

Application Note T201

Messung von Trihalogenmethanen (THM) in Luft von Hallenbädern mit Hilfe eines Thermodesorptionssystems

Einleitung:

Aufgrund des Eintrags von Mikroorganismen durch Badegäste ist eine Desinfektion des Badewassers in Schwimmbädern erforderlich. In den meisten Bädern erfolgt diese Desinfektion mit Chlor oder Hypochlorit und in Ausnahmen mit bromhaltigen Desinfektionsmitteln. Organische Verbindungen, die u. a. über Schweiß, Urin oder Kosmetika in das Badewasser gelangt sind, reagieren mit Desinfektionsnebenprodukten. Zu den leicht flüchtigen Nebenprodukten zählen vor allem die Trihalogenmethane (THM) Trichlormethan („Chloroform“), Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Tribrommethan („Bromoform“). Die THM gehen zu einem erheblichen Teil in Luft über. Der Belastung der Luft mit THM kommt besonders in Hallenbädern eine besondere Bedeutung zu, da es bei ihnen im Gegensatz zu Freibädern zu einer erheblichen Aufkonzentrierung in der Luft kommt. Die Aufnahme größerer Mengen Trihalogenmethane wird als gesundheitlich *bedenklich* eingeschätzt.

Um die THM in der Luft bestimmen zu können, ist ihre Anreicherung auf einem geeigneten Adsorbens erforderlich. Für die nachfolgende gaschromatografische Bestimmung müssen die THM mit einem geeigneten Elutionsmittel (z.B. Toluol/Methanol) von dem Adsorbens in eine flüssige Phase überführt werden. Eine elegantere Methode der Probenvorbereitung ist die Thermodesorption, bei der die Überführung in das GC-System auf direktem Wege stattfindet.

Auf letzteres Verfahren wird im Folgenden eingegangen.

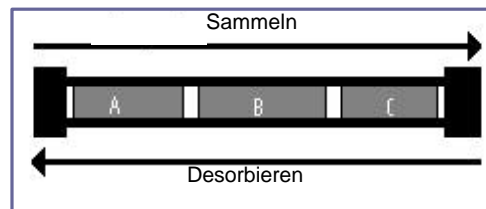


Abb. 1: TDS Röhrchen im Schema
A: Carbotrap C; B: Carbotrap B; C: Carbosieve SIII



Abb. 2: Der Desorptionsofen des TDAS 2000.

Die THM werden mittels geeigneter Saugpumpen auf Dreischicht-TDS-Röhrchen gesammelt (Abb. 1).

Sofort nach der Probennahme werden diese Röhrchen mit Viton-Septen und einem Aluminiumdeckel verschlossen. Später im Labor werden die Proben mit Hilfe des TDAS 2000 (Abb. 2) automatisch direkt in den PTV-Injektor des Gaschromatographen überführt, wo die Analyten kryofokussiert, anschließend desorbiert und gemessen werden.

Das vorgestellte Verfahren ist sehr zeitsparend und nachweisstark. Mit vertretbarem finanziellen Aufwand lässt sich der Combi-PAL (CTC Analytics) zu einem Thermodesorber aufrüsten (Chromtech GmbH). Somit ist es möglich, mit einem automatischen Probeaufgabesystem je nach Anforderung Flüssiginjektionen, Dampfrauminjektionen (Headspace) oder Thermodesorption durchzuführen.

Methode:

- **Säule:** 30m CP Sil 8, 0,25 mm x 0,25 µm; Fluß: 1,2 ml/min
- **GC-Programm:** -50 °C (5,67 min.), mit 10°C/min auf 200 °C (0 min.), mit 50 °C/min auf 300 °C (2,33 min.); Laufzeit 35 min.
- **TDAS:** 250 °C (5 min), Split 20:1 (ca. 25 ml/min); Konditionierung: 250 °C (30-60 min) bei 150 ml/min

Durch den Combi-PAL wird das jeweilige Proberöhrchen aus dem Tray in den heißen Desorptionsofen transportiert. Im Tray wird das Röhrchen von der Injektornadel (C, vgl. Abb. 3) angestochen, um anschließend in den Ofen (D) des Thermodesorbers transportiert zu werden. Dabei dabei wird das untere Septum des Röhrchens durch das obere Ende einer doppelseitigen Nadel durchstoßen, gleichzeitig durchsticht der untere Teil dieser Nadel das Septum des PTV-Injektors (E). Des weiteren wird der Gasfluss mit Hilfe eines automatischen Dreiwegeventils (A) durch die Nadel des Autosamplers über das Desorptionsröhrchen umgeleitet. Die Analyten werden nun im Injektor kryofokussiert und durch schnelles

Aufheizen des Injektors auf die Säule (B) desorbiert und gaschromatografisch bestimmt.

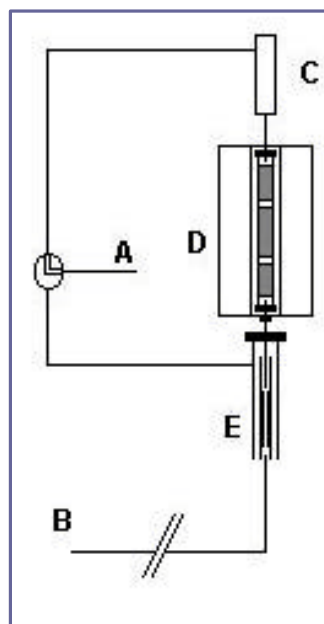


Abb. 3: Schema des TDS-Systems. A: Automatisches Dreiwegeventil; B: GC-Säule; C: Injektornadel; D: TDAS-Ofen; E: PTV-Injektor;

Während der Desorption wird mit einem Split von 20:1 gearbeitet. Der Säulenfluss beträgt 1,2 mL/min. Die Desorption erfolgt mit ca. 25 mL/min bei einer Temperatur des Desorptionsofens von 250 °C. Nach 5 Minuten Desorption fährt der Autosampler das Röhrchen wieder aus dem Desorptionsofen, die Doppelnadel wird dabei aus dem Injektor gezogen. Das Trägergas fließt wieder direkt durch den Injektor. Das Probenahmeröhrchen wird danach mit einem Fluss von mindestens 150 mL/min, bei 250 °C 30-60 Minuten lang neu konditioniert.

Je nach Fragestellung kann auch eine Kryofokussierung auf der Säule erfolgen. Jedoch ermöglicht eine Fokussierung im Injektor, der je nach Methode auch gefüllt sein kann (z.B. mit Tenax, o. ä.), den Nachweis sehr geringer THM-Konzentrationen.

Ergebnisse:

Nachfolgend einige Beispiele aus der Praxis:

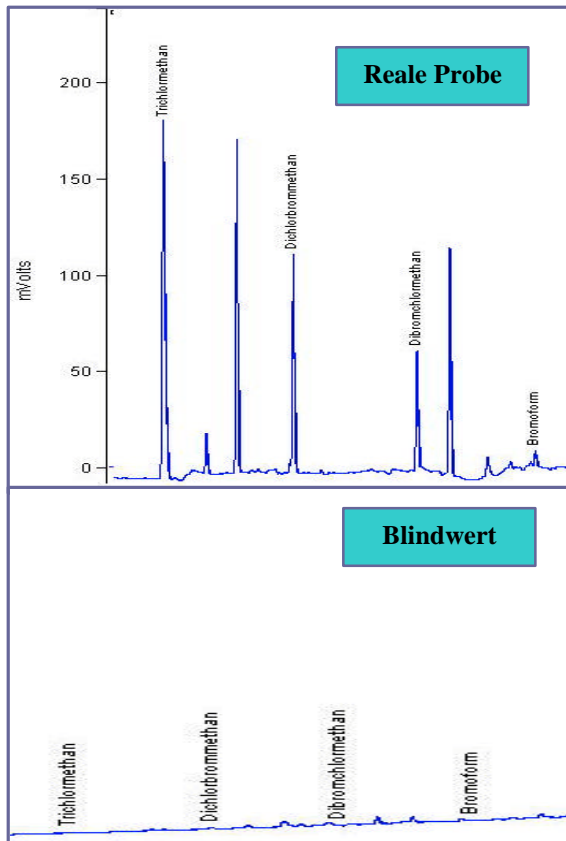


Abb. 4: Vergleich einer Realprobe mit dem Blindwert

Abbildung 4 zeigt den Vergleich der Chromatogramme einer realen Probe und einem konditionierten Röhrchen (Blindwert). Chloroform besitzt bei „Trinkwasserbädern“ mit Desinfektion durch Chlor die grösste Konzentration. Die Konzentrationen sind von Chloroform nach Bromoform abnehmend. Bei Meeres- bzw. Thermal- und Solebädern verschieben sich bei einer Desinfektion mit Brom, diese Verhältnisse zugunsten der bromhaltigen THM.

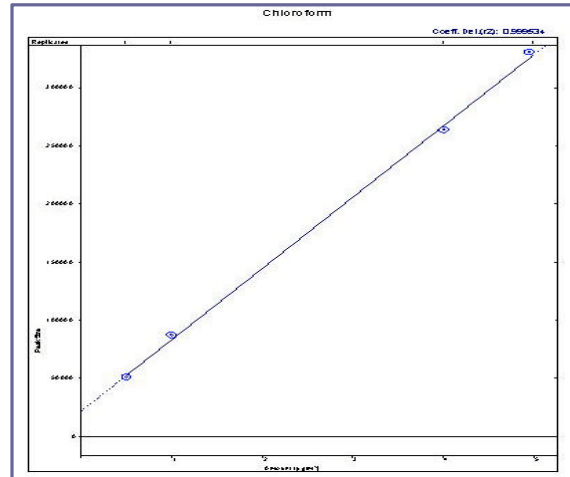


Abb. 5: Kalibrierung von Chloroform, 0,5-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 10L Probenvolumen. Korrelationskoeffizient: 0,9995

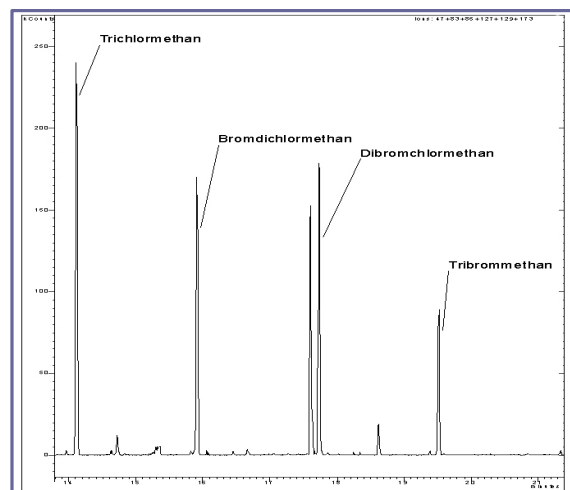


Abb. 6: THM-Standard: 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 10L Probenvolumen.

Wir danken dem Landesgesundheitsamt Baden-Württemberg, Th. Gabrio, A. Bertsch, für die zur Verfügungsstellung der entsprechenden Daten.

Bei weitergehenden Fragen zu dieser Applikation wenden Sie sich bitte an Herrn Michael Hecht, Chromtech GmbH, Idstein (mhecht@chromtech.de).