



Application Note SP401

Automatische Extraktion und Bestimmung von PAK in Trinkwasser mit SPDE-GC/MS

Einleitung

PAK (Polyaromatische Kohlenwasserstoffe) bilden eine Klasse unterschiedlicher organischer Substanzen, die zwei oder mehr kondensierte aromatische Ringe aus Kohlenstoffen enthalten. Die meisten PAK werden durch Verbrennungsvorgänge erzeugt und in die Umwelt abgegeben. Durch ihre geringe Löslichkeit und hohe Affinität an Fest- und Schwebstoffe werden sie nur in sehr geringen Mengen im Wasser gefunden.

Die Hauptquelle einer potentiellen PAK Kontamination im Trinkwasser liegt in der Teerschicht, mit der früher Trinkwasserleitungen von innen gegen Korrosion geschützt wurden.

Wenn im Trinkwasser erhöhte PAK Werte auftreten, liegen sie oft deutlich über den Mengen, die über die Nahrung aufgenommen werden (PAK entstehen auch beim Grillen, Rösten, Frittieren oder Backen).

Hinweise auf den karzinogenen Charakter von PAK-Gemischen kommen v.a. aus arbeitsmedizinischen Untersuchungen an Personen nach direkter PAK-Exposition und -Aufnahme über Haut oder Atemluft.

Der Nachweis von PAK im Trinkwasser erfordert eine Methode, deren unterer Arbeitsbereich unter 0,005 µg/L (5 ppt) liegt [1].

Durch die Kombination der automatisiert ablaufenden **CHROMTECH SPDE**-Technik und der anschließenden massenspektrometrischen Detektion (**SPDE-GC/MS**) kann die Bestimmung von PAK in Wasser bis in den niedrigen ppt-Bereich ohne „offline“-Probenvorbereitung durchgeführt werden.

Im Folgenden wird die Leistungsfähigkeit des Verfahrens am Beispiel eines mit PAK-Standard dotierten Trinkwassers unter Beweis gestellt.

Methods

GC-Bedingungen: *Agilent 6890N*. Säule: Varian VF-5MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. 40°C (3 min), 10°C/min ⇒ 320°C (5 min). S/SL-Injektor (250°C), 1 min splitless, 30 mL/min Purge Flow. Helium (1,2 mL/min).

MS-Bedingungen: *KODIAK 1500* mit GC Interface (250°C). +EI bei -70 eV, 150 µA, 200°C. Scan 40-400 mit 600 ms/Scan.

SPDE-Bedingungen: *CHROMTECH SMM* (Single Magnet Mixer) an *CTC CombiPAL*. 10 mL Probe in 20 mL Headspace Fläschchen; Temperatur (Spritze und Ofen): 35°C; 750 Upm Agitator Speed; 40 mm Sample Penetration; 90 Extraktion Strokes à 1 mL Probe; 1.0 ml Desorption Gas Volume mit 100 µL/s Flow Speed; 60 s Pre Desorption Time. Nadelreinigung: 5 x 2 mL Wasser und erhöhte Temperatur.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt das Funktionsprinzip der **SPDE**. Durch diese Methode werden die PAK aus der Probe im Inneren der **SPDE**-Nadel angereichert und dann direkt in den split-/splitless-Injektor des GC/MS-Systems injiziert. Der Anreicherungsschritt braucht etwa die gleiche Zeit, wie die anschließende GC-Analyse. So ist es möglich einen kontinuierlichen Extraktions-/Analyse-Prozess laufen zu lassen.

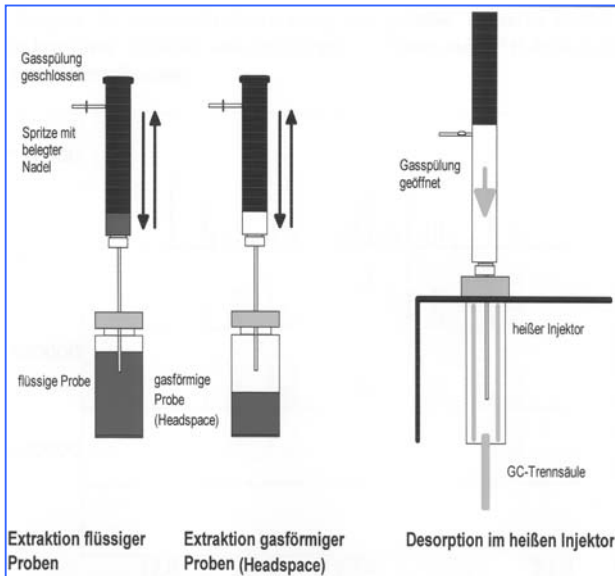


Abb. 1: Prinzip der automatisierten SPDE-Extraktion. Der Analyt wird durch Pumpbewegungen auf der speziellen SPDE-Nadel angereichert und anschließend thermisch desorbiert.

Der PAK-Standard bestand aus folgenden Komponenten:

Substanz	Extr. Ion	Ret. zeit
Acenaphthylen	152.1	15.25
Fluoren	166.1	16.98
Phenanthren	178.1	19.16
Anthracen	178.1	19.28
Pyren	202.1	22.52
Benzo[a]anthracen	228.1	25.41
Chrysen	228.0	25.49
Benzo[b]fluoranthen	252.1	27.80
Benzo[k]fluoranthen	252.1	27.81
Benzo[a]pyren	252.2	28.46
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276.2	30.57
Dibenzo[a,h]anthracen	278.2	30.63
Benzo[g,h,i]perylen	276.1	31.03

Abbildungen 2 bis 4 zeigen beispielhaft einige PAK in einer Konzentration von 10 ppt. Die GC/MS-Daten wurden im Scan-modus aufgenommen, um eine schnelle Identifizierung über die Bibliothek zu erlauben. Für ein Maximum an Empfindlichkeit ist der Einsatz von SIM oder Quadrupol-MS/MS sinnvoll.

Die hier vorgestellten Meßergebnisse machen deutlich, daß die Bestimmung und Quantifizierung von PAK in Trinkwasser mittels **SPDE-GC/MS** im unteren ppt-Bereich problemlos möglich ist.

Das Verfahren zeichnet sich dabei durch vollständige Automatisierbarkeit, hervor-

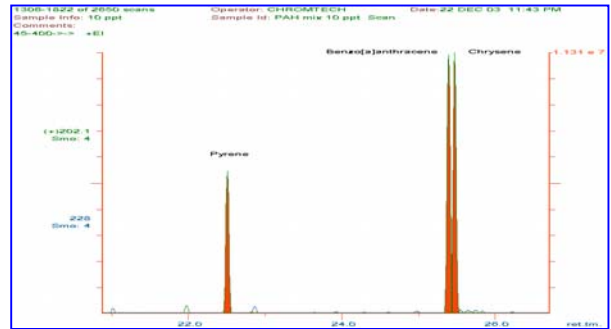


Abb. 2: 10 ppt Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen.

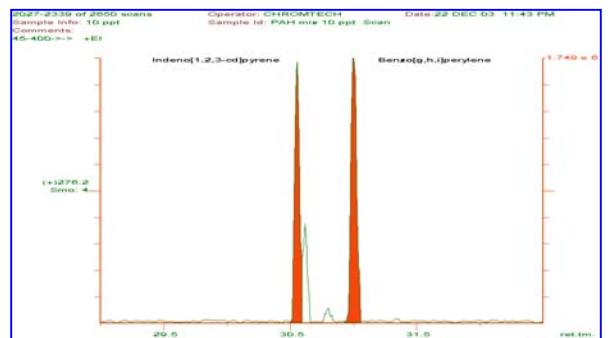


Abb. 3: 10 ppt Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo [g,h,i]perylen.

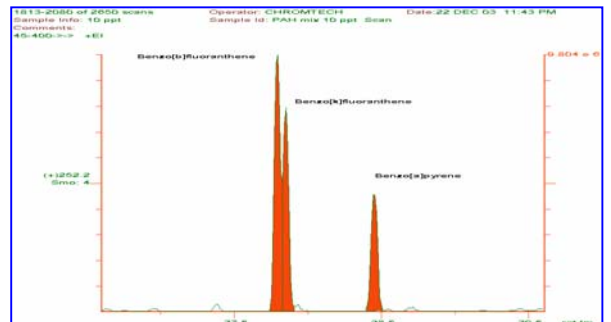


Abb. 4: 10 ppt Benzo[b]fluoranthen, Benzo [k]fluoranthen und Benzo[a]pyren

ragende Reproduzierbarkeit bei gleichzeitig höchster Empfindlichkeit aus. Im Vergleich zu anderen Extraktionsverfahren wird nur eine geringe Probenmenge benötigt (5-10 mL Wasser), und gleichzeitig keinerlei Lösemittel verwendet.

Das System baut auf dem CTC CombiPAL Probengeber auf, sodaß keine weitere Laborstellfläche benötigt wird. Diese Vorteile machen **SPDE** zur Methode der Wahl bei der routinemäßigen Bestimmung von PAK in Trinkwasser.

Literatur: [1] AQS-Ringversuch RV 2/04-Trinkwasser PAK - TW O3 (9.2.2004)