dieser Stoffklasse persistente, bioakkumulative und toxische Eigenschaften festgestellt. Für die Perfluorooctansulfonsäure wurde die Verwendung in Europa reglementiert und stark eingeschränkt [5].

Viele polyfluorierte Tenside, wie zum Beispiel Fluortelomeralkohole (FTOH), werden als potenzielle Vorläuferverbindungen von perfluorierten Carbonsäuren angesehen [6]. Fluortelomeralkohole werden z. B. bei der Oberflächen-Modifikation von Textilien eingesetzt und finden dort mengenmäßig eine große Verwendung [7,8]. FTOH wurden als Rückstände auf entsprechend ausgestatteten Textilien nachweisen [9]. Der Verbleib von Fluortelomeralkoholen bei Herstellung solcher textilen Produkte ist weitgehend unklar. Ihre Überführung in Abwässer und damit an die Übergabestelle zur Kläranlage scheint in diesem Zusammenhang möglich zu sein.

2.1. Perfluorierte Tenside – Überblick über die Substanzklasse

Per- und polyfluorierte Tenside haben besonders ausgeprägte oberflächenaktive Eigenschaften [13]. Sie sind sowohl hydrophob als auch oleophobe [14]. Perfluorierte Kohlenstoffketten mit mehr als acht Kohlenstoffatomen nehmen eine helikale Konformation ein und unterscheiden sich damit von Kohlenwasserstoffen, die eine Zick-Zack-Konformation aufweisen [15]. Zudem weisen die Tenside infolge der besonders starken Kohlenstoff-Fluor Bindung, eine deutlich erhöhte chemische und thermische Stabilität im Vergleich mit analogen Kohlenwasserstoffverbindungen auf [14,16].

Aufgrund der herausragenden Eigenschaften fanden die Tenside in der Technik breite Anwendungsmöglichkeiten und wurden in großen Mengen eingesetzt [17,18]. Wichtige Vertreter perfluorierter Tenside sind:

Perfluorierte Alkylsulfonate (PFAS) tragen als polare Kopfgruppe eine Sulfonat-Funktion (Abbildung 1). Perfluorsulfonsäuren liegen in wässrigen Medien dissoziiert vor, da die Acidität der Sulfonsäuren aufgrund der großen Elektronegativität des Fluors gesteigert wird [14].

Perfluorierte Alkylcarboxylate (PFCA) besitzen als polare Kopfgruppe eine Carbonsäurefunktion (Abbildung 2). Auch bei den PFCA ist die Acidität der freien Säure gegenüber den Kohlenwasserstoffanalogen stark erhöht, sodass diese in wässriger Lösung überwiegend deprotoniert vorliegen [14].

Polyfluorierte Telomeralkohole (bzw. Fluortelomeralkohole, FTOH) haben eine perfluorierte Alkylkette mit abschließender Hydroxyethylfunktion (Abbildung 3). Synthesebedingt ist die Perfluoralkylkette unverzweigt und weist eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen auf [13,14]. Bei der Nomenklatur von FTOH wird die Kohlenstoffatom-Anzahl der perfluorierten Kette gegenüber der Anzahl der gesättigten Kohlenstoffatome angegeben.

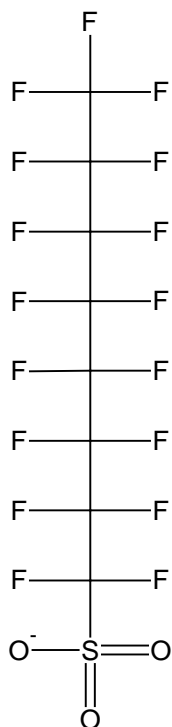


Abbildung 1:
Perfluorooctansulfonat (PFOS)

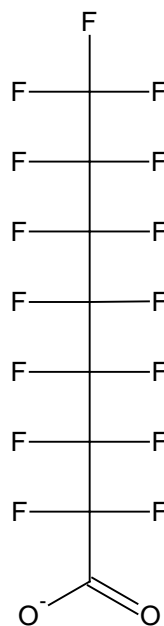


Abbildung 2:
Perfluorooctancarboxylat-Anion
(PFOA)

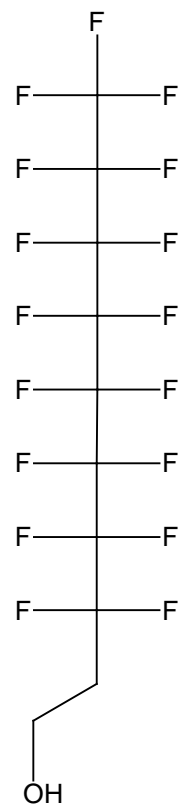


Abbildung 3:
8:2 FTOH (1H,1H,2H,2H-
Perfluordecanol)

2.2. Fluortelomeralkohole – Überblick über die Substanzklasse

2.2.1. Physikalische Eigenschaften von FTOH

Im Gegensatz zu perfluorierten Alkylsulfon- bzw. Alkylcarbonsäuren sind Fluortelomeralkohole schlechter wasserlöslich. Mit der Länge der perfluorierten Alkylkette nimmt die Löslichkeit ab [19]. Eine Übersicht der experimentell bestimmten Löslichkeit der hier untersuchten FTOH zeigt Tabelle 1. KAISER et al. zeigen am Beispiel des 8:2 FTOH, dass der pH-Wert wässriger Lösungen keinen Einfluss auf das Lösungsverhalten hat [20]. Dies deutet darauf hin, dass die Hydroxygruppe undissoziiert vorliegt. Für FTOH werden in der Literatur variierende Dampfdrücke angegeben [21–23], gegenüber PFAS und PFCA sind sie jedoch als flüchtig einzustufen [13,14].

Tabelle 1: Experimentell bestimmte Wasserlöslichkeiten von verschiedenen FTOH

	Wasserlöslichkeit [mg/L]		Aggregatzustand bei Standardbedingungen
4:2 FTOH	974	(22,5 °C) [24]	flüssig
6:2 FTOH	18,8	(22,5 °C) [24]	flüssig
8:2 FTOH	$19,4 \times 10^{-2}$	(22,3 °C) [25]	fest
10:2 FTOH	$11,0 \times 10^{-3}$	(22,5°C) [24]	fest

2.2.2. Verwendung von FTOH in der Textilindustrie

Etwa 80 % der weltweit produzierten Menge an FTOH wird zu Polymerverbindungen umgesetzt [28]. Die Textilindustrie verwendet davon einen bedeutenden Anteil, die Hälfte wird zur Imprägnierung von Textilien eingesetzt [8]. Technisch geschieht dies zum Beispiel durch Acrylsäure-FTOH-Ester, die durch Pfcopolymerisation an ein Trägerpolymer der Faser gebunden werden [7]. Textilien erfahren dadurch eine hydro- und oleophobe Modifikation.

2.2.3. Herstellung von FTOH

Ein wichtiger Grundstein für die Synthese von Perfluortensiden war die elektrochemische Fluorierung nach SIMONS [2]. Fluortelomeralkohole werden

meistens mit dem von der Firma DuPont Anfang der 1960er Jahre eingeführten Telomerisierungsverfahren hergestellt. Dabei werden durch Umsatz von Perfluoralkylethyliodiden mit Oleum zum Perfluoralkylethylhydrogensulfat Intermediat und dessen anschließender Hydrolyse gewonnen (Abbildung 4) [31].

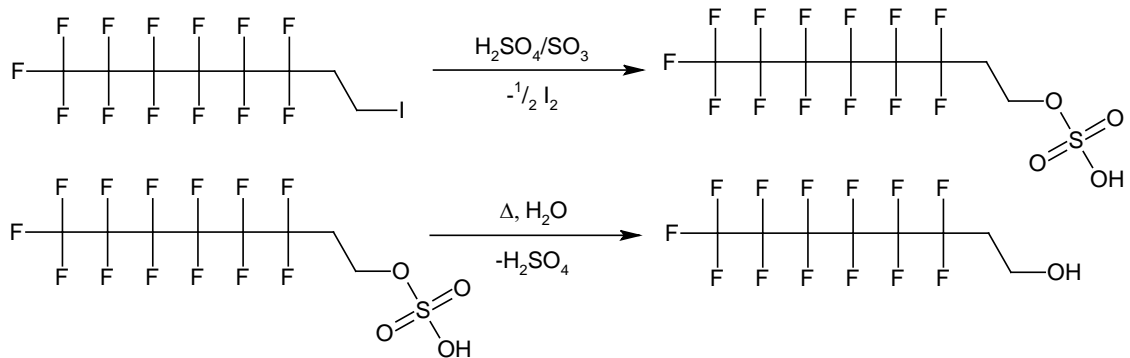


Abbildung 4: Großtechnische Synthese der Fluortelomeralkohole

Perfluoralkylethyliodide sind wiederum durch Telomerisation von Iodperfluorethan mit Perfluorethylen zu Perfluoralkyliodiden (Telomer A) und deren anschließender Reaktion mit Ethylen unter Einfluss von Licht oder Hitze (Telomer B) großtechnisch zugänglich [13,31,32] (Abbildung 5).

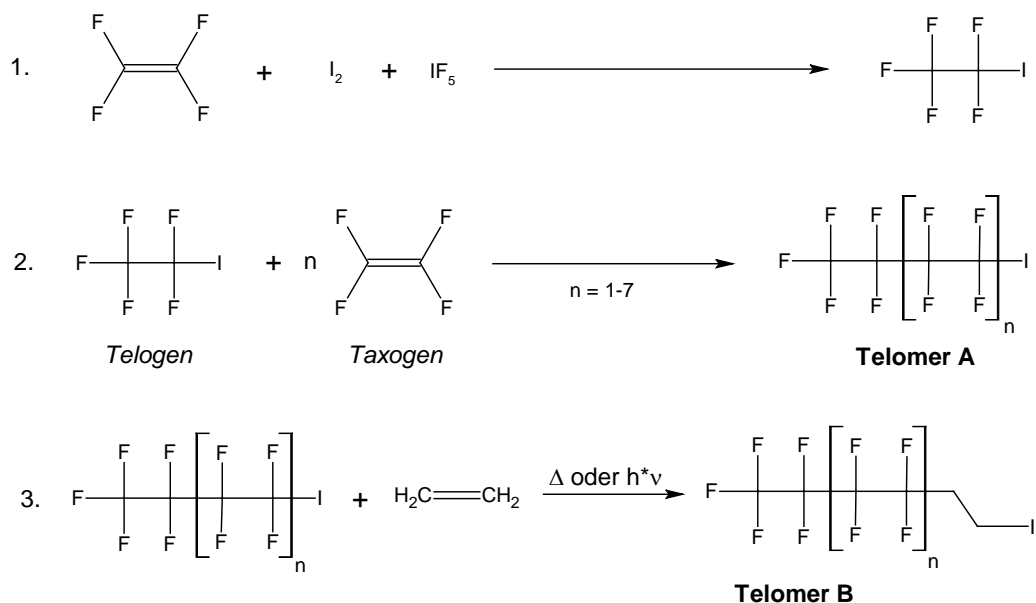


Abbildung 5: Schematische Darstellung von Perfluortelomeren [13,32]

Durch die Umsetzung vom Telomer B zum Fluortelomeralkohol kann die Bezeichnung der FTOH als „Telomer B-Alkohole“ erklärt werden.

2.2.4. Literaturbekannte Analysemethoden für Fluortelomeralkohole

Die Extraktion von Fluortelomeralkoholen (FTOH) aus Prozesswässern und Abwässern der Textilindustrie stellt eine Herausforderung dar. Denn die Zusammensetzung solcher Wässer ist ständigen Schwankungen unterlegen. Nach aktuellem Kenntnisstand sind keine Analysemethoden für die Bestimmung von FTOH aus Prozesswässern der Textilindustrie bekannt.

In Vorversuchen, die bereits zuvor an der BUW stattfanden [12], wurden verschiedene organische Lösungsmittel auf ihre Eignung als Extraktionsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht.

Es sind einige Arbeiten beschrieben, die sich bereits mit dem Nachweis von FTOH aus Oberflächengewässern beschäftigt haben [10,11]. MAHMOUD et al. extrahierten FTOH aus japanischen Regen-, Fluss- und anderen Oberflächengewässern, indem sie diese aus wässrigen Proben mit Methyl-*tert*-butylether (MTBE) extrahierten [10]. Der Extrakt wurde anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer sowie unter Stickstoffstrom entfernt. Die instrumentelle Bestimmung erfolgte mit GC-MS. Mit der Verwendung des ¹³C-isotopenmarkierten Standard 8:2 FTOH wurde eine Wiederfindungsrate im Bereich von 58 bis 78 % bestimmt. Die höchste von MAHMOUD et al. nachgewiesene Konzentration lag beim 10:2 FTOH bei 4 ng/L [10].

SZOSTEK et al. bestimmten FTOH aus aufgestockten wässrigen Umweltproben verschiedener Komplexität [11]. Als Extraktionsmittel zeigten sich hierbei Acetonitril wie auch MTBE als geeignet. Der Vorteil von MTBE ist in der geringen Löslichkeit ionischer Bestandteile zu sehen, was zu weniger Matrix-Effekten bei der nachfolgenden Hochleistungsflüssigchromatographie-MS (HPLC-MS) führt. Die Wiederfindungsraten lagen sowohl für die Extraktion mittels Acetonitril als auch für die mit MTBE zwischen 70 und 120 %. Es wurden 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluoro-9-methyldecan-1-ol, 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-

perfluro-7-methyloctan-1-ol und ^{13}C -isotopenmarkierter 8:2 FTOH als interner Standard verwendet und in dieser Funktion als gleichwertig befunden [11].

An der BUW durchgeführte Vorversuche zur Extraktion von FTOH aus wässrigen Proben zeigten, dass die Trennung von organischer und wässriger Phase bei Nutzung von Ethylacetat als Extraktionsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion z. T. nur schwer zu erreichen ist. Bei Versuchen, 6:2 und 8:2 FTOH mittels Headspace-GC-Analyse (HS-GC) direkt aus einer wässrigen Probe (100 $\mu\text{g/L}$ beider FTOH) ohne vorherige Extraktion zu quantifizieren, konnten die Analyten nicht nachgewiesen werden [12].

3. Ergebnisse

3.1. Instrumentelle Voraussetzungen an der BUW

Die hohen Dampfdrücke und die thermische Stabilität der FTOH ermöglichen deren gaschromatographische Erfassung. GC-Analysen besitzen gegenüber flüssigchromatographischen Methoden den Vorteil der über die gesamte Säulenlänge größeren Zahl an theoretischen Trennböden [40]. In der Analytischen Chemie der BUW stand dazu eine GCxGC-MS Apparatur zur Verfügung. Die erste 30 Meter lange Säule des Gaschromatographen bestand aus einem unpolaren Säulenmaterial (30 m ZB-5MSi, Phenomenex), ähnlich dem, das MAHMOUD et al. [10] zur GC-MS Bestimmung von FTOH aus Gewässern verwendeten. Eine ein Meter lange polare Säule (1 m ZB-50, Phenomenex), die als zweite Dimension bei GCxGC-Experimenten dient, wurde auch bei der eindimensionalen Analysemethode genutzt. Das zweidimensionale Verfahren wurde nicht genutzt. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da parallel zu dieser Untersuchung dasselbe Gerät auch für zweidimensionale Messungen verwendet wurde. Aufgrund des hohen Bedarfs an gasförmigem und flüssigem Stickstoff und des größeren Zeitaufwandes wurden nur eindimensionale GC-Analysen durchgeführt. Zudem bestand bei den untersuchten Proben kein chromatographisches Trennproblem.

Die Ionisation der Analyten erfolgte mittels Elektronenstoßionisation (EI). Als Detektor diente ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS).

3.2. Wahl des Extraktionsmittels

Die Wahl des Extraktionsmittels für die Flüssigextraktion der FTOH aus Wasser spielt eine entscheidende Rolle für die Durchführung aller vorbereitenden Arbeitsschritte, wie der Kalibrierung des instrumentellen Verfahrens und Anreicherungsversuchen. Eine Methodenoptimierung kann beispielsweise nur mit dem Lösungsmittel durchgeführt werden, mit dem die Realprobe extrahiert wird. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit wurde MTBE als Extraktionsmittel dem Ethylacetat vorgezogen. Zwar ist MTBE mit 53 g/L bei 25 °C [41] auch in Wasser löslich, jedoch weniger als Ethylacetat, das eine Löslichkeit von 80 g/L bei 25 °C [42] hat. In Voruntersuchungen

wurden wegen der Wasserlöslichkeit des Ethylacetats Phasentrennungen zwischen wässriger und organischer Phase zum Teil nur durch Aussalzen erreichte. Wasser löst sich mit 33 g/L (25 °C) besser in Ethylacetat [43] als in MTBE mit 15 g/L (25 °C) [41]. Daher ist der Trocknungsschritt vor der GC-Analyse bei Verwendung von Ethylacetat problematischer. Der Einsatz von vollständig mit Wasser mischbarem Acetonitril erfordert schon zur Phasentrennung aufwendigere Aussalzschriffe [44] und wurde deshalb für die wässrigen Proben als ungeeignet angesehen. Zudem zeigen die Ergebnisse von SZOSTEK et al. [11], dass die geringe Löslichkeit ionischer Matrixbestandteile in MTBE bei der Extraktion aus Wasser ein Vorteil ist.

Da bei dem entwickelten Messverfahren eine Anreicherung der Analyten erfolgt, ist es unerlässlich, dass das verwendete MTBE eine besonders hohe Reinheit hat. Da Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel bei dem Anreicherungsschritt z. T. gleichermaßen wie die Analyten angereichert werden, kann es zu Überlagerungen mit den detektierten m/z-Verhältnissen der Analyten bzw. zu Störungen bei der Ionisation kommen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Methyl-*tert*-butylether in analytischer Qualität untersucht. Einige davon wiesen erhebliche Verunreinigungen auf, die mit den Analyten eluieren. Das Produkt SupraSolv (tert-Butyl methyl ether, GC-Grade) der Firma Merck hat sich schließlich als am besten geeignet herausgestellt.

3.3. Optimierung der instrumentellen Parameter

Durch Vorversuche, unter Nutzung des gleichen GC-MS Geräts war bekannt, dass die EI-Massenspektren vom 6:2 und 8:2 FTOH kaum unterscheidbar sind [12]. Die Fragmentierung der FTOH bei Elektronenstoßionisation zeigt jeweils ein sehr ähnliches Muster, da diese sich nur um zwei CF₂-Gruppen unterscheiden und der Molekülpeak im Spurenbereich nicht vom Untergrund unterschieden werden kann. Da abweichend zu den Voruntersuchungen auch die Extraktion des 10:2 FTOH Bestandteil der Untersuchung war, wurde zunächst die Elutionsreihenfolge der verschiedenen FTOH (gelöst in Ethylacetat) unter ähnlichen instrumentellen Analysebedingungen bestimmt. Danach erfolgte eine Optimierung der GC-MS-Methode mit 6:2, 8:2 und

10:2 FTOH (gelöst in MTBE). Abbildung 6 zeigt ein Chromatogramm mit $\beta_{\text{FTOH}} = 10 \text{ mg/L}$ unter den optimierten Messbedingungen (vgl. Abschnitt 4.3) und als Vergleich eine Analyse von einer Blindprobe. Die zugehörigen Massenspektren vom 6:2, 8:2 und 10:2 FTOH sind in Abbildung 7 zu sehen. Es ist nur ein Ausschnitt von 30 bis 135 m/z dargestellt, da nur wenige, sehr intensitätsschwache Fragmente oberhalb von 131 m/z zu erkennen sind. Der Molekülpeak ist meistens nicht vorhanden. Die Ähnlichkeit aller drei Massenspektren ist sehr groß, sodass die Unterscheidung der FTOH allein anhand der Spektren kaum möglich ist. Die Fragmente einiger intensitätsstarker m/z-Verhältnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Zuordnungen der m/z-Verhältnisse erfolgt dabei in Anlehnung an Arbeiten von NAPOLI et al. Spätere Messungen mit isotoopenmarkierten Standards konnten auch die Struktur der nicht über die Literatur zugeordneten Fragmente klären (Seite 28). Das Fragment des m/z-Verhältnisses 31 zeigt bei allen drei FTOH das höchste Intensitätsverhältnis.

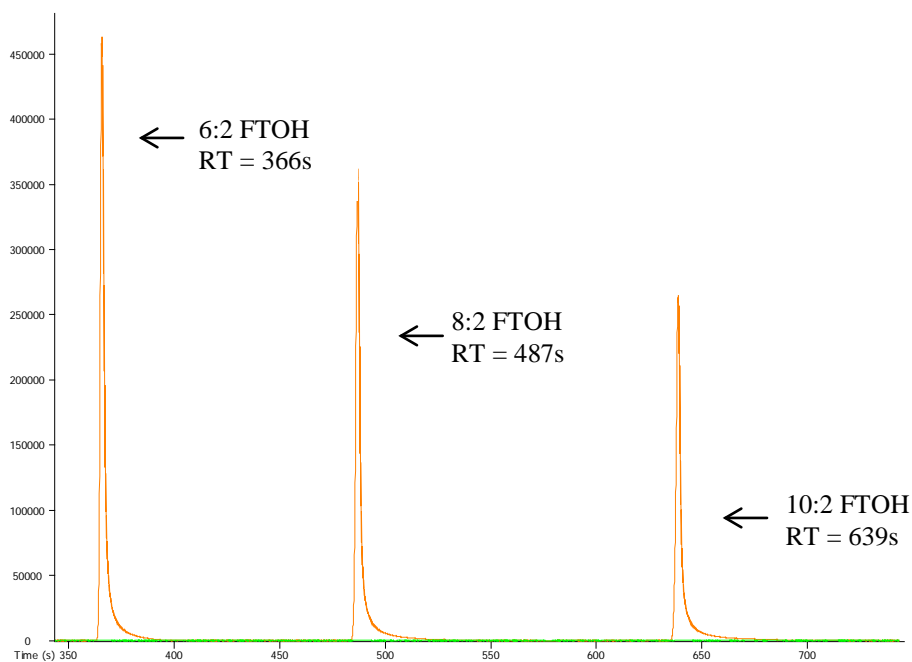


Abbildung 6: Das orange Chromatogramm zeigt die GC-MS Analyse von in MTBE gelösten FTOH bei der Massenspur 31 m/z. Das grüne Chromatogramm (ebenfalls Massenspur 31 m/z) ist der Blindwert des verwendeten MTBE-Lösungsmittels.

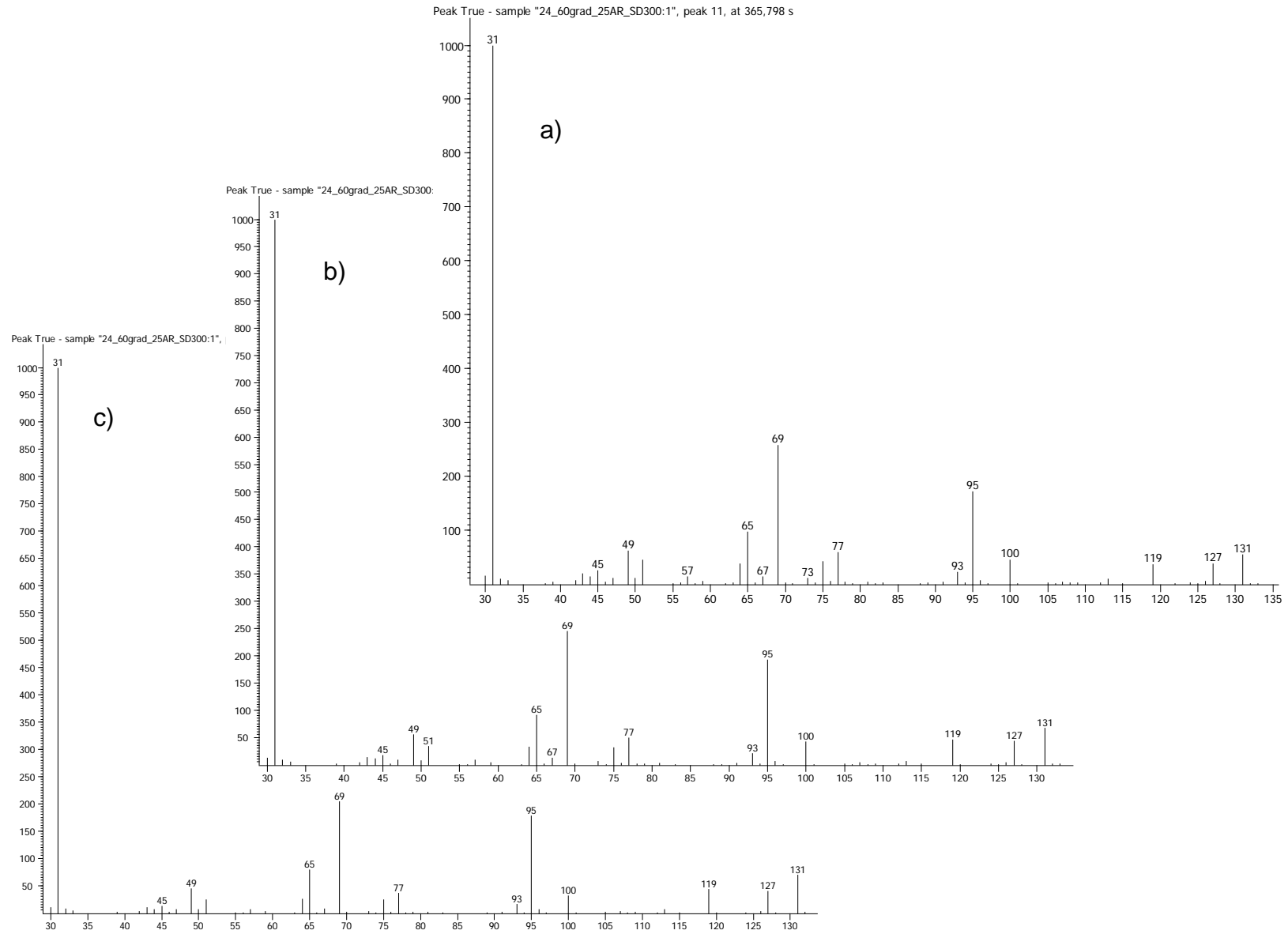


Abbildung 7: Massenspektrum des a) 6:2 FTOH, b) 8:2 FTOH und c) 10:2 FTOH. Ausschnitt von 30 bis 135 m/z. Auftragung der relativen Fragmentintensität gegen das m/z-Verhältnis

Tabelle 2: FTOH-Fragmente die bei der Elektronenstoßionisation gebildet werden

Masse-zu-Ladungsverhältnis	Fragment
31	CH_3O^+
65	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2^+$ [45]
69	CF_3^+ [45]
95	$\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_2\text{O}^+$
119	C_2F_5^+ [45]
131	C_3F_5^+ [45]

Die Methode wurde weiter optimiert, um die Auflösung der Analytpeaks zu verbessern. Dazu wurde die Derivatisierung der FTOH zu Silylethern in Erwägung gezogen. Die Einführung einer unpolaren Trimethylsilylgruppe sollte dabei einer unerwünschten zusätzlichen Retardierung der FTOH an der zweiten polaren GC-Säule entgegenwirken. Experimentell erfolgte dabei die Zugabe von 0,5 mL Silylierungsreagenz, bestehend aus fünf Teilen N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid (BSTFA) und einem Teil N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA), zu 0,5 mL einer Lösung der drei FTOH in MTBE mit $\beta = 10 \text{ mg/L}$ in einem GC-Vial. Dieses Vial wurde im verschlossenen Zustand 60 Minuten bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Heizschrank aufbewahrt. Abbildung 8 zeigt das Schema der dabei ablaufenden Reaktion. Die GC-MS Analyse der derivatisierten FTOH erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die Analyse der FTOH aus MTBE-Lösungen, jedoch unter Einführung eines Split Verhältnisses von 1:100 gegenüber der vorherigen splitlosen Injektion. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass nicht zu große Mengen des Silylierungsreagenzes in das GC-MS-System gelangten. Das Chromatogramm der Ionenspur des intensivsten Fragments von 107 m/z ist in Abbildung 9 zu sehen. Aufgrund der Einführung des Splitverhältnisses und der 1:1-Verdünnung der Probe durch das Silylierungsmittel sind die Chromatogramme aus Abbildung 6 nicht direkt mit denen aus Abbildung 9 vergleichbar. Die Extrapolation der Signalhöhe ergibt einen Wert von ca. 300.000 Counts am Maximum. Dies ist kleiner als der Maximalwert von

etwa 460.000 Counts beim 6:2 FTOH der direkten FTOH-Messung in Abbildung 6. Für den 8:2 und 10:2 FTOH ergeben sich mit dieser Überschlagsrechnung etwa 50 % kleinere Signalintensitäten infolge der Derivatisierung. Die Peaks des 6:2 und 10:2 FTOH weisen zudem eine unsymmetrische Form bzw. Tailing auf.

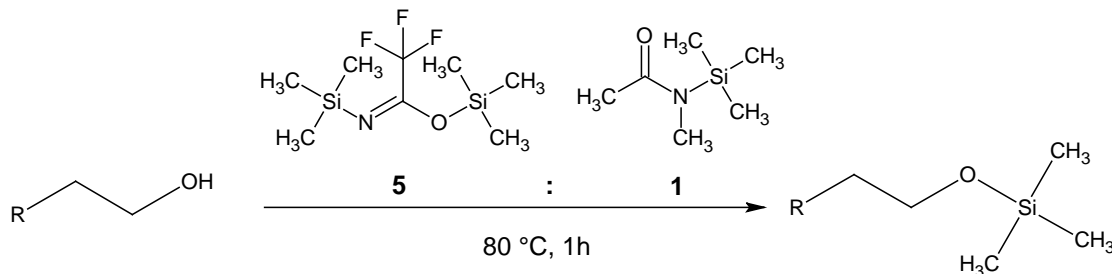


Abbildung 8: Reaktionsschema der FTOH-Silylierung mit BSTFA/MSTFA. R = perfluorierte Alkylkette

Auch die Massenspektren der silylierten FTOH-Derivate unterscheiden sich untereinander nur gering. Das Spektrum des silylierten 6:2 FTOH ist in Abbildung 10 dargestellt. Es sind zwei besonders intensive Fragmente bei 107 und 77 m/z vorhanden. Das Fragment mit 77 m/z könnte $[\text{Si}(\text{Me})_2\text{F}]^+$ sein und daraus abgeleitet ließe sich das Fragment mit 107 m/z als das Ion $[\text{CH}_3\text{O-Si}(\text{Me})_2\text{F}]^+$ zuordnen.

Da keine Vorteile bezüglich der Intensität und Auflösung der Peaks nach Silylierung ersichtlich waren, wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf eine Derivatisierung der FTOH verzichtet. Hierbei ist auch zu bedenken, dass durch Einsatz des Silylierungsmittels im Schritt der Derivatisierung eine Quelle für störende Verunreinigungen gegeben ist.

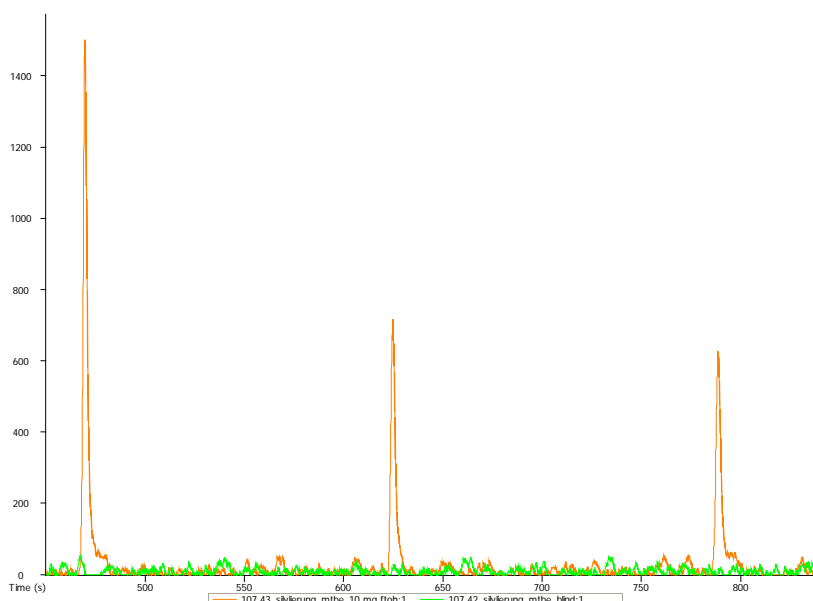


Abbildung 9: Das orange Chromatogramm zeigt die GC-MS Analyse der silylierten FTOH bei der Massenspur 107 m/z. Grün ist der Blindwert einer 1:1 MTBE/Silylierungsreagenz-Lösung bei 107 m/z dargestellt.

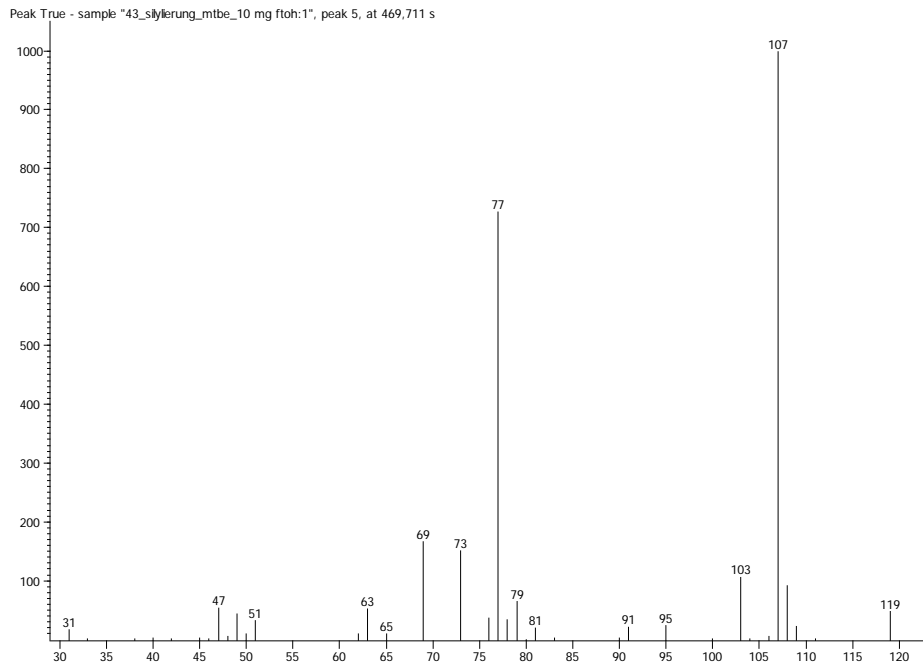


Abbildung 10: Massenspektrum des silylierten 6:2 FTOH, aufgetragen ist die relative Fragmentintensität gegen das m/z-Verhältnis.

3.4. Kalibrierung

3.4.1. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Nachweis- und Erfassungsgrenze sind wichtige Kenndaten zur Beurteilung eines Analyseverfahrens [46,47]. Die Norm DIN 32645 beschreibt zwei Möglichkeiten Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze festzustellen. Zum einen die Leerwertmethode, die im Wesentlichen auf die Bestimmung des Detektorsignals bei der Analyse von Blindproben basiert und zum anderen die Kalibriergeradenmethode, der in dieser Arbeit aus praktischen Gründen der Vorzug gegeben wurde. Die Methode beruht auf einem Extrapolationsverfahren, für das eine Kalibriergerade im Bereich vom Nichtvorhandensein des Analyten bis maximal zum Zehnfachen der Nachweisgrenze bestimmt werden muss. Daher wurde für die FTOH-Bestimmung (mit MTBE als Extraktionsmittel) nach Optimierung der Analysemethoden, eine Kalibriergerade nahe der Nachweisgrenze aufgenommen.

Die Nachweisgrenze der FTOH wurde aus den Peakhöhen von Lösungen mit bekannter Konzentration bei Voruntersuchungen auf etwa 0,1 mg/L geschätzt. Damit

auch nahe der Nachweisgrenze genügend Werte vorhanden sind, wurde als minimale Massenkonzentration der FTOH 0,01 mg/L gewählt.

Für die Aufnahme der Kalibriergeraden nahe der Nachweisgrenze wurden neun Kalibrierlösungen der drei FTOH in MTBE angesetzt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Standardlösungen von 6:2, 8:2 und 10:2 FTOH für die Kalibriergeradenmethode

Massenkonzentration [mg/L]

0,01	0,05	0,07	0,10	0,20	0,50	0,70	1,0	5,0
------	------	------	------	------	------	------	-----	-----

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze wurden für die intensitätsstarken m/z-Verhältnisse 31, 49, 69, 95 und 131 bestimmt. Die Wahl des m/z-Verhältnisses für die Auswertung bzw. Quantifizierung der Messdaten sollte im Hinblick auf störende Matrixsignale erfolgen. Das m/z-Verhältnis 31 bietet den Vorteil, dass die Signale im Vergleich zu den Signalintensitäten der anderen Fragmente deutlich größer sind und dementsprechend niedrigere Bestimmungsgrenzen erzielt werden. Nachteilig ist jedoch, dass das Fragment kein Fluor enthält und somit weniger selektiv die Anwesenheit eines Fragmentierungsproduktes von FTOH anzeigt. Bei Matrix belasteten Proben sollten daher andere m/z-Verhältnisse für die Auswertung verwendet werden.

Abbildung 11 zeigt die Verläufe der Kalibriergeraden für das m/z-Verhältnis 31 nahe der Nachweisgrenzen. Die Kalibrierdaten nahe der Nachweisgrenze für die anderen m/z-Verhältnisse sind im Anhang (Abbildung 17 bis Abbildung 28) gezeigt.

Die zum Teil unterschiedliche Anzahl an Kalibrierpunkten ist einerseits mit der Beschränkung auf die zehnfache Massenkonzentration der Nachweisgrenze zu erklären und andererseits dadurch, dass beim 8:2 und 10:2 FTOH die Analysen niedriger Massenkonzentrationen z. T. keine Flächenwerte mehr lieferten. Es wurde eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Die sich daraus ergebenden Regressionsgeraden (Kalibriergeraden) sind in den Abbildungen eingezeichnet. Zudem sind die Geradengleichungen und die Bestimmtheitsmaße (R^2) in den Abbildungen. Der lineare Verlauf der Kalibrierpunkte ist deutlich zu sehen.

Tabelle 4 zeigt die berechneten Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für das m/z Verhältnis 31. Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

anderer m/z Verhältnisse sind im Anhang gezeigt (Tabelle 18, Abschnitt 4.4). Das Signifikanzniveau für den Fehler 1. Art wurde mit 5 % gleich groß wie für den Fehler 2. Art gewählt. Die reziproke relative Ergebnisunsicherheit beträgt 3. Es wurde eine Analyse an jeder Probe durchgeführt. Die Anzahl der Kalibrierproben ist den jeweiligen Auftragungen der Kalibriergeraden nahe der Nachweisgrenze zu entnehmen.

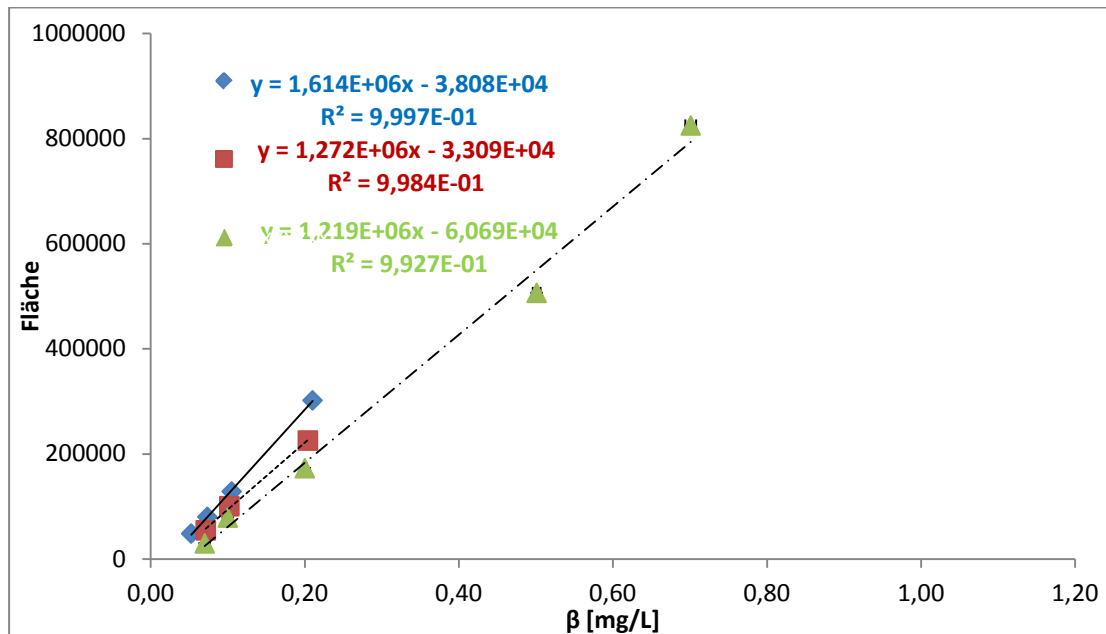


Abbildung 11: Kalibriergerade nahe der Nachweisgrenze für 6:2 FTOH (blau), 8:2 FTOH (rot) und 10:2 FTOH (grün), 31 m/z

Tabelle 4: Instrumentelle Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen nach Kalibriergeradenmethode für 31 m/z

		Konzentration [mg/L]
31 m/z	6:2 FTOH	
	NG	0,0067
	EG	0,013
	BG	0,028
	8:2 FTOH	
	NG	0,0429
	EG	0,085
	BG	0,172
	10:2 FTOH	
	NG	0,0793
	EG	0,159

| BG | 0,288

Die instrumentelle Bestimmungsgrenze liegt beim 6:2 FTOH bei 28 µg/L bei einem m/z-Verhältnis von 31 m/z.

3.4.2. Kalibrierung über den Arbeitsbereich

Eine Kalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich wurde parallel zur Bestimmung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze vorgenommen. Da die Steigung der Kalibriergeraden nahe der Nachweisgrenze sich von der bei höheren Konzentrationen unterscheidet, fließen bei der Kalibrierung über den gesamten Arbeitsbereich nur Werte ein, die größer als dem zehnfachen der Nachweisgrenze sind.

Die Lösungen zur Kalibrierung enthielten jeweils gleiche Massenkonzentrationen der drei FTOH, gelöst in MTBE. Aufgrund der Beschränkung der Massenkonzentration auf mehr als das Zehnfache der Nachweisgrenze kamen Lösungen nach Tabelle 5 zur Kalibrierungsmessung in Betracht. Die geringsten Konzentrationen konnten dabei, je nach Lage der Nachweisgrenze, nicht immer einbezogen werden.

Tabelle 5: Standardlösungen von 6:2, 8:2 und 10:2 FTOH für die Kalibrierung über den Arbeitsbereich

Massenkonzentration [mg/L]

0,5	0,7	1,0	5,0	10,0	20,0	50,0	70,0	100,0
-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	-------

Für die Kalibrierungen wurden die m/z-Verhältnisse 31, 49, 69, 95 und 131 ausgewertet. Die Diskussion der Kalibriermessungen erfolgt beispielhaft für 31 m/z. Die Kalibriergeraden in Abbildung 12 sind das Ergebnis einer linearer Regression. Die zugehörigen Geradengleichungen sowie die Bestimmtheitsmaße (R^2) sind in der Farbe der Geraden in den Abbildungen mit angegeben. Diagramme zu den übrigen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen sind im Anhang zu finden (Abbildung 29 bis Abbildung 32).

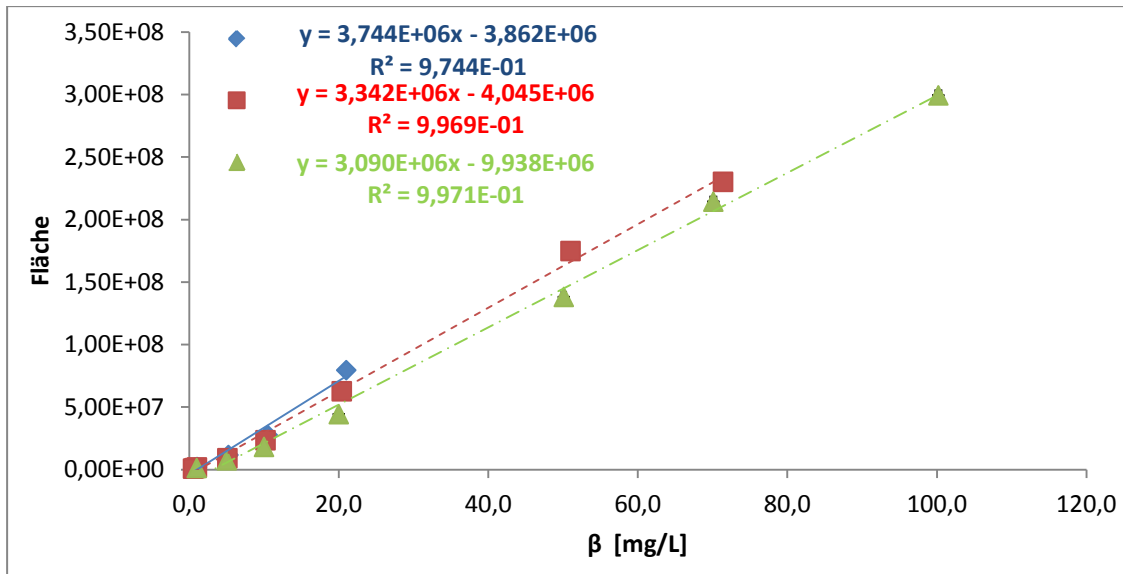


Abbildung 12: Kalibrierung 31 m/z ganzer Arbeitsbereich. Kleinste Konzentrationen: 6:2 FTOH (blau dargestellt) – 0,5 mg/L, 8:2 FTOH (rot) – 0,5 mg/L, 10:2 FTOH (grün) – 1,0 mg/L

Eine Blindprobe, die wie die tatsächlichen Kalibrierstandards angesetzt und behandelt wurde, zeigte keine Spuren von FTOH.

Oberhalb von 20 mg/L folgten einige Kalibrierpunkte für den 6:2 und 8:2 FTOH dem linearen Trend der Kalibriergerade nicht mehr, daher weisen die Kalibriergeraden unterschiedliche Anzahlen an Kalibrierpunkten auf. Mit den verbleibenden Messpunkten ergeben sich Regressionsgeraden, die geringfügig vom linearen Verlauf abweichen.

3.5. Extraktion

3.5.1. Anreicherung

Durch Kenntnis der Bestimmungsgrenzen ist es möglich, den nötigen Anreicherungsgrad zu errechnen, um FTOH aus wässrigen Proben nachweisen zu können. Die Anreicherung erfolgt dabei in der Regel nach der Extraktion, da der Analyt einerseits eine höhere Löslichkeit im Extraktionsmittel besitzt und es sich bei den Extraktionsmitteln andererseits, gerade im Fall von MTBE, um flüchtige Lösungsmittel handelt.

Der 10:2 FTOH weist von den drei FTOH mit 11 µg/L (siehe Tabelle 1) die geringste

Löslichkeit (in Reinstwasser) auf. Da die instrumentelle Bestimmungsgrenze des 31-m/z-Fragments für den 10:2 FTOH bei 0,29 mg/L liegt, ist somit theoretisch eine etwa 27-fache Anreicherung des gelösten Extrakts nötig, um Gehalte des 10:2 FTOH in den Realproben bestimmen zu können. Vor der Extraktion wurden verschiedene Versuche (nicht gezeigt) zur Anreicherung durchgeführt, um Stoffmengenverluste im Rahmen des Extraktionsvorgangs und vor dem Hintergrund potentieller Verluste zu vermeiden.

MAHMOUD et al. [10] nutzten einen Rotationsverdampfer sowie einen schwachen Stickstoffstrom, um eine 400-fache Anreicherung des in MTBE gelösten Extrakts zu erreichen. Beide Arbeitsschritte wurden im Folgenden auf mögliche Stoffmengenverluste geprüft.

Die Anreicherung gelöster Extrakte unter Nutzung eines Stickstoffstroms stellt ein häufig in der Literatur verwendetes Verfahren dar [10,16,48,49]. Um Stoffmengenverluste bei diesem Schritt dennoch möglichst ausschließen zu können, wurden 10 mL MTBE mit 1 mg/L der drei FTOH auf ein Volumen von 2 mL eingengt. Die Lösung wurde dazu in ein Polypropylen (PP) Röhrchen mit Volumenskalierung gegeben und bei Raumtemperatur unter einem Stickstoffstrom so positioniert, dass das Einwirken des schwachen Stickstoffstroms durch eine leichte Bewegung an der Flüssigkeitsoberfläche der Lösung beobachtet werden konnte. Nach etwa 40 Minuten wurde ein Volumen von 2 mL erreicht. Mit einer externen Zweipunktkalibrierung erfolgte die Quantifizierung der Massenkonzentration in der eingengten Lösung mittels GC-Massenspektrometrie. Die Ergebnisse der Anreicherung sind in Tabelle 6 gezeigt. Da die Anreicherung in einem Gefäß ohne geeichte Volumenskalierung erfolgte, wird an dieser Stelle kein Fehlerbereich angegeben. Es ist davon auszugehen, dass die Massenkonzentrationsfehler der Ausgangslösungen, die in volumetrischen Glasgefäßen angesetzt wurden, vernachlässigbar klein gegenüber dem Fehler der Volumenbestimmung der angereicherten Lösung sind.

Tabelle 6: Ergebnisse der fünffachen Anreicherung unter einem Stickstoffstrom. Verdampfungsrate 0,2 mL/min.

	6:2 FTOH	8:2 FTOH	10:2 FTOH
β Ausgangslösung [mg/L]	1,4	1,0	1,0
β angereicherte Lösung (β_{Lsg}) [mg/L]	7,4	4,8	4,8
β bei fünffacher Anreicherung (β_{theor}) [mg/L]	7,2	5,2	5,1

Wie aus Tabelle 6 zu erkennen ist, bewegen sich die prozentualen Abweichungen der Massenkonzentrationen der eingengten Lösungen (β_{Lsg}) zu den zu erwartenden Massenkonzentrationen (β_{theor}) im einstelligen Bereich.

3.5.2. Anreicherung mittels Rotationsverdampfer

Das Einengen größerer Volumina mittels eines Stickstoffstroms ist problematisch, da der Vorgang verhältnismäßig zeitintensiv ist und große Mengen Stickstoff verbraucht. Bei gleichbleibender Abdampftrate wächst der Zeitaufwand für das Einengen von Lösungen mittels eines Stickstoffstroms linear mit dem einzuengenden Volumen an. Ein größerer Zeitraum wiederum ermöglicht flüchtigen Analyten eher, Lösungen über den Gasraum zu verlassen. Somit stellt ein Rotationsverdampfer, der das schnelle Einengen von Lösungen ermöglicht, an dieser Stelle eine alternative Möglichkeit dar. Als kritisch wurde bei diesem Verfahren jedoch die Arbeitsweise des Rotationsverdampfers eingeschätzt. Dessen Funktionsprinzip beruht auf der Filmbildung des Lösungsmittels an der Glaswand des rotierenden und erwärmten Kolbens [50]. Ein Verdampfen des 6:2 FTOH schien daher relativ wahrscheinlich zu sein, sodass eine Überprüfung der Methode diesbezüglich unumgänglich war.

Für eine 50-fache Anreicherung wurde zunächst eine Dreifachbestimmung mit 100 mL einer Lösung von 1 mg/L der drei FTOH in MTBE am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C und einem Druck von etwa 400 hPa auf ca. 3 mL eingengt. Da es nicht möglich ist, genaue Volumina in dem verwendeten 250 mL-Rundkolben zu bestimmen, musste im Anschluss die vorher beschriebene Methode des Einengens der Lösung mit einem Stickstoff-Gasstrom genutzt werden, um die Lösungen auf ein Endvolumen von 2 mL einzuengen. Dazu wurden die am Rotationsverdampfer eingengten Lösungen jeweils aus dem Rundkolben in ein

15 mL PP-Röhrchen überführt und der Kolben mindestens zwei weitere Male mit MTBE nachgespült, sodass ein Volumen von etwa 12-14 mL erreicht wurde. Die Anreicherung auf ein Volumen von 2 mL mit dem Stickstoff Gasstrom erfolgte dann wie im vorherigen Abschnitt beschrieben und benötigte etwa eine Stunde. Tabelle 7 zeigt die bestimmten Massenkonzentrationen in den eingengten Lösungen.

Tabelle 7: Ergebnisse der 50-fachen Anreicherung mittels Rotationsverdampfer und Stickstoffstrom

	6:2 FTOH			8:2 FTOH			10:2 FTOH		
Versuchslösung Nr.	1	2	3	1	2	3	1	2	3
β Ausgangslösung [mg/L]	1,05			1,02			1,00		
β_{Lsg} angereichert [mg/L]	49,0	50,0	54,9	48,5	49,7	51,6	47,8	49,0	51,0
β_{theor} [mg/L]	52,5			51,0			50,0		
%-Abw. β_{Lsg} von β_{theor}	-6,6	-4,8	4,6	-4,9	-2,5	1,2	-4,4	-2,0	2,0
Stabw. [mg/L]	3,2			1,6			1,6		

Die Bestimmung der Massenkonzentration erfolgte durch Aufstellung einer Dreipunktkalibriergeraden im Bereich von 1 bis 100 mg/L. Zur Analyse wurde die GC-MS Methode nach Tabelle 16 und Tabelle 17 (Seite 38 und 39) mit einem Splitverhältnis von 1:5 verwendet. In der Blindprobe aus reinem MTBE, das auf die gleiche Weise angereichert wurde, konnten keine FTOH-Signale bei den zuvor beschriebenen Massenspuren im Chromatogramm detektiert werden.

Die Ergebnisse aus Tabelle 7 zeigen nur geringe prozentuale Abweichungen der bestimmten Massenkonzentrationen (β_{Lsg}) von denen, die bei einer verlustfreien Anreicherung zu erwarten gewesen wären (β_{theor}). Obwohl der Dampfdruck von 6:2 FTOH höher ist, als der der langkettigeren FTOH, zeigt dieser Analyt keine höheren Verluste.

Die Stoffmengenverluste von bis zu 6 % bei 50-facher Anreicherung der FTOH bei der hier beschriebenen Kombination von Rotationsverdampfer und Stickstoffstrom sind vergleichbar mit Verlusten, die bei alleiniger Anwendung des Stickstoffstroms beobachtet wurden (siehe Tabelle 6).

3.5.3. Extraktion aus Wasser

Die Extraktion mit gleichzeitiger Anreicherung wurde mit FTOH-aufgestockten Wasserproben optimiert.

Die Anreicherungsrate der ersten Extraktionen war zunächst durch das geringe Volumen der einsetzbaren wässrigen FTOH-haltigen Lösung in den zur Verfügung stehenden PP-Röhrchen begrenzt. Der Einsatz von handelsüblichen Scheidetrichtern für die Flüssig-Flüssig-Extraktion kam aufgrund der darin enthaltenen Glas- bzw. PTFE-Hahnküken nicht infrage. Bei Verwendung von Glasküken kann das Lösungsmittel mit Schliff fett verunreinigt werden. So würden im Zuge der Anreicherung auch geringe Kontaminationen zu zusätzlichen Signalen führen, die ggfs. mit den Analyten co-eluieren.

Vom Einsatz PTFE haltiger Materialien im Zuge der Handhabung von FTOH ist hingegen möglichst abzusehen, da bereits die Adsorption von FTOH an PTFE Septen in Zusammenhang mit wässrigen Medien beobachtet werden konnte [38] und bekannt ist, dass bei der Herstellung von PTFE PFT eingesetzt werden, die aus PTFE austreten können. Nachdem ein Küken aus Polyethylen (PE) für die FTOH-Analyse im Hause angefertigt worden war, konnten höhere Anreicherungsraten durch Nutzung eines 250-mL-Scheidetrichters erzielt werden (vgl. Abbildung 33, Seite 53).

Das Trocknen der Extrakte erfolgte über ein Ausfrieren des Wassers über Nacht bei -21 °C analog zu ELLINGTON et al. Bei diesem Vorgehen wird kein Trocknungsmittel eingesetzt, sodass eine Adsorption der Analyten daran nicht zu befürchten ist. Für die Extraktion der FTOH wurden die wässrigen Lösungen unter optimierten Bedingungen dreimal mit einem MTBE-Volumen extrahiert, das einem Drittel des Wasservolumens entsprach, sodass das gesamte benötigte MTBE-Volumen äquivalent zum Volumen des eingesetzten Wassers war. Im Gegensatz zum Vorgehen von MAHMOUD et al. [10], die 500 mL einer wässrigen Probe nur einmal mit 200 mL MTBE extrahierten, sollte dadurch, unter Berücksichtigung des Nernstschen Verteilungsgesetzes, ein größerer Anteil der FTOH in die organische Phase übergehen.

Der Anreicherungsfaktor der Extraktion konnte im Laufe der Untersuchung auf 500 gesteigert werden. Dies wurde erreicht, indem nach dem Ausschütteln einer 150-mL-Wasserprobe letztlich auf ein Extraktvolumen von 0,3 mL eingeeengt wurde.

Abbildung 15: Schema des Extraktionsverfahrens

Tabelle 8 zeigt die bestimmten FTOH-Massenkonzentrationen bei Extraktion der nicht isotopenmarkierten FTOH-Lösungen. Es erfolgte das Einengen auf 0,5 mL und somit eine 300-fache Anreicherung. Die Lösung wurde durch Auffüllen von 350 μ L einer methanolischen FTOH-ösung der Massenkonzentration 20 mg/L mit Wasser angesetzt.

Tabelle 8: Extraktionsergebnisse der drei FTOH aus Leitungswasser. Anreicherung auf 0,5 mL, F = 300. Quantifizierung bei 31 m/z.

	6:2 FTOH				8:2 FTOH				10:2 FTOH			
Extrakt Nr.	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
β_{Lsg} angereichert [mg/L]	2,9	2,8	3,3	3,8	3,1	2,7	3,2	3,9	3,5	3,3	4,0	4,7
β_{theor}	2,3 mg/L				2,3 mg/L				2,4 mg/L			
Mittelwert Extrakte	3,2 mg/L				3,2 mg/L				3,9 mg/L			
Wiederfindung	140 %				140 %				161 %			
Standardabweichung	16 %				16 %				15 %			

Um Adsorption von FTOH an Glasgeräten, wie dies bei wässrigen Lösungen beobachtet wurde [16], zu vermeiden, war es notwendig, alle Glasgeräte nach Benutzung mehrmals mit MTBE zu spülen. Die vollständige Extraktion einer 150-mL-Probe nahm somit einen zeitlichen Rahmen von etwa einer halben Stunde in Anspruch. Bei drei bis vier Extraktionen ist ein Zeitraum von etwa eineinhalb Arbeitstagen für die Probenvorbereitung zu veranschlagen.

Die bestimmten Wiederfindungen wurden auf den Mittelwert der Massenkonzentrationen der angereicherten Lösungen bezogen. Wie zu erkennen ist, übertreffen die gefundenen Konzentrationen die zu erwartenden Massenkonzentrationen (β_{theor}). Eine gleichzeitig gemessene Blindprobe zeigte keine FTOH-Verunreinigungen. Die Standardabweichung der Extraktion liegt insgesamt bei 15-16 %.

Für die Zuordnung der Flächenwerte im Chromatogramm von den Extraktionen wurde zugleich eine Kalibrierung mit sechs verschiedenen Massenkonzentrationen

der FTOH in MTBE durchgeführt. Abbildung 16 zeigt die Auftragung der Kalibrierstandards für 6:2 FTOH.

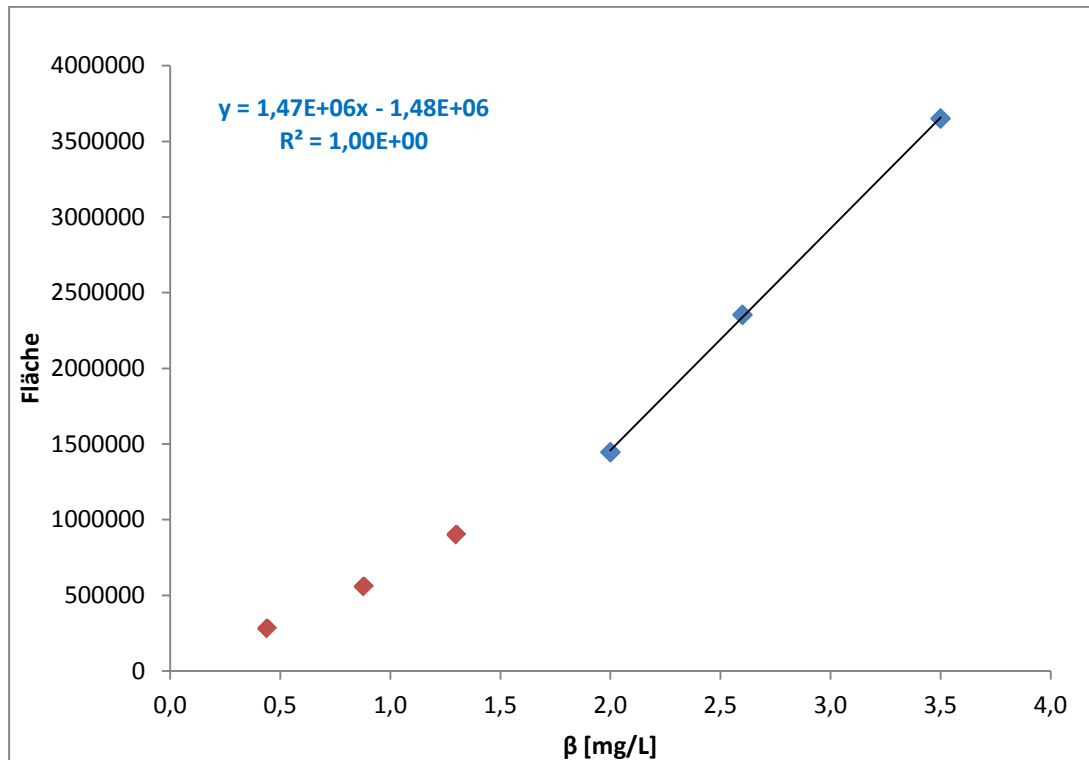


Abbildung 16: Kalibrierung zur Bestimmung der Massenkonzentrationen der drei FTOH im Leitungswasser. Beispiel des 6:2 FTOH bei 31 m/z. Rot sind die Kalibrierpunkte aufgetragen, die nicht in die Kalibrierung einfließen.

Aus Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die Kalibrierwerte bei Massenkonzentrationen von unter 1,5 mg/L nicht dem linearen Trend der Kalibrierstandards der höheren Konzentrationen folgen. Bei den anderen FTOH konnte das gleiche Verhalten beobachtet werden. Für die Kalibriergeraden wurden nur die drei höchsten Massenkonzentrationen verwendet, da sich die Messwerte der Analyten ebenfalls in diesem Bereich befinden.

Die Abweichung der Messwerte vom linearen Verlauf könnte eine Folge des verwendeten Massenspektrometers sein. ToF-Massenspektrometer mit ihren MCP-Detektoren sind dafür bekannt, dass sie für Quantifizierungen nicht so gut geeignet sind wie z.B. Quadrupol-Massenanalytoren mit Sekundärelektronenvervielfachern.

Daher wurde bei späteren Extraktionen die FTOH auf Massenkonzentrationen von deutlich über 2 mg/L angereichert, sodass eine Kalibrierung im linearen Bereich höherer Massenkonzentrationen erfolgte.

Folglich war bei der Extraktion der isoto­penmarkierten Standards eine Anreicherung um das 500-fache erforderlich, sodass der Extrakt auf 0,3 mL bei sonst gleichen verwendeten Volumina eingeeengt wurde. Eine Vierpunkte-Kalibrierung im Bereich von 2 mg/L bis 8 mg/L beim 31-m/z-Verhältnis zeigte einen linearen Trend sowohl für den 6:2 als auch für den 8:2 FTOH.

Aufgrund der niedrigeren Konzentration des isoto­penmarkierten Standards musste von dieser Lösung ein größeres Volumen im Wasser gelöst werden, als das zuvor bei den drei nicht-isoto­penmarkierten FTOH nötig gewesen war, um wiederum eine vergleichbare Massenkonzentration im Wasser von 8,0 µg/L zu erreichen. Es wurden je 2,4 mL der beiden Standards mit Leitungswasser auf 1,8 L aufgefüllt, um diese Massenkonzentration der Lösung zu erreichen.

Die Ergebnisse der auf die gleiche Weise durchgeführten Extraktion sind aus Tabelle 9 zu entnehmen. Auch bei dieser Extraktion zeigte eine Blindprobe, welche das gleiche Extraktionsverfahren durchlief, keinen FTOH-Blindwert. Quantifiziert wurde vom isoto­penmarkierten Standard das Fragment mit dem m/z-Verhältnis 34, welches dem Fragment bei 31 m/z nach Tabelle 2 (Seite 13) bei Austausch zweier H-Atome gegen Deuteriumatome und eines ¹²C-Kohlenstoffatoms gegen ein ¹³C-Atom entspricht. Das Fragment bei 31 m/z war erwartungsgemäß bei dem isoto­penmarkierten Standard nicht nachweisbar. Gleiches gilt für das Fragment bei 95 m/z. Dafür wurde jedoch das Analogon bei 99 m/z gefunden. Damit konnten auch die beiden nicht literaturbekannten Fragmente aus Tabelle 2 zugeordnet werden.

Bei der dreifachen Extraktion zeigte der erste Extrakt eine nicht erklärbare gelbliche Verfärbung. Daher wurde er zur Berechnung der Wiederfindung in Tabelle 9 nicht berücksichtigt. Die Wiederfindungsraten liegen nahe 100 %. Es ist zu bemerken, dass die Kalibrierung weiterhin auf Standardlösungen der nicht isoto­penmarkierten FTOH in MTBE beruht und beim m/z-Verhältnis 31 durchgeführt wurde.

Aufgrund der Massenunterschiede von isoto­penmarkierten Verbindungen zu den nicht isoto­penmarkierten Analoga können diese sich voneinander in ihrer Bindungsenergie und ihren physikalischen Eigenschaften [51] unterscheiden. Somit

könnten die absoluten Fragmentintensitäten zwischen den isoto­penmarkierten und nicht markierten FTOH verschieden sein, sodass in diesem Fall eine Korrektur der Messergebnisse über den isoto­penmarkierten Standard fehlerhaft wäre. Daher muss eine Weiterentwicklung der Analysenmethode erfolgen, die die gleichzeitige Messung der Kalibrierlösungen mit den isoto­penmarkierten Standards vorsieht.

Tabelle 9: Extraktionsergebnisse der isoto­penmarkierten Standards aus Leitungswasser. Anreicherung um F=500. Gelb markiert: Ausreißer, dieses Extrakt zeigte eine Verfärbung und wurde nicht in die Berechnung des Mittelwerts sowie der Standardabweichung einbezogen.

	MFHET			MFOET		
Extrakt Nr.	1	2	3	1	2	3
β_{Lsg} angereichert [mg/L]	7,0	3,1	4,7	8,1	2,8	4,1
β_{theor}	4,0 mg/L			4,0 mg/L		
Mittelwert Extrakte	3,9 mg/L			3,4 mg/L		
Wiederfindung	98 %			87 %		

Eine größere Anzahl an Extraktionen wäre für die Bestimmung der Wiederfindungsrate bzw. zur Angabe einer Standardabweichung zu bevorzugen. Insgesamt konnte jedoch gezeigt werden, dass die isoto­penmarkierten Standards aus Leitungswasser erwartungsgemäß extrahierbar sind. Somit war auch deren Einsatz zur Analyse einer Realprobe möglich.

3.5.5. Untersuchung einer Realprobe

Eine reale Teilstromprobe aus einem Textilveredlungsbetrieb wurde zunächst verdünnt, da größere Mengen einer Dispersion von Fluorpolymeren enthalten waren. Dazu wurden ca. 20 mL der Flotte durch einen Spritzenvorsatzfilter (regenerierter Zellulose, 0,2 μm) filtriert um Feststoffe abzutrennen. Danach wurde auf 1,8 L mit Leitungswasser aufgefüllt und homogenisiert. Somit wurde die Probe auf ca. ein Prozent verdünnt. Die erhaltene klare wässrige Lösung war farblos und bildete beim Schütteln Schaum aus.

In einem 1000 mL Messkolben wurden 1333 μL beider isoto­penmarkierten Standards

mit Hilfe von Mikroliterspritzen vorgelegt und dann mit der verdünnten Probelösung aufgefüllt. Dies entspricht einer Massenkonzentration des Standards von 8,00 µg/L.

Um FTOH in der Probe unter Nutzung des isotopenmarkierten Standards zu quantifizieren, erfolgte zunächst eine Extraktion der verdünnten Probe. Zuvor wurden einige Proben mit den Analyten aufgestockt, um die Konzentration mit dem Standardadditionsverfahren zu bestimmen. Die Durchführung war gleich der in Abschnitt 3.5.3 beschriebenen Methode. Die Phasentrennung von MTBE und der wässrigen Probe dauerte hierbei länger als im Falle der Extraktion aus Leitungswasser.

In beiden Extrakten der wässrigen nicht aufgestockten Probe konnten weder FTOH noch der isotopenmarkierte Standard wiedergefunden werden. Für die Doppelbestimmung der aufgestockten Proben wurden die isotopenmarkierten Standards den wässrigen Proben, nach deren Überführung in den Scheidetrichter, zugeführt. In diesem Fall diente zur Überführung der FTOH eine Lösung von 6:2 und 8:2 FTOH in MTBE, statt der sonst verwendeten methanolischen MTBE-Lösung. In eine Wasserprobe erfolgte die Zugabe von 250 µL einer 6 mg/L MTBE Lösung, in die andere 300 µL der 6 mg/L MTBE Lösung. Dies entspricht, bei vorheriger FTOH-Abwesenheit, den FTOH-Massenkonzentrationen der wässrigen Lösungen von 10 bzw. 12 µg/L. Die Lösungen wurden durch Schütteln des Scheidetrichters homogenisiert. Dabei bildete sich ein nur langsam wieder zersetzender Schaum über der wässrigen Lösung. Die beiden Lösungen wurden dennoch wie zuvor extrahiert, wobei in beiden Fällen die Phasentrennung sehr viel langsamer verlief, als bei den Extraktionen zuvor. Der Schaum, der durch die Homogenisierung entstand, war auch nach dem Versetzen der Probe mit MTBE und dem Extraktionsvorgang noch vorhanden. Zudem hatten sich nach dem Schütteln des Scheidetrichters tröpfchenförmige, scheinbar wässrige Phasenbestandteile an der Grenzschicht von MTBE zur Luft und am Glas in der oberen MTBE-Schicht abgesetzt. Diese Phasenbestandteile sanken nur langsam und zum Teil nur unter weiterem sachtem Schütteln zur übrigen wässrigen Phase im Scheidetrichter herab. Nach 500-facher Anreicherung wurde auch dieses Extrakt mittels GC-MS analysiert. Es erfolgte eine externe Kalibrierung mit vier Standardlösungen unterschiedlicher FTOH-Konzentration in MTBE.

Die Chromatogramme dieser beiden Extraktionen zeigen Peaks sowohl für die FTOH bei 31 m/z als auch für die beiden isoto­penmarkierten Standards bei 34 m/z. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der Doppel­extraktion der aufgestockten Realproben.

Tabelle 10: Extraktionsergebnisse aus einer verdünnten Textilflotte

	nicht isoto­penmarkierte Standards				isoto­penmarkierte Standards			
	6:2 FTOH		8:2 FTOH		MFHET		MFOET	
Extrakt Nr.	1	2	1	2	1	2	1	2
β_{Lsg} [mg/L]	5,5	7,0	8,8	13	3,1	3,4	2,3	2,6
β_{theor} [mg/L]	4,9	5,8	5,0	6,0	4,0			
Mittelwert [mg/L]					3,3		2,5	
Wiederfindung	113 %	120 %	176 %	217 %	83 %		63 %	

Insgesamt lassen sich aus Tabelle 10 keine Schlussfolgerungen über mögliche Massen­konzentration an FTOH in der Textilflotte ziehen.

Die Standardaddition konnte nicht weiter verfolgt werden, da dazu auch der Messwert der wässrigen, nicht aufgestockten Probe bekannt sein muss. Dieser ließ sich jedoch aus den ersten zwei Extraktionen nicht bestimmen. Da in diesen Extraktionen auch die isoto­penmarkierten Standards nicht nachweisbar waren, ist davon auszugehen, dass wahrscheinlich bei der Probenvorbereitung ein Fehler unter­laufen ist. Ein Grund könnte im Schütteln der Proben zur Homogenisierung der aufgestockten FTOH liegen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, dass in der untersuchten Probe möglicherweise 8:2 FTOH vorhanden war. Darauf deuten die ungewöhnlich hohen Wiederfindungs­raten der aufgestockten Standards sowie die zu etwa 70 % wiedergefundenen isoto­penmarkierten Standards hin.

Da die isoto­penmarkierten Standards in Methanol gelöst sind, wurden sie auch in diesem Lösungsmittel in einer Stammlösung verdünnt. Daraus resultiert, dass die Kalibrierproben einen mindestens 33 %-igen Methanol-Anteil hatten. Für solch hohe Methanolanteile hätte eine neue GC-MS Methode erarbeitet werden müssen, da die

bisherige Methode bei solchen Lösungen bei Voruntersuchungen zu nicht integrierbaren Peaks führte.

3.5.6. Flüssig-Fest-Extraktion (SPE)

Parallel zur Bestimmung der isotopenmarkierten Standards aus Leitungswasser mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden an derselben wässrigen Lösung Extraktionsversuche mit Kartuschen zur Festphasenextraktion (SPE) durchgeführt, um einen direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit bezüglich der Wiederfindung beider Verfahren ziehen zu können. Da die Extraktionsversuche mit dem als relativ unpolar einzustufendem MTBE zu diesem Zeitpunkt bereits Erfolge zeigten, wurden für die Festphasenextraktion sowohl ein Kartuschentyp mit Octadecyl modifiziertem Kieselgel (C18-Phase) und eine Kartusche mit Aktivkohle als Phasenmaterial untersucht. Beide Phasenmaterialien sind ebenfalls unpolar.

Die experimentellen Bedingungen zur Extraktion können in Tabelle 19 und Tabelle 20, Abschnitt 4.6, entnommen werden. Es wurde eine Vakuumkammer verwendet, um die jeweiligen Lösungsmittel durch die SPE-Kartuschen zu transferieren. Bei beiden Festphasenextraktionen wurden die Kartuschen nach dem Durchlauf der wässrigen Proben trockengesaugt, um einen möglichst trockenen MTBE-Extrakt nach der Elution zu erhalten. Das Trockensaugen birgt jedoch auch die Gefahr, dass die flüchtigen FTOH-Analyten verloren gehen. In den PP-Röhrchen, die zum Auffangen des Eluats dienten, war jedoch stets nach der Elution auch Wasser sichtbar, sodass die MTBE-Phase jeweils durch Ausfrieren von Wasser über Nacht getrocknet wurde. Die MTBE-Phase wurde dann vom Wassereis pipettiert und in ein anderes PP-Gefäß überführt. Diese Lösungen konnten dann, genauso wie die Proben aus Abschnitt 3.5.3, mittels Stickstoffstrom auf ein Volumen von 0,3 mL eingeeengt werden, was insgesamt einer 500-fachen Anreicherung entspricht. Es wurde die gleiche Kalibrierreihe wie für die Flüssig-Flüssig-Extraktion der wässrigen Lösungen des isotopenmarkierten Standards zur Quantifizierung verwendet, die von etwa 2 mg/L bis 8 mg/L FTOH Massenkonzentration reichte. Jede Extraktion wurde dreimal wiederholt, zudem wurde jeweils ein Blindwert bestimmt.

Bei den Extraktionen mittels Aktivkohlephase wurden im Chromatogramm Signale der FTOH detektiert. Die zugehörigen Flächen liegen aber deutlich unter dem kalibrierten Bereich. In der Blindprobe wurde kein Analyt detektiert.

Die Extraktionen mit der C18-Phase lieferten zum Teil Flächenwerte im Bereich der Kalibrierung. Die ermittelten Massenkonzentrationen sind in Tabelle 11 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Wiederfindungsrate für MFHET bei der C18-Phase größer ist als für MFOET, dessen Flächenwert nur einmal in den Bereich der Kalibrierung fiel. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der gleichen Probe (Tabelle 9) sind die Wiederfindungsraten bei Nutzung der C18-Phase nur etwa halb so groß. Auch konnte ein FTOH-Blindwert im Chromatogramm festgestellt werden, der jedoch so klein war, dass dessen Konzentration nicht bestimmbar war.

Tabelle 11: SPE-Extraktion der isotonenmarkierten Standards mittels C18-Phase. Nicht bestimmbare Massenkonzentrationen, die aufgrund zu kleiner Flächen im Chromatogramm nicht im Bereich der Kalibrierung liegen, sind mit n. b. bezeichnet worden.

Extrakt Nr.	MFHET			MFOET		
	1	2	3	1	2	3
β_{Lsg} angereichert [mg/L]	2,0	2,4	2,6	n.b.	n.b.	1,8
β_{theor}	4,0 mg/L			4,0 mg/L		
Mittelwert Extrakte	2,3 mg/L			1,8 mg/L		
Wiederfindung	59 %			44 %		
Standardabweichung	13 %			n.b.		

Die Festphasenextraktion ist im Vergleich zur Flüssig-Flüssig-Extraktion deutlich einfacher und schneller durchzuführen, da die mittels Stickstoffstrom einzuengenden Volumina kleiner sind und die Anreicherung des MTBE mittels Rotationsverdampfer entfällt. Wahrscheinlich besteht bei der Festphasenextraktion aber das Risiko, dass beim Trocknen der Festphase die flüchtigen FTOH entweichen können. Dies würde die geringeren Wiederfindungsraten erklären, die beobachtet wurden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Verwendetes gaschromatographisches System

Tabelle 12: Verwendetes GC-MS System

Komponente	Bezeichnung und Hersteller
GC	6890 N; Agilent Technologies, Waldbronn (Deutschland)
Detektor	Flugzeitmassenspektrometer; LECO Pegasus III, LECO Instrumente GmbH, Mönchengladbach (Deutschland)
Autosampler	7683; Agilent Technologies, Waldbronn (Deutschland)
Software	LECO ChromaTOF Version 3.22; LECO Instrumente GmbH, Mönchengladbach (Deutschland)

4.2. Verwendete Chemikalien und Verbrauchsgegenstände

Tabelle 13: Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Bezeichnung und Hersteller
MTBE	<p>für Extraktionen und Kalibrierungen: SupraSolv <i>tert</i>-Butyl methyl ether, GC-Grade; Merck, Darmstadt (Deutschland)</p> <p>für Analyse an Tag 23 der Langzeitmessung (Verunreinigung bei $m/z = 31$ im Bereich der Retentionszeit vom 10:2 FTOH): <i>tert</i>-Butyl methyl ether 99 %; Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe (Germany)</p> <p>für das Ansetzen von Lösungen: HiPerSolv CHROMANORM, LC-MS grade; VWR International GmbH, Darmstadt (Deutschland)</p>
MeOH	<p>zur Vorreinigung von Glasgeräten Methanol HPLC grade; Fisher Scientific GmbH; Schwerte (Deutschland)</p>
Reinstwasser	<p>18 MΩ Wasser, Wasseraufbereitungsanlage: GenPure 08.2207; TKA Wasseraufbereitungssysteme, Niederelbert (Deutschland).</p>

Tabelle 14: Verwendete FTOH und interne Standards

Chemikalie	Bezeichnung und Hersteller
MFHET	<p>1,2 mL Lösung in Methanol. Konzentration: 50±2.5 mg/L. Isotopenreinheit: ≥ 99 % ¹³C, ≥ 98 % D; Wellington Laboratories, Guelph (Kanada).</p> <p>Für den Gebrauch Ampulle aufgebrochen, Inhalt quantitativ in Messkolben überführt und ad 10 mL mit MeOH aufgefüllt. Diese 6 mg/L Lösung wurde im Kühlfach bei -21 °C gelagert.</p>
MFOET	<p>1,2 mL Lösung in Methanol. Konzentration: 50±2.5 mg/L. Isotopenreinheit: ≥ 99 % ¹³C, ≥ 98 % D; Wellington Laboratories, Guelph (Kanada).</p> <p>Für den Gebrauch Ampulle aufgebrochen, Inhalt quantitativ in Messkolben überführt und ad 10 mL mit MeOH aufgefüllt. Diese 6 mg/L Lösung wurde im Kühlfach bei -21 °C gelagert.</p>
6:2 FTOH	97 %; Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe (Germany)
8:2 FTOH	97 %; Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe (Germany)
10:2 FTOH	96 %; Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe (Germany)

Tabelle 15: Weitere verwendete Materialien

Material	Bezeichnung und Hersteller
GC-Vials	CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe (Deutschland)
Spritzenvorsatzfilter	Membranfilter-Einheit (RP blau), 25 mm Ø. Filtermaterial aus regenerierter Zellulose (RC), unsteril 0,2 µm; A-Z Analytik Zubehör GmbH, Langen (Deutschland)
Polyethylen für Hahnküken	PE-UHMW Natur Rundstab; Technoplast Kunststoffe, Lahnstein (Deutschland)

4.3. GC-TOF-MS Konfiguration

Tabelle 16: GC Einstellungen bei Analysen nicht derivatisierter FTOH aus MTBE

Parameter	Konfiguration
1. Säule	30 m ZB-5MSi (ID: 0,25 mm, FD: 0,25 µm, 5 % Phenyl-, 95 % Dimethylpolysiloxan); Phenomenex, Aschaffenburg (Deutschland)
2. Säule	1 m ZB-50 (ID: 0,1 mm, FD: 0,1 µm, 50 % Phenyl-, 50 % Dimethylpolysiloxan); Phenomenex, Aschaffenburg (Deutschland)
Injektor Split	Splitless
Injektionsvolumen	4 µL
Front Inlet Temperatur	300 °C
Temperaturprogramm	
1. Ofen	60 °C (0,2 min konstant) 5 °C/min bis 250 °C (5 min konstant)
2. Ofen	70 °C (0,2 min konstant) 5 °C/min bis 260 °C (5 min konstant)
Trärgas	Helium
Trärgasfluss	1,4 mL/min
Modulation	keine
Transferlinietemperatur	300 °C

Tabelle 17: MS Einstellungen

Parameter	Konfiguration
Messmodus	EI, 70 eV
Massenbereich	30 – 600 m/z
Ionenquellentemperatur	200 °C
Detektorspannung (MCP)	1600 V
Aufnahmerate	25 Spektren/s
Solvent Delay	300 s

4.4. Kalibrierstandards

Alle Glasgeräte zum Ansetzen der Standards wurden je dreimal mit Reinstwasser, Methanol und MTBE (in dieser Reihenfolge) vor Erstbenutzung vorgespült. Bei nochmaliger Benutzung eines Glasgerätes wurde dieses erneut mindestens dreimal mit MTBE gespült.

Eingesetzte Vollpipetten (VP) nebst Fehler: 5 mL ($\pm 0,015$ mL)

2 mL ($\pm 0,010$ mL)

1 mL ($\pm 0,007$ mL)

Eingesetzte Messkolben (MK) nebst Fehler: 50 mL ($\pm 0,06$ mL)

10 mL ($\pm 0,025$ mL), wenn
nicht anders angegeben

Tabelle 18: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach Kalibriergeradenmethode der m/z Verhältnisse 49, 69, 95 und 131

		[mg/L]
49 m/z	6:2 FTOH	
	NG	0,0657
	EG	0,131
	BG	0,243
	8:2 FTOH	
	NG	0,1950
	EG	0,390
	BG	0,697
	10:2 FTOH	
	NG	0,3832
	EG	0,766
	BG	1,70
69 m/z	6:2 FTOH	
	NG	0,0543
	EG	0,108
	BG	0,211
	8:2 FTOH	
	NG	0,1120
	EG	0,224
	BG	0,398
	10:2 FTOH	
	NG	0,1050
	EG	0,211
	BG	0,380

		[mg/L]
95 m/z	6:2 FTOH	
	NG	0,0526
	EG	0,105
	BG	0,195
	8:2 FTOH	
	NG	0,1245
	EG	0,249
	BG	0,44
	10:2 FTOH	
	NG	0,1108
	EG	0,222
	BG	0,394
131 m/z	6:2 FTOH	
	NG	0,1016
	EG	0,203
	BG	0,366
	8:2 FTOH	
	NG	0,186
	EG	0,372
	BG	0,661
	10:2 FTOH	
	NG	0,312
	EG	0,624
	BG	1,22

4.5. Extraktion

Ein Glasgefäß zur Probenbeinhaltung wurde zu drei Vierteln mit Wasser aufgefüllt und die methanolischen FTOH-Lösungen wurden mit einer Einkanalpipette in das Probengefäß überführt. Danach erfolgte das Auffüllen der Gefäße mit Wasser auf das Endvolumen und Homogenisierung der wässrigen Lösung.

Die Extraktion erfolgte, indem 150 mL des Wassers unter Zuhilfenahme eines

Glastrichters in einen 500 mL Scheidetrichter überführt und mit 50 mL MTBE durch mindestens einminütiges Schütteln extrahiert wurden. Die wässrige Phase wurde in ein Becherglas und die organische Phase zur Volumenbestimmung in einen Messzylinder abgelassen, bevor diese nach Reinigung des Messzylinders mit MTBE in PP-Gefäßen gesammelt wurde. Die wässrige Phase konnte wieder in den Scheidetrichter überführt werden und mit 50 mL MTBE, welche zugleich zum Waschen des Becherglases sowie des verwendeten Trichters genutzt wurden, überschichtet. Die Extraktion wurde so noch zweimal wiederholt.

Das Wasser der organischen Phasen wurde in den PP-Gefäßen über Nacht ausgefroren. Die organischen Phasen konnten dann rasch vom Wassereis abgegossen oder abpipettiert werden und in einem 250 mL Rundkolben gesammelt werden. Die organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer bei etwa 400 mbar und 40 °C Badtemperatur innerhalb von ca. 10 Minuten auf 2-5 mL eingeeengt und in ein 15 mL PP-Röhrchen unter Nutzung eines Glasfilters übergegossen. Der Rundkolben wurde noch mindestens zwei weitere Male mit kleinen Volumina MTBE ausgespült, welche ebenfalls dem PP-Röhrchen zugeführt wurden. Die PP-Röhrchen beinhalteten danach ein MTBE-Volumen von etwa 12-14 mL. Unter einem leichten Stickstoffstrom wurden die Extrakte über einen Zeitraum von 90 bis 105 Minuten auf das Endvolumen angereichert. Danach erfolgte die Messung in GC-Vials mit einem 110 µL fassenden Inlet. Es wurden 100 µL der angereicherten Lösung mit einer Einkanalpipette in die Inlets überführt.

Alle anderen benutzten Geräte bestanden aus Glas und wurden vor dem erstmaligen Gebrauch je dreimal mit Wasser, Methanol und MTBE (in dieser Reihenfolge) gründlich gewaschen. Bei Wiederverwendung eines der Glasgeräte wurde dieses mindestens drei weitere Male mit MTBE nachgewaschen.

4.6. Festphasenextraktion

Tabelle 19: Festphasenextraktion mit C18 Phase

Kartuschen- bezeichnung	Chromabond C18 (Octadecyl-modifiziertes Kieselgel), 6 mL/1000 mg. Macherey-Nagel; Düren (Deutschland).	
Arbeitsschritt	Bedingungen	Flußgeschwindigkeit
Konditionierung	4 mL MTBE, dann 12 mL Reinstwasser	ca. 8 mL/min
Probenaufgabe	150 mL wässriger Probe	ca. 3 mL/min
Waschen	10 mL Reinstwasser	ca. 3 mL/min
Trocknen	etwa 20 Sekunden trockensaugen der Festphase	
Elution	4 mL MTBE	ca. 4 mL/min

Tabelle 20: Festphasenextraktion mit Aktivkohlephase

Kartuschen- bezeichnung	Resprep CarboPrep SPE Cartridge (nichtporöser, graphitisierter Kohlenstoff), 6 mL/500 mg. Restek; Bellefonte (USA).	
Arbeitsschritt	Bedingungen	Flußgeschwindigkeit
Konditionierung	6 mL Methanol, dann 6 mL Reinstwasser	ca. 10 mL/min
Probenaufgabe	150 mL wässriger Probe	ca. 2-4 mL/min
Waschen	6 mL Reinstwasser	ca. 5 mL/min
Trocknen	Eine Minute trockensaugen der Festphase	
Elution	6 mL MTBE	ca. 2 mL/min

4.7. Fehlerangaben und Fehlerrechnung

Alle angegebenen Fehler resultieren aus Fehlerfortpflanzung der Einzelfehler von volumetrischen Gefäßen oder anderen bekannten Fehlern. Es wurde dabei für die angegebene fehlerbehaftete Größe G das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet, mit dem der Gesamtfehler ΔG nach der folgenden Gleichung:

$$\Delta G = \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z} \cdot \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (1)$$

Aus den Fehlern Δx , Δx , Δx , ... der einzelnen am Gesamtfehler beteiligten Größen x, y, z , ... unter partieller Ableitung der Funktion $G(x, y, z, \dots)$ berechnet wird. [53]

Bei Lösungen, die in nicht volumetrisch geeichten Gefäßen angesetzt oder aufkonzentriert wurden, wurde keine Fehlerrechnung durchgeführt. Die Angabe nur des Ergebnisses der Fehlerfortpflanzung der Größen mit bekanntem Fehler wäre in diesem Fall nicht aussagekräftig, da der real zu erwartende Fehler gerade durch die Nutzung nicht volumetrischer, oft weniger genauer Gefäße oder Gerätschaften, in der Regel größer ausfallen wird.

4.8. Ergänzende Abbildungen

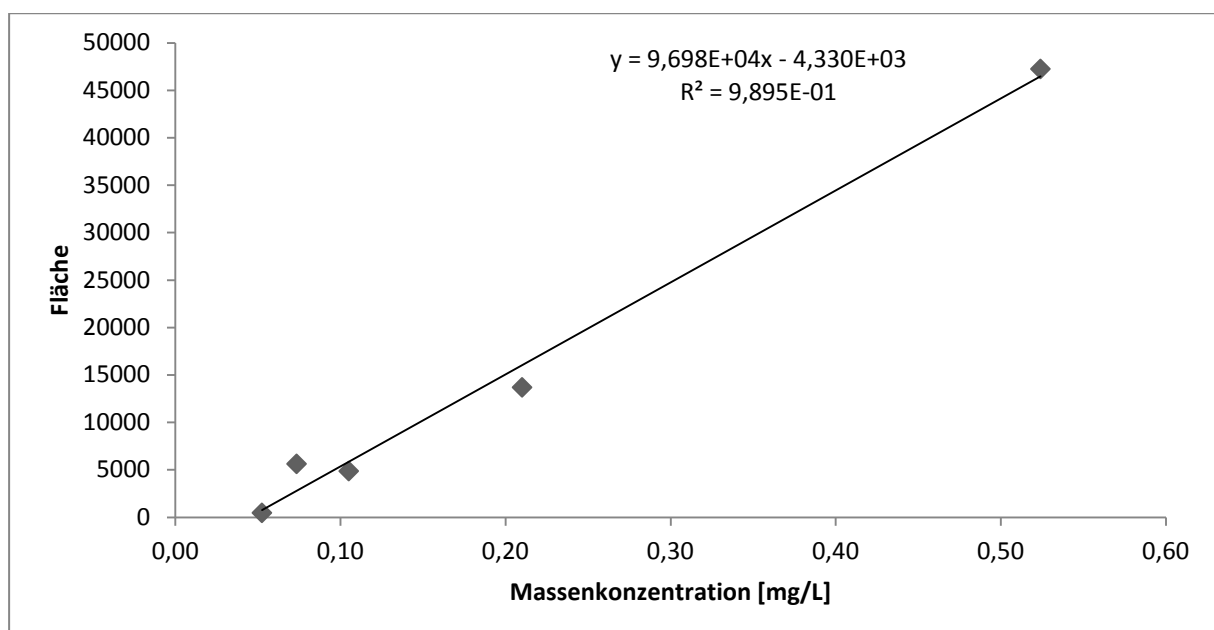


Abbildung 17: Kalibriergerade für NG, 6:2 FTOH, 49 m/z

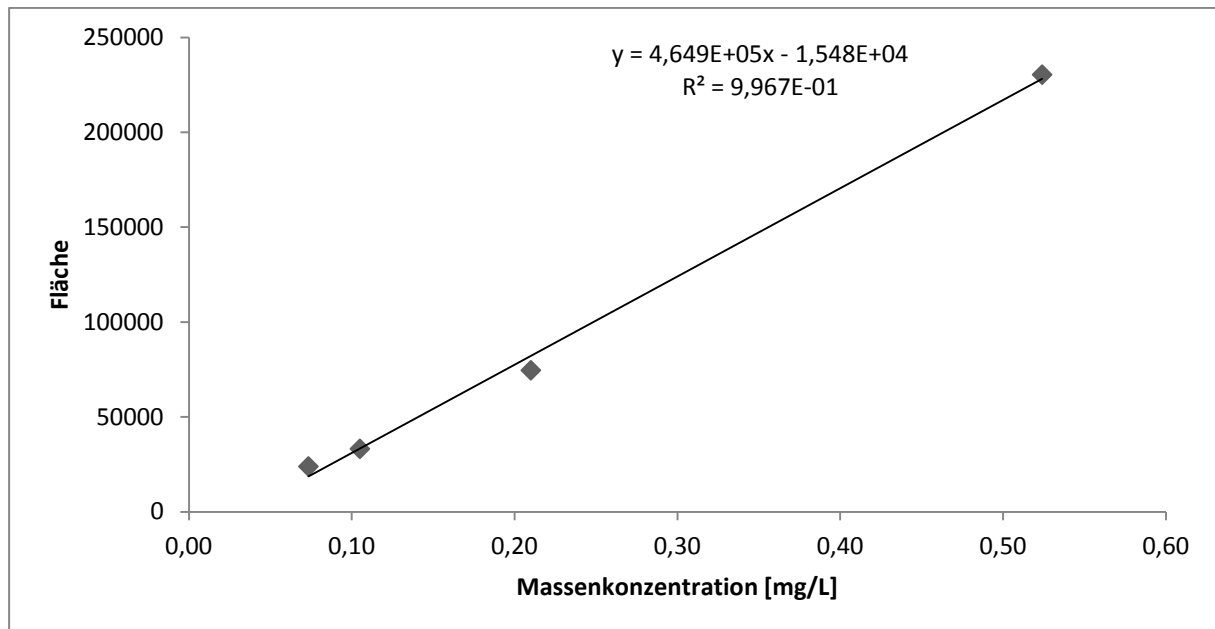


Abbildung 18: Kalibriergerade für NG, 6:2 FTOH, 69 m/z

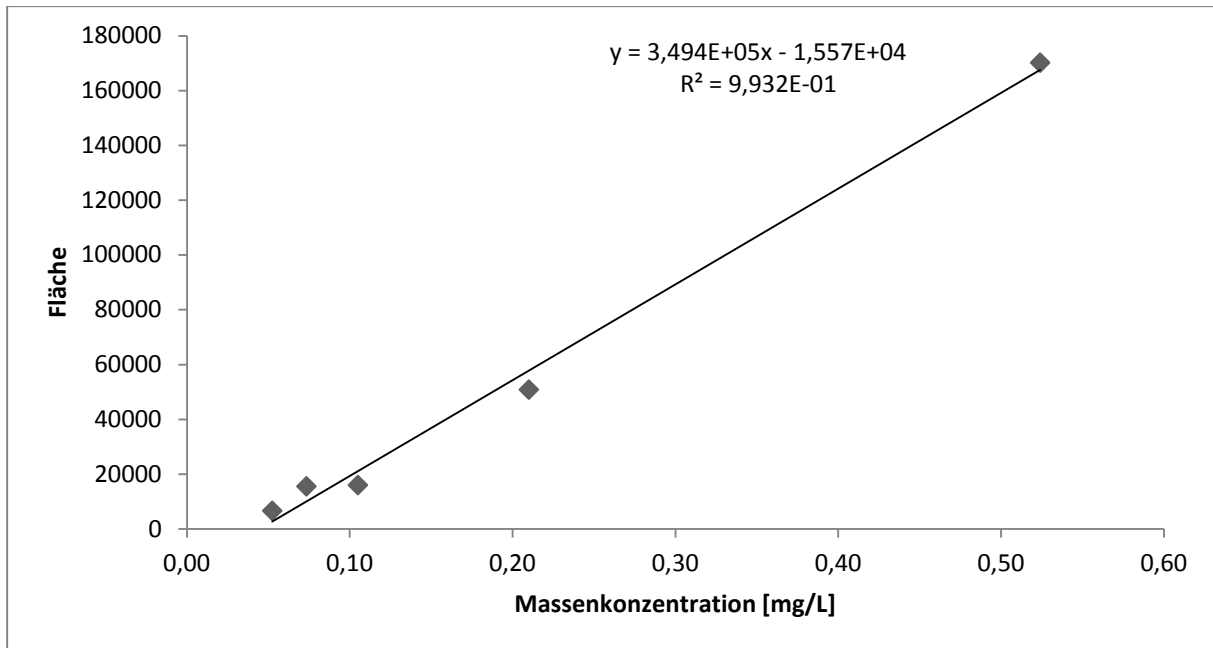


Abbildung 19: Kalibriergerade für NG, 6:2 FTOH, 95 m/z

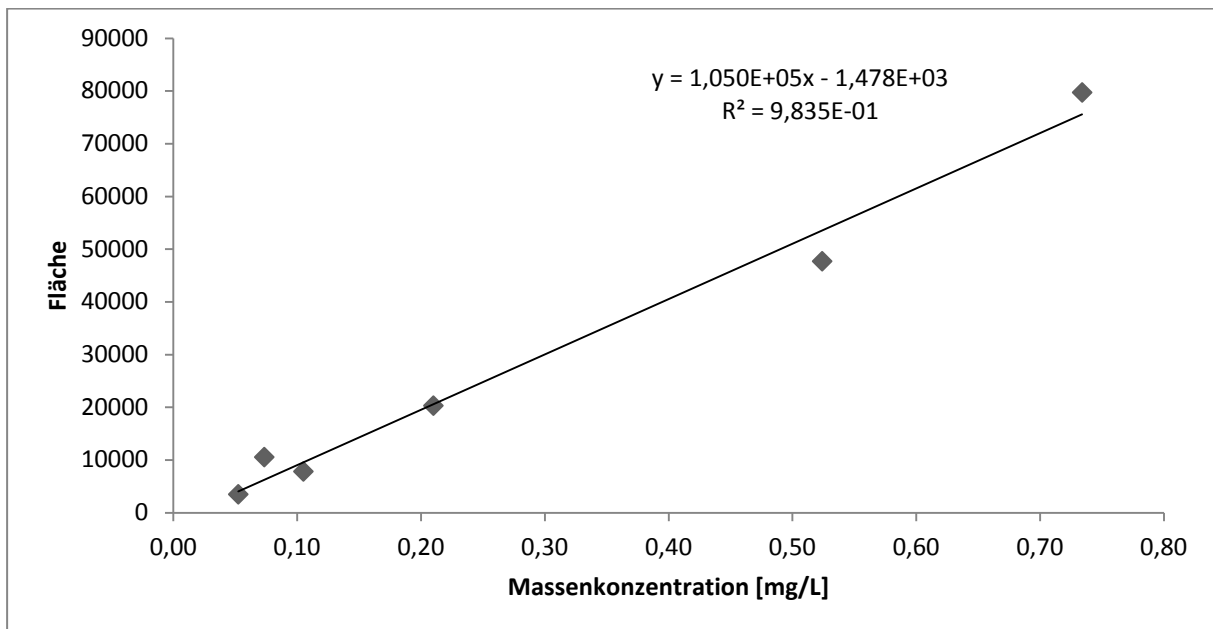


Abbildung 20: Kalibriergerade für NG, 6:2 FTOH, 131 m/z

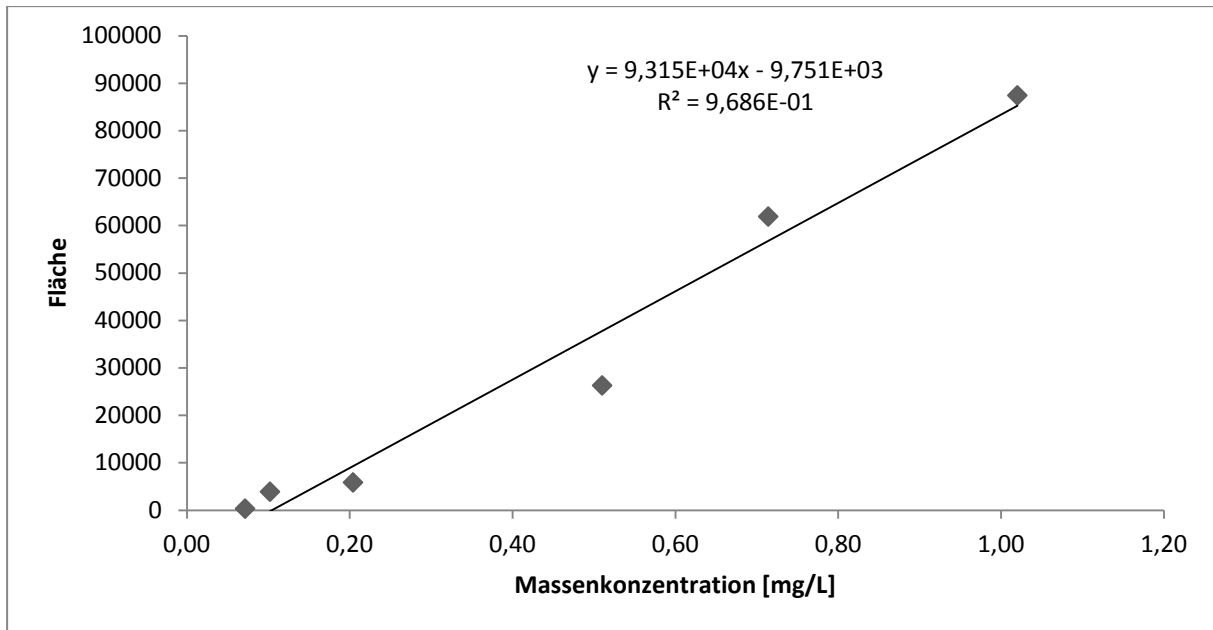


Abbildung 21: Kalibriergerade für NG, 8:2 FTOH, 49 m/z

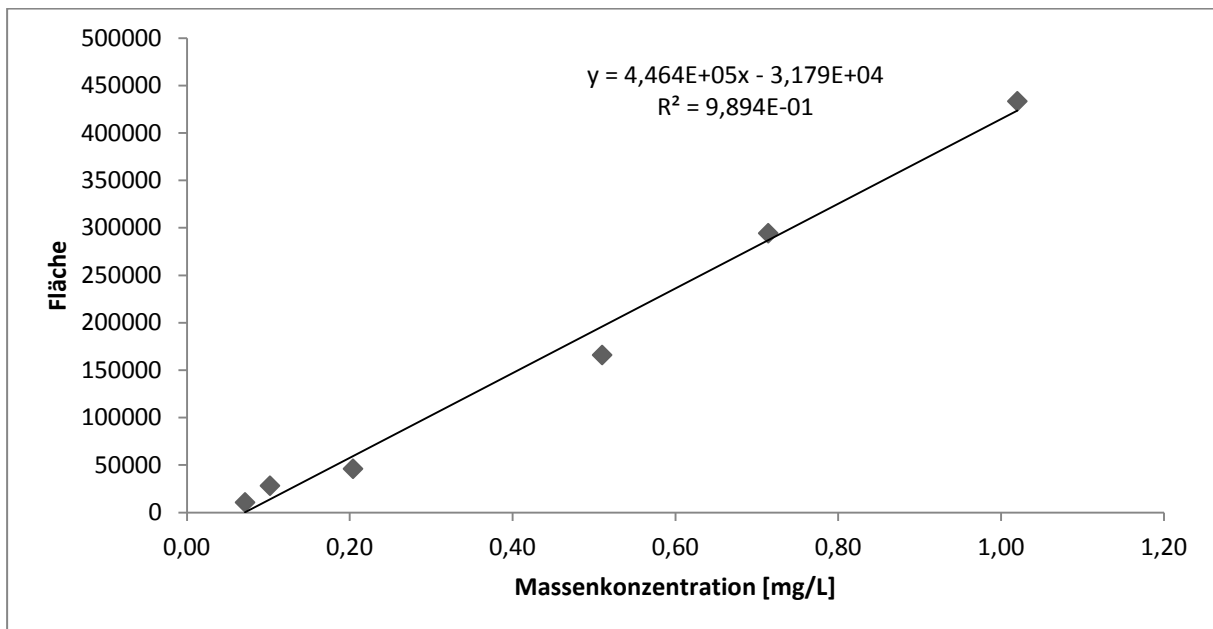


Abbildung 22: Kalibriergerade für NG, 8:2 FTOH, 69 m/z

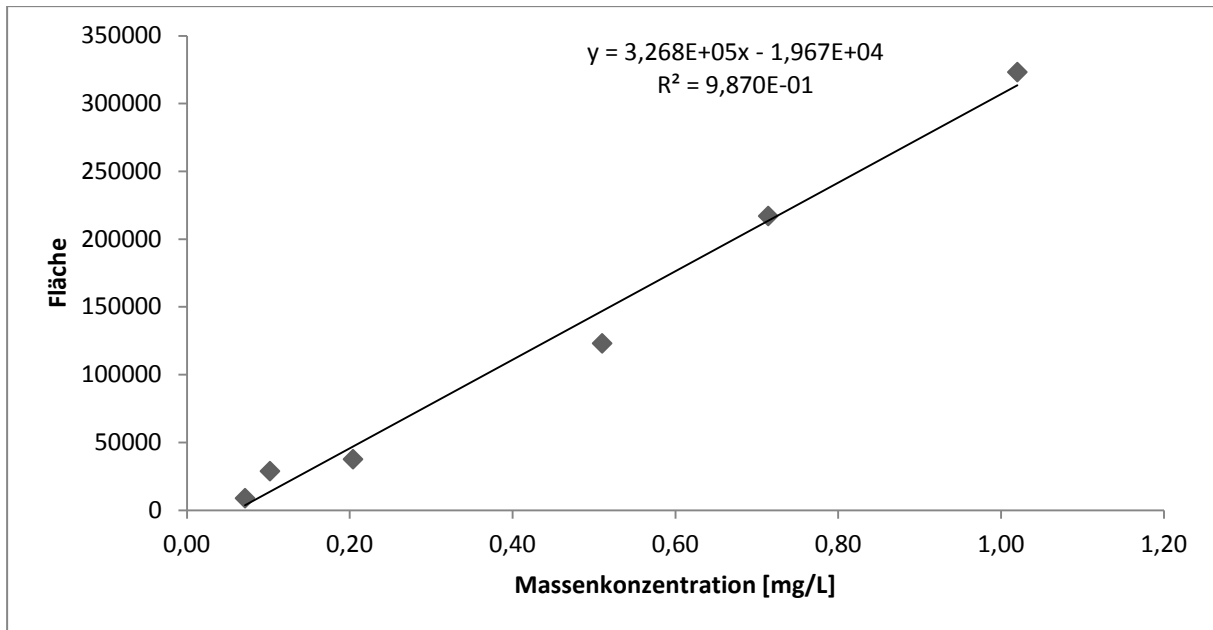


Abbildung 23: Kalibriergerade für NG, 8:2 FTOH, 95 m/z

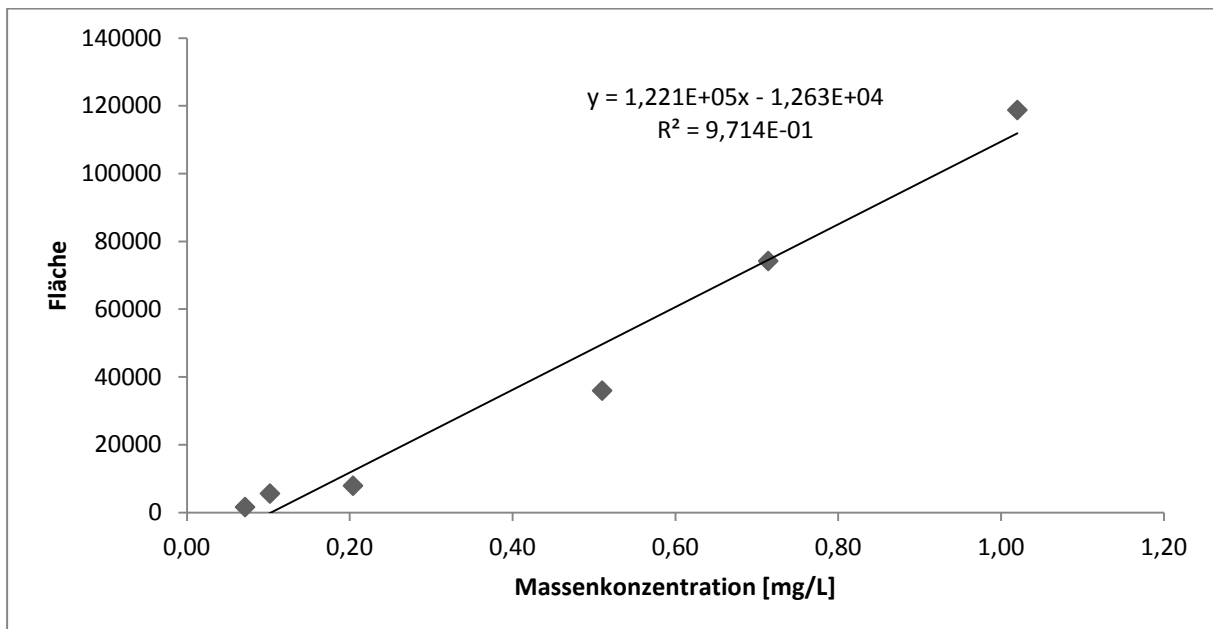


Abbildung 24: Kalibriergerade für NG, 8:2 FTOH, 131 m/z

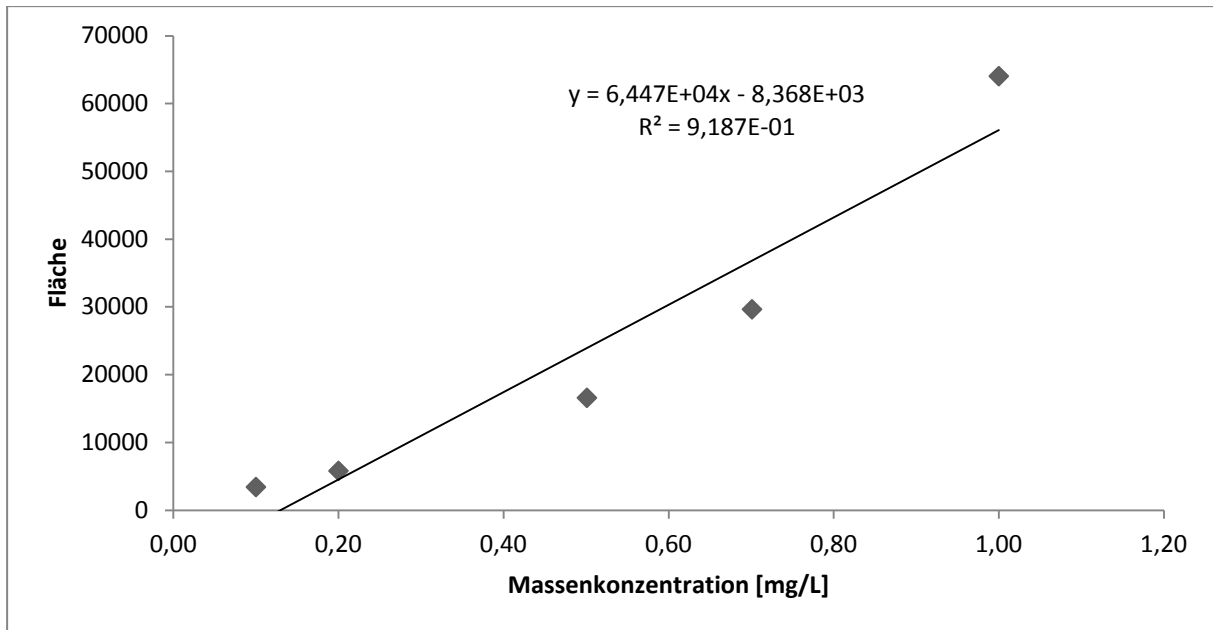


Abbildung 25: Kalibriergerade für NG, 10:2 FTOH, 49 m/z

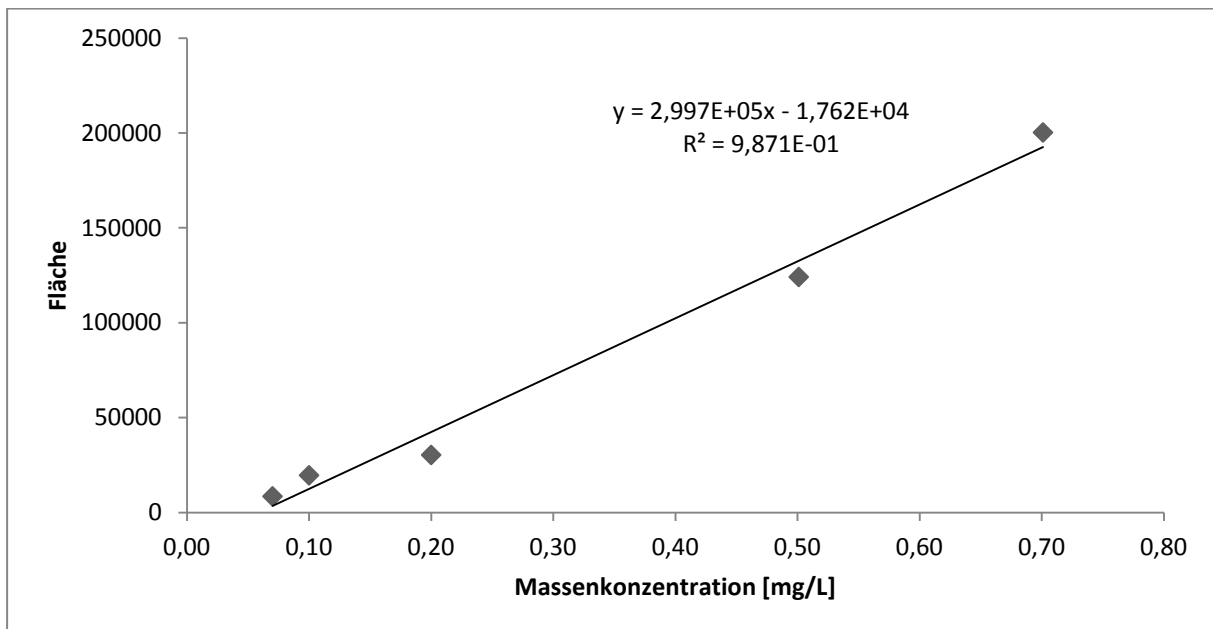


Abbildung 26: Kalibriergerade für NG, 10:2 FTOH, 69 m/z

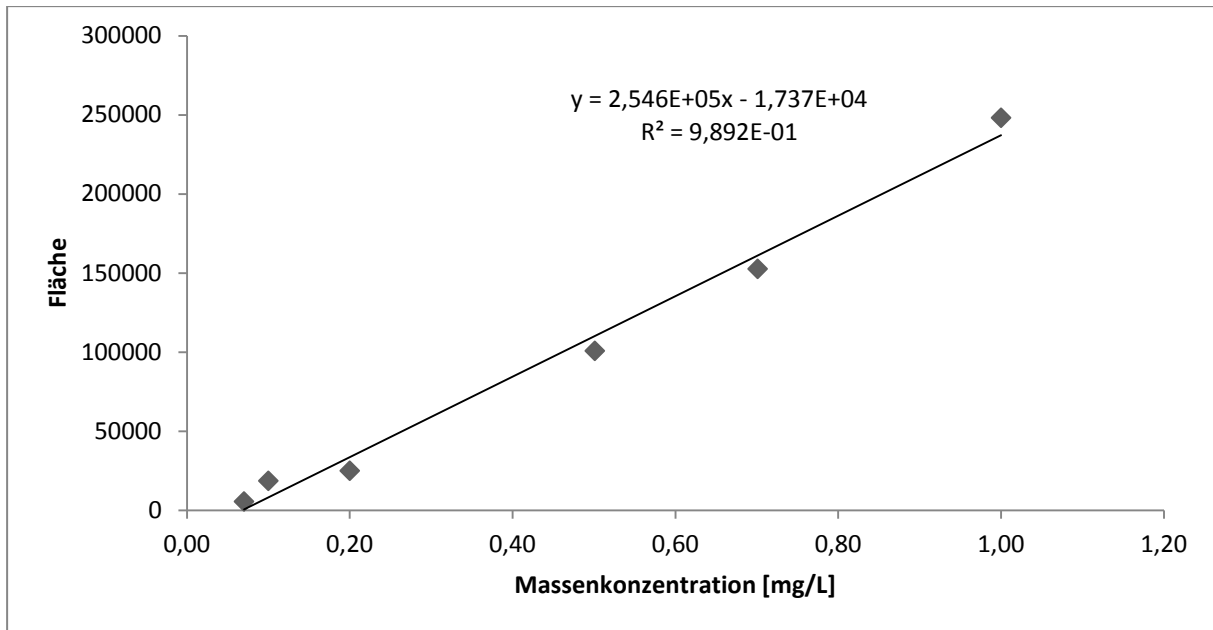


Abbildung 27: Kalibriergerade für NG, 10:2 FTOH, 95 m/z

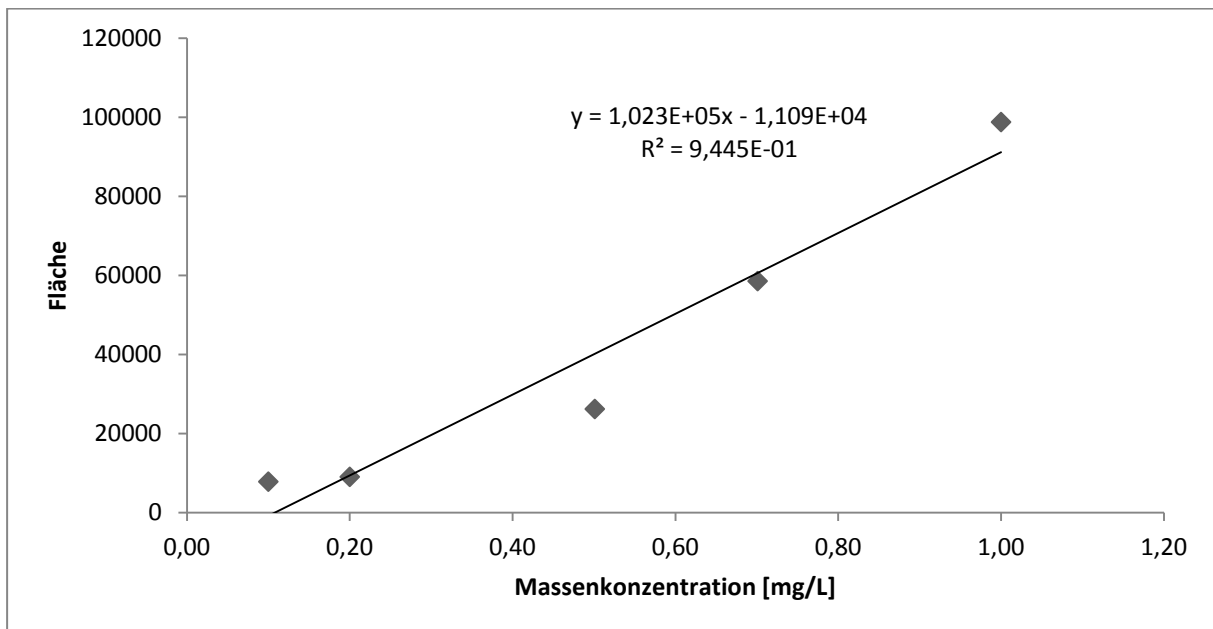


Abbildung 28: Kalibriergerade für NG, 10:2 FTOH, 131 m/z

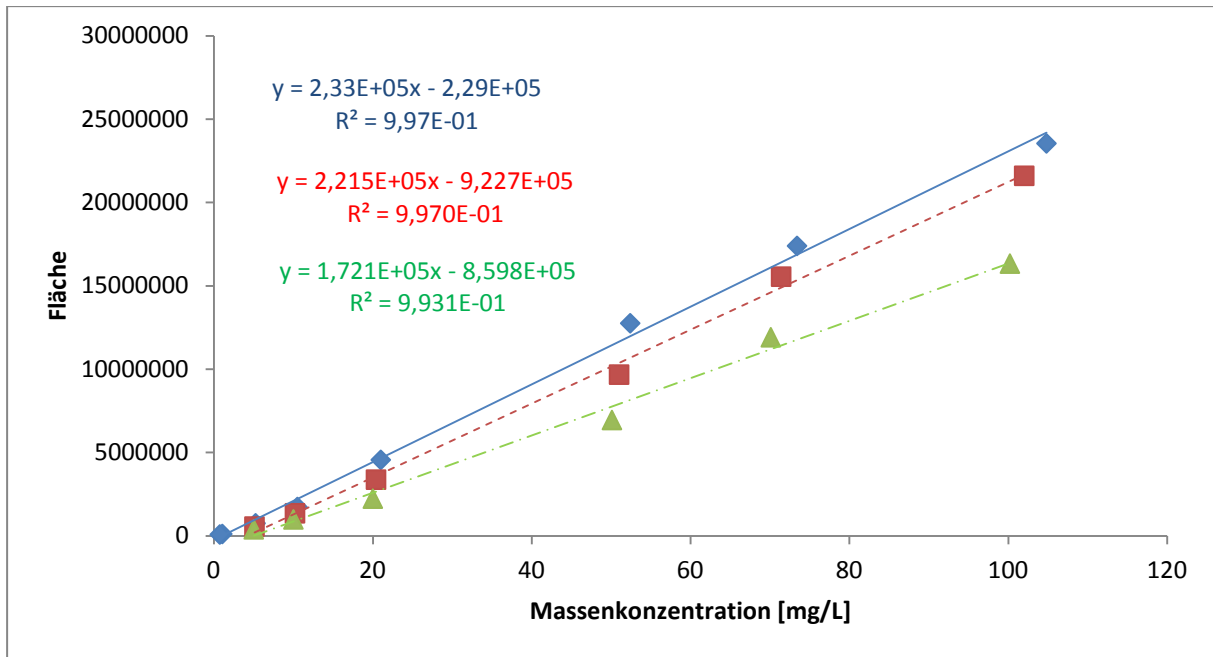


Abbildung 29: Kalibrierung über den Arbeitsbereich, 49 m/z
Blau: 6:2 FTOH, Rot: 8:2 FTOH, Grün: 10:2 FTOH

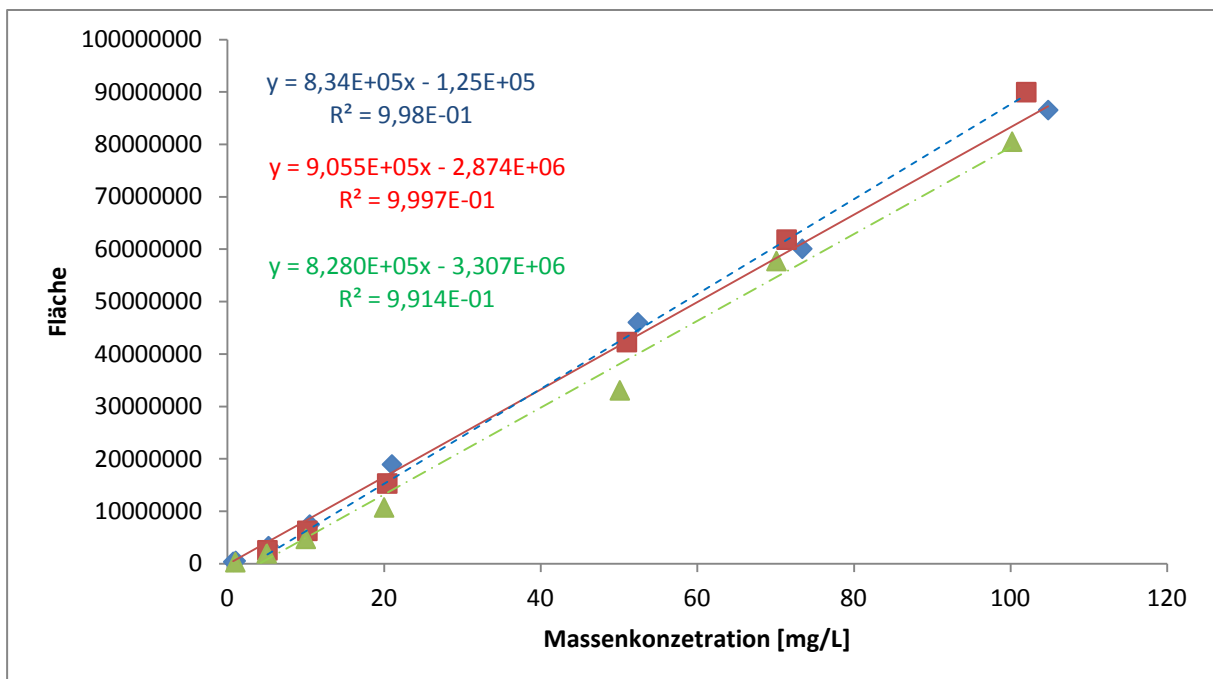


Abbildung 30: Kalibrierung über den Arbeitsbereich, 69 m/z. Blau: 6:2 FTOH, Rot: 8:2 FTOH, Grün: 10:2 FTOH

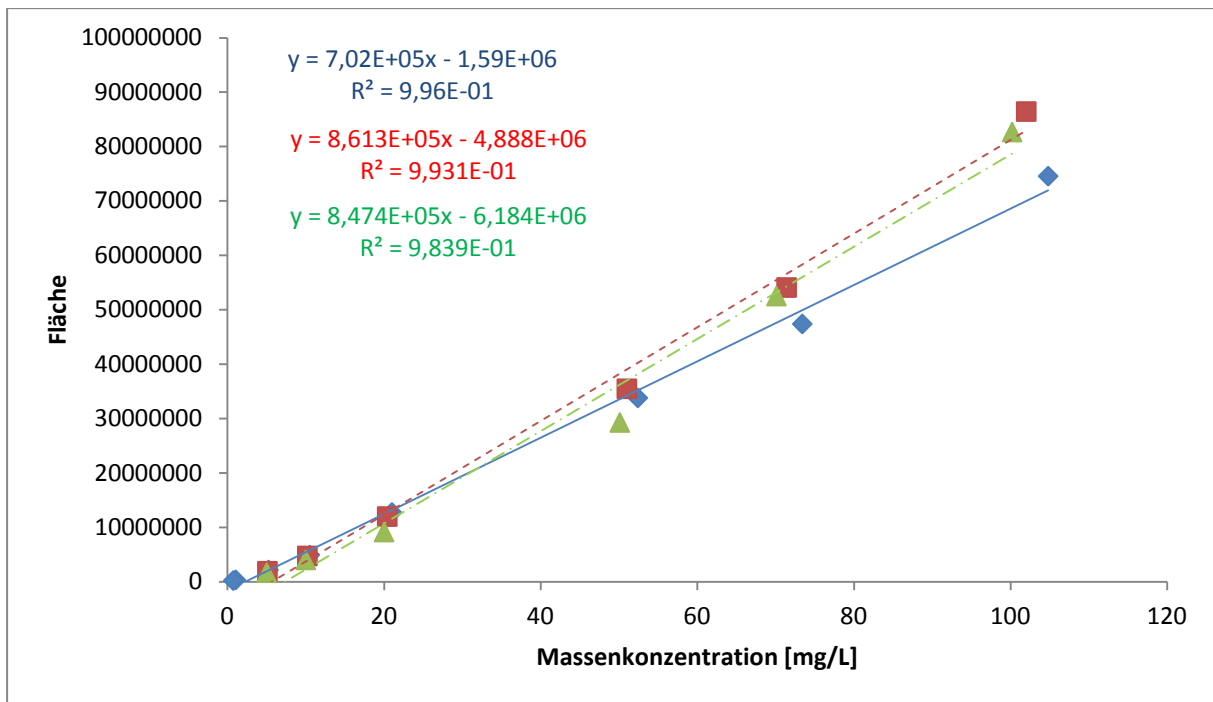


Abbildung 31: Kalibrierung über den Arbeitsbereich, 95 m/z. Blau: 6:2 FTOH, Rot: 8:2 FTOH, Grün: 10:2 FTOH

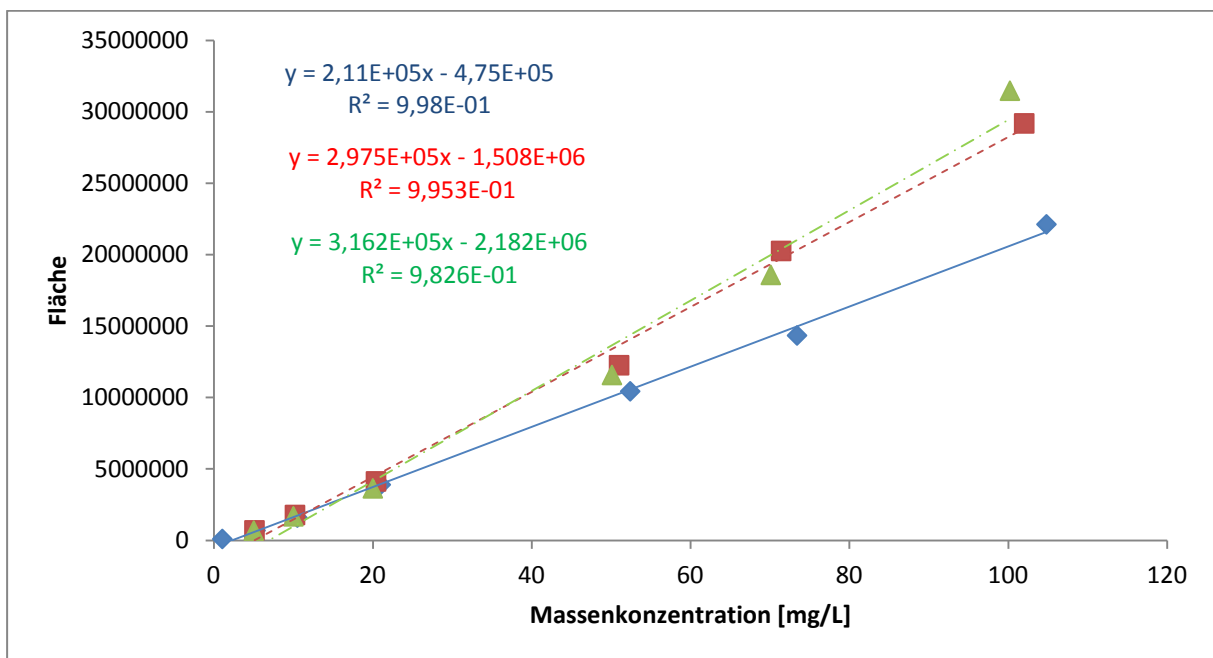


Abbildung 32: Kalibrierung über den Arbeitsbereich, 131 m/z. Blau: 6:2 FTOH, Rot: 8:2 FTOH, Grün: 10:2 FTOH



Abbildung 33: PE-Küken des für die Extraktion eingesetzten Scheidetrichters

5. Abkürzungsverzeichnis

BG	Bestimmungsgrenze
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
cps	Counts pro Sekunde
ECF	Elektrochemische Fluorierung
EG	Erfassungsgrenze
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
F	Anreicherungsfaktor
FD	Filmdicke
FTOH	Fluortelomeralkohole
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HS	Headspace
ID	Innendurchmesser
LC	Flüssigchromatographie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MeOH	Methanol
MFHET	2-Perfluorohexyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]-ethanol
MFOET	2-Perfluorooctyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]-ethanol
MSTFA	N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NG	Nachweisgrenze

PE	Polyethylen
PFAS	perfluorierte Alkylsulfonate
PFCA	perfluorierte Alkylcarboxylate
PFHxA	Perfluorhexancarboxylat
PFOA	Perfluoroctancarboxylat
PFOCF	Perfluorooctylcarbonylfluorid
PFOS	Perfluorooctansulfonat
PFOSF	Perfluorsulfonylfluorid
PFT	perfluorierte Tenside
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluoroethylen
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RT	Retentionszeit
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
SPE	Festphasenextraktion
Stabw.	Standardabweichung
TOF	Time-of-Flight

6. Literaturverzeichnis

- [1] R. Gritzky, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1969** 71 (11), 971.
- [2] 3M Company, *Fluorochemical Use, Distribution and Release Overview* **1999**.
- [3] J.W. Martin, M.M. Smithwick, B.M. Braune, P.F. Hoekstra, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* **2004** 38 (2), 373.
- [4] D. Skutlarek, M. Exner, H. Färber, *Env Sci Poll Res Int* **2006** 13 (5), 299. DOI: 10.1065/espr2006.07.326.
- [5] *Bundesgesundheitsbl.* **2009** 52 (8), 878. DOI: 10.1007/s00103-009-0899-0.
- [6] D.A. Ellis, J.W. Martin, A.O. de Silva, S.A. Mabury, M.D. Hurley, M.P. Sulbaek Andersen, T.J. Wallington, *Environ. Sci. Technol.* **2004** 38 (12), 3316.
- [7] H. Thomas, E. Heine, H. Keul, A. Boeker, A. Pich, *Textilveredlung* **2012** 47 (7/8), 6.
- [8] T.P. Knepper, presented at *Hochschule Fresenius, Idstein* **2012**.
- [9] M. Santen, U. Kallee, *Chemie für jedes Wetter: Greenpeace untersucht Outdoor-Kleidung auf perfluorierte Schadstoffe* **2012**.
- [10] M.A. Mahmoud, A. Kärrman, S. Oono, K.H. Harada, A. Koizumi, *Chemosphere* **2009** 74 (3), 467. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.029.
- [11] B. Szostek, K.B. Prickett, R.C. Buck, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006** 20 (19), 2837. DOI: 10.1002/rcm.2667.
- [12] P. Schlenger, *Kalibrierung und Extraktion der Fluortelomeralkohole 6:2 und 8:2-FTOH* **2012**. (unveröffentlichte Arbeit der BUW)
- [13] in *Römpp Online, Version 3.29, Georg Thieme Verlag, Stuttgart* (Ed: Thieme Chemistry) **14.02.2013**.
- [14] M. Fricke, U. Lahl, *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* **2005** 17, 36.
- [15] J. Wang, C.K. Ober, *Liquid Crystals* **1999** 26 (5), 637.
- [16*] Y. Wu, V.W.-C. Chang, *J. Chem. Eng. Data* **2011** 56 (8), 3442. DOI: 10.1021/je200466w.
- [17] A.G. Paul, K.C. Jones, A.J. Sweetman, *Environ. Sci. Technol.* **2009** 43 (2), 386. DOI: 10.1021/es802216n.
- [18] A. Pistocchi, R. Loos, *Environ. Sci. Technol.* **2009** 43 (24), 9237. DOI: 10.1021/es901246d.
- [19] Z. Wang, M. MacLeod, I.T. Cousins, M. Scheringer, K. Hungerbühler, *Environ. Chem.* **2011** 8, 389. DOI: 10.1071/EN10143.

- [20] M.A. Kaiser, D.P. Cobranchi, C.-P. Chai Kao, P.J. Krusic, A.A. Marchione, R.C. Buck, *J. Chem. Eng. Data* **2004** 49 (4), 912. DOI: 10.1021/je034222z.
- [21] Y.D. Lei, F. Wania, D. Mathers, S.A. Mabury, *J. Chem. Eng. Data* **2004** 49 (4), 1013. DOI: 10.1021/je049949h.
- [22] N.L. Stock, D.A. Ellis, L. Deleebeeck, D.C.G. Muir, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* **2004** 38 (6), 1693. DOI: 10.1021/es034773+.
- [23] P.J. Krusic, A.A. Marchione, F. Davidson, M.A. Kaiser, C.-P.C. Kao, R.E. Richardson, M. Botelho, R.L. Waterland, R.C. Buck, *J. Phys. Chem. A* **2005** 109 (28), 6232. DOI: 10.1021/jp0502961.
- [24] J. Liu, L.S. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2007** 41 (15), 5357. DOI: 10.1021/es070228n.
- [25] J. Liu, L.S. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2005** 39 (19), 7535. DOI: 10.1021/es051125c.
- [26*] J.H. Simons *US2519983*, **1948**.
- [27*] F. Oliaei, D. Kriens, R. Weber, A. Watson, *Environ Sci Pollut Res* **2012**. DOI: 10.1007/s11356-012-1275-4.
- [28] M.J.A. Dinglasan-Panlilio, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* **2006** 40 (5), 1447. DOI: 10.1021/es051619+.
- [29*] G. Giuntoli, L. Rosi, M. Frediani, B. Sacchi, P. Frediani, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012** 125 (4), 3125.
- [30*] B.A. Butruk, P.A. Ziętek, T. Ciach, *Cent. Eur. J. Chem.* **2011** 9 (6), 1039.
- [31] R.I. Day *US3283012*, **1962**.
- [32] T.S. Bingmann, R.C. Buck, S.H. Korzeniowski, J.C. Stadler **2002**.
- [33] H. Fromme, O. Midasch, D. Twardella, J. Angerer, S. Boehmer, B. Liebl, *Int Arch Occup Environ Health* **2007** 80 (4), 313.
- [34] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, *Toxicological Sciences* **2007** 99 (2), 366.
- [35] U. Pabel, D. Wölfle, M. Lahrssen-Wiederholt, A. Lampen, *J. Verbr. Lebensm.* **2008** 3 (3), 252.
- [36] W.J. Fasano, *Toxicological Sciences* **2006** 91 (2), 341.
- [37] D.F. Hagen, J. Belisle, J.D. Johnson, P. Venkateswarlu, *Analytical Biochemistry* **1981** 118 (2), 336.
- [38] N. Wang, B. Szostek, R.C. Buck, P.W. Folsom, L.M. Sulecki, V. Capka, W.R. Berti, J.T. Gannon, *Environ. Sci. Technol.* **2005** 39 (19), 7516.

- [39] V. Langer, A. Dreyer, R. Ebinghaus, *Environ. Sci. Technol.* **2010** 44 (21), 8075.
- [40] O. Schmitz, Vorlesung Instrumentelle Analyse, Wuppertal **WS 2011/2012**.
- [41] H. Hamid, M.A. Ali, *Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates*, Chemical industries, Vol.101, Taylor & Francis **2004**.
- [42] S. Banerjee, *Environ. Sci. Technol.* **1984** 18 (8), 587. DOI: 10.1021/es00126a004.
- [43] N. Suzuki, K. Akiba, T. Kanno, *Analytica Chimica Acta* **1968** 43, 311. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)89221-1.
- [44] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, *Journal of AOAC International* **2003** 86 (2), 412.
- [45] M. Napoli, A. Scipioni, L. Conte, E. Legnaro, L. Krotz, *ChemInform* **1994** 25 (29), no. DOI: 10.1002/chin.199429090.
- [46] F.W. Küster, A. Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, 106th ed., de Gruyter, Berlin **2008**.
- [47] DIN, *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (32645:2008-11)*, Beuth, Berlin **2008**.
- [48] E. Sinclair, S.K. Kim, H.B. Akinleye, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.* **2007** 41 (4), 1180. DOI: 10.1021/es062377w.
- [49] H. Yoo, J.W. Washington, T.M. Jenkins, J.J. Ellington, *Environ. Sci. Technol.* **2011** 45 (19), 7985. DOI: 10.1021/es102972m.
- [50] W.B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2008** 85 (11), 1481. DOI: 10.1021/ed085p1481.
- [51] in *Römpp Online, Version 3.29*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (Ed: Thieme Chemistry) **14.02.2013**.
- [52] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie: Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [53] M. Ait Tahar, J. Stollenwerk, Microsoft Word - fehlerrechnung.DOC 2005, <http://www.physik.fh-koeln.de/physik/fehler/fehlerrechnung.pdf>, Zugriff am **13. Februar 2013**.

* gekennzeichnete Literaturstellen sind nicht explizit im Text angegeben.