

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Ziel der Arbeit	3
1.3	Stand der Technik	4
1.3.1	Flüssig-flüssig-Extraktion	4
1.3.2	Festphasenextraktion	5
1.3.3	Festphasenmikroextraktion.....	6
2	Stoffauswahl	8
3	Ergebnisse und Diskussion	11
3.1	Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 1 mittels SPME	11
3.1.1	Flüssigkeitschromatographische Untersuchungen.....	12
3.1.1.1	Optimierung der chromatographischen Bedingungen	12
3.1.1.2	Variation der Bedingungen für die SPME	14
3.1.1.3	Untersuchungsparameter vor und nach der Optimierung	24
3.1.1.4	Statistische Parameter.....	25
3.1.1.5	Weitere Untersuchungen.....	28
3.1.2	Gaschromatographische Untersuchungen	32
3.1.2.1	Optimierung der chromatographischen Bedingungen	33
3.1.2.2	Bestimmung der Parameter für die SPME.....	38
3.1.2.3	Statistische Parameter.....	39
3.2	Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 2 mittels SPME	46
3.2.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen.....	46
3.2.2	Statistische Parameter.....	48
3.3	Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 3 mittels SPME	56
3.3.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen.....	56
3.3.2	Optimierung der Bedingungen für die SPME	57
3.3.2.1	Ermittlung des geeigneten Fasertyps	57
3.3.2.2	Einfluß der Anreicherungstemperatur.....	58
3.3.2.3	Einfluß der zugegebenen Kochsalzmenge	59
3.3.3	Statistische Parameter.....	60
3.4	Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 4 mittels SPME	62
3.4.1	Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon	62
3.4.1.1	Derivatisierung mit Diazomethan	64
3.4.1.2	Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid.....	67

3.4.2	Halogenalkancarbonsäuren.....	70
3.4.2.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen	71
3.4.2.2	Optimierung der Bedingungen für die SPME.....	71
3.4.2.3	Statistische Parameter.....	71
3.4.3	Weitere Verbindungen der Gruppe 4.....	73
3.4.3.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen	73
3.4.3.2	Optimierung der Bedingungen für die SPME.....	74
3.4.3.3	Statistische Parameter.....	76
3.4.4	Polare Arzneimittelrückstände.....	78
3.5	Ergebnisse der Untersuchungen zur Bestimmung von Substanzen aus Gruppe 5 mittels SPME.....	82
3.5.1	Amitrol	82
3.5.1.1	Acetylierung mit Essigsäureanhydrid	83
3.5.1.2	Derivatisierung mit Chlorameisensäuretrichlorethylester.....	84
3.5.1.3	Derivatisierung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol	84
3.5.2	Glyphosat und AMPA	85
3.5.2.1	Derivatisierung mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat.....	85
3.5.2.2	Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid	87
3.5.3	Dimethoat	88
3.6	Untersuchung von Wässern mit stärkerer Matrixbelastung	89
4	Zusammenfassung.....	95
5	Fazit	102
6	Öffentlichkeitsarbeit	104
7	Anhang	106
7.1	Experimenteller Teil.....	106
7.1.1	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 1	106
7.1.1.1	Analysenverfahren mittels manueller SPME und HPLC.....	106
7.1.1.2	Analysenverfahren mittels automatisierter SPME und GC.....	106
7.1.2	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 2	107
7.1.2.1	Analysenverfahren mittels manueller SPME und GC	107
7.1.2.2	Analysenverfahren mittels automatisierter SPME und GC.....	107
7.1.3	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 3	108
7.1.4	Untersuchungsverfahren zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 4	108
7.1.4.1	Analysenverfahren für Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon mittels manueller SPME und GC	108
7.1.4.2	Analysenverfahren für Halogenalkancarbonsäuren mittels manueller SPME und GC	109
7.1.4.3	Analysenverfahren für weitere Verbindungen der Gruppe 4 mittels automatisierter SPME und GC	110
7.1.4.4	Analysenverfahren für polare Arzneimittelrückstände mittels automatisierter SPME und GC	110

7.1.5	Versuchsbeschreibungen zur Analyse der Substanzen aus Gruppe 5.....	111
7.1.5.1	Amitrol.....	111
7.1.5.2	Glyphosat und AMPA	112
7.1.5.3	Dimethoat	113
7.2	Probenahme und Aufarbeitung von Oberflächenwasser als Modellwasser	113
7.3	Verwendete Geräte und Meßbedingungen.....	114
7.3.1	Untersuchungen: Gruppe 1	114
7.3.1.1	Optimierung der chromatographischen Bedingungen	114
7.3.1.2	Kombination der SPME mit der HPLC durch Desorption in Acetonitril/Wasser	115
7.3.1.3	Optimierte Meßbedingungen für die flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen mittels SPME.....	116
7.3.1.4	Bestimmung der Linearität und Anreicherungsraten sowie Mehrfachdesorptionen nach einer Extraktion.....	117
7.3.1.5	Anpassung der Bedingungen für die GC-MS	118
7.3.1.6	Massenspektrometrische Messungen mittels Schubstange	119
7.3.1.7	Untersuchungen mittels SPME und GC-MS	120
7.3.2	Untersuchungen: Gruppe 2	121
7.3.2.1	Überprüfung der chromatographischen Trennung.....	121
7.3.2.2	Ermittlung der Bestimmungsgrenzen bei den Untersuchungen mittels SPME.....	122
7.3.2.3	Bestimmung der Linearität, Reproduzierbarkeit, Anreicherungsraten und Adsorptionszeitprofilen bei den Untersuchungen mittels SPME.....	124
7.3.3	Untersuchungen: Gruppe 3	125
7.3.3.1	Anpassung der chromatographischen Trennung.....	125
7.3.3.2	Optimierung von Fasertyp, Anreicherungstemperatur und zuzugebender Salzmenge für die Messungen mittels SPME.....	126
7.3.3.3	Optimierte Bedingungen für die SPME.....	127
7.3.4	Untersuchungen: Gruppe 4 (Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon)	128
7.3.4.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen	128
7.3.4.2	Derivatisierung mit Diazomethan	129
7.3.4.3	Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid.....	130
7.3.5	Untersuchungen: Gruppe 4 (Halogenalkancarbonsäuren).....	131
7.3.5.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen	131
7.3.5.2	Derivatisierung mit Diazomethan	132
7.3.6	Untersuchungen: Gruppe 4 (Weitere Verbindungen).....	133
7.3.6.1	Anpassung der chromatographischen Bedingungen.....	133
7.3.6.2	Automatisierte Derivatisierung mit Diazomethan	134
7.3.7	Untersuchungen: Arzneimittelrückstände	135
7.3.7.1	Derivatisierung mit Diazomethan	135
7.3.7.2	Derivatisierung mit TMSH.....	137
7.3.8	Untersuchungen: Gruppe 5 (Amitrol).....	138
7.3.9	Untersuchungen: Gruppe 5 (Glyphosat und AMPA)	139
7.3.9.1	Derivatisierung mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat.....	139
7.3.9.2	Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid.....	140
7.3.10	Untersuchungen: Gruppe 5 (Dimethoat)	141
7.3.10.1	Überprüfung der chromatographischen Bedingungen	141
7.3.10.2	Anreicherung mittels SPME	142

7.4	Statistische Berechnungen	143
7.4.1	Standardabweichung.....	143
7.4.2	Relative Standardabweichung	143
7.4.3	Korrelationskoeffizient nach Pearson.....	144
7.4.4	Signal/Rausch-Verhältnis und Bestimmungsgrenze.....	144
7.5	Eigenschaften und Verwendungsbedingungen der eingesetzten SPME-Fasern.....	145
8	Literaturverzeichnis.....	146

Weitergehende Informationen zum experimentellen Teil können im Internet unter <http://www.uni-duisburg.de/IWW> abgerufen werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des HPLC-Interfaces für die SPME ("Load"-Position)	14
Abbildung 2: Schematische Darstellung des HPLC-Interfaces für die SPME ("Inject"-Position)	15
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Desorptionskammer des HPLC-SPME-Interfaces einschließlich der Verschlußvorrichtung	16
Abbildung 4: Darstellung eines der verwendeten massiven Glasvials mit spitz zulaufender Bohrung	17
Abbildung 5: Abbau eines Phenylharnstoffderivats bei höheren Temperaturen zu Isocyanatderivaten am Beispiel des Monurons	32
Abbildung 6: Hydrolyse des 4-Chlorphenylisocyanats zum 4-Chloranilin	33
Abbildung 7: Reaktionsschema der Methylierung von Carbonsäuren mit Diazomethan	64
Abbildung 8: Manuelle On-Fiber-Methylierung im Mikromaßstab mit Diazomethan	65
Abbildung 9: Reaktionsschema der Methylierung von Carbonsäuren mit TMSH	67
Abbildung 10: Derivatisierung im Injektor des Gaschromatographen nach dem Aufziehen der TMSH-Lösung mit der SPME-Faser	69
Abbildung 11: Vorbereitetes Gefäß für die automatisierte On-Fiber-Derivatisierung mit Diazomethan	75
Abbildung 12: Umsetzung des Amitrols mit Essigsäureanhydrid zum 3-Acetamido-1,2,4-triazol	83
Abbildung 13: Postulierte Umsetzung von Amitrol mit Trichlorethylchlorformiat ...	84
Abbildung 14: Postulierte Umsetzung von Amitrol mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol ...	85
Abbildung 15: Umsetzung von Glyphosat mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat ...	86
Abbildung 16: Postulierte Umsetzung von AMPA mit 9-Fluorenylmethylchloroformiat	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Einteilung der zu untersuchenden Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel	9
Tabelle 2:	Übersicht über untersuchte Arzneimittelrückstände	10
Tabelle 3:	Absorptions- und Meßwellenlängen von Verbindungen der Gruppe 1 ..	12
Tabelle 4:	Retentionszeiten bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels HPLC unter Berücksichtigung unterschiedlicher Trennsäulen ...	13
Tabelle 5:	Peakflächen bei Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME an der HPLC unter Berücksichtigung des verwendeten Fasermaterials	18
Tabelle 6:	Im Rahmen der flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME optimierte Untersuchungsparameter	24
Tabelle 7:	Bestimmungsgrenzen von Substanzen aus Gruppe 1 nach Untersuchung mittels SPME und HPLC	26
Tabelle 8:	Relative Standardabweichungen für Verbindungen der Gruppe 1 nach Bestimmung mittels SPME und HPLC	27
Tabelle 9:	Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und HPLC	27
Tabelle 10:	Anreicherungsraten und PO/W-Werte von Verbindungen der Gruppe 1	30
Tabelle 11:	Untersuchte Phenylharnstoffderivate und deren während der Untersuchungen nachgewiesene Hauptzersetzungsprodukte	34
Tabelle 12:	Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 1 oder ihrer Zersetzungsprodukte	37
Tabelle 13:	Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen der Verbindungen aus Gruppe 1	38
Tabelle 14:	Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und GC	40
Tabelle 15:	Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der gaschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 mittels SPME und massenselektiver Detektion	41
Tabelle 16:	Relative Standardabweichungen bei der gaschromatographischen Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 1 mittels SPME und massenselektiver Detektion	41
Tabelle 17:	Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 1 nach Extraktionen mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektivem Detektor	42

Tabelle 18:	Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 2	47
Tabelle 19:	Wichtige, für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen der Verbindungen aus Gruppe 2	48
Tabelle 20:	Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern; GC-MS-System mit Ion-Trap Detektor, FINNIGAN MAT	49
Tabelle 21:	Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern; Elektronen-Einfang-Detektor (ECD), HEWLETT PACKARD	50
Tabelle 22:	Bestimmungsgrenzen nach der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasern; Phosphor-Stickstoff-selektiver Detektor (PND), HEWLETT PACKARD	51
Tabelle 23:	Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 2 mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion . . .	52
Tabelle 24:	Relative Standardabweichungen der Analyse von Verbindungen der Gruppe 2 nach gaschromatographischer Analyse mit massenselektiver Detektion	53
Tabelle 25:	Anreicherungsraten von Verbindungen der Gruppe 2 nach Extraktionen mittels SPME und gaschromatographischer Analyse mit massenselektivem Detektor	54
Tabelle 26:	Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Verbindungen der Gruppe 3	57
Tabelle 27:	Bestimmungsgrenzen und Korrelationskoeffizienten nach Bestimmung der Linearität bei der Untersuchung von Substanzen der Gruppe 3 mittels Headspace-SPME	61
Tabelle 28:	Relative Standardabweichungen und Anreicherungsraten bei der Untersuchung von Verbindungen der Gruppe 3 mittels Headspace-SPME	61
Tabelle 29:	Retentionszeiten und zur Quantifizierung verwendete Fragmentionen von Methylderivaten der untersuchten Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon	63
Tabelle 30:	Validierungskenndaten der Bestimmung von einigen Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroeinsatz	66
Tabelle 31:	Validierungskenndaten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon nach Derivatisierung mit TMSH im Injektor des Gaschromatographen	68
Tabelle 32:	Validierungskenndaten der Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren sowie Bentazon durch Derivatisierung mit TMSH nach Aufziehen der TMSH-Lösung in die Faserführung	70

Tabelle 33:	Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten der untersuchten Halogenalkancarbonsäuren	71
Tabelle 34:	Validierungskenndaten der Bestimmung von einigen Halogenalkancarbonsäuren mittels SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 2 ml Glasvial mit Mikroinsert	72
Tabelle 35:	Retentionszeiten und die zur Quantifizierung verwendeten Fragmentionen der aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivate von weiteren Verbindungen der Gruppe 4	74
Tabelle 36:	Validierungskenndaten der Bestimmung von Clopyralid, Dicamba und CL 9673 mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 10 ml Glasvial	77
Tabelle 37:	Absolute Retentionszeiten sowie Differenzen der Retentionszeiten von aufeinanderfolgend eluierenden Methylderivaten von polaren Arzneimittelrückständen	79
Tabelle 38:	Für die Quantifizierung verwendete Fragmentionen von Derivaten der untersuchten polaren Arzneimittelrückstände	79
Tabelle 39:	Validierungskenndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit Diazomethan im 10 ml Glasvial	80
Tabelle 40:	Validierungskenndaten der Bestimmung von polaren Arzneimittelrückständen mittels automatisierter SPME nach Derivatisierung mit TMSH im Injektor des Gaschromatographen	81
Tabelle 41:	Statistische Parameter für die gaschromatographische Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 1 nach automatischer Anreicherung aus Oberflächenwasser mittels SPME	91
Tabelle 42:	Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 2 aus Oberflächenwasser mittels automatischer SPME	92
Tabelle 43:	Statistische Parameter für die Bestimmung von Verbindungen der Gruppe 3 aus Oberflächenwasser mittels automatischer SPME	93
Tabelle 44:	Statistische Parameter für die Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren und Bentazon aus Oberflächenwasser mittels automatischer SPME und Derivatisierung mit Diazomethan	93
Tabelle 45:	Statistische Parameter für die Bestimmung von Halogenalkancarbonsäuren aus Oberflächenwasser mittels manueller SPME	93
Tabelle 46:	Statistische Parameter für die Bestimmung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 aus Oberflächenwasser mittels automatisierter SPME ...	94
Tabelle 47:	Eigenschaften und Verwendungsbedingungen der eingesetzten SPME-Fasern	145

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1:	Vergleich der Flächenwerte beim Einsatz von Isopropanol und Aceton als Desorptionsmittel nach erfolgter Anreicherung mittels SPME und flüssigkeitschromatographischer Trennung	20
Diagramm 2:	Vergleich der Flächeneinheiten beim Einsatz zweier DAD-Meßzellen mit unterschiedlicher Schichtdicke bei der flüssigkeitschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1 ..	21
Diagramm 3:	Vergleich der Flächeneinheiten in Abhängigkeit der Anreicherungszeit bei der flüssigkeitschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1	22
Diagramm 4:	Vergleich der Flächeneinheiten in Abhängigkeit des Säuleninnendurchmessers bei der flüssigkeitschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1	23
Diagramm 5:	Anreicherungsdaten nach drei aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten bei der flüssigkeitschromatographischen Untersuchung von Substanzen der Gruppe 1	29
Diagramm 6:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 1 und anschließender gaschromatographischer Untersuchung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen ..	39
Diagramm 7:	Adsorptionszeitprofil vom Bromacil nach Anreicherung mittels SPME und gaschromatographischer Bestimmung mit massenselektiver Detektion	44
Diagramm 8:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen	58
Diagramm 9:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von Verbindungen der Gruppe 3 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Anreicherungstemperaturen	59
Diagramm 10:	Vergleich der Flächeneinheiten nach der Anreicherung von weiteren Verbindungen der Gruppe 4 unter Berücksichtigung unterschiedlicher Fasertypen	76