



GERSTEL

Aktuell

ISSN 1618-5900

Informationen der GERSTEL GmbH & Co.KG · Aktienstraße 232 – 234 · D-45473 Mülheim an der Ruhr · Telefon (0208) 7 65 03-0 · Telefax (0208) 7 65 03 33

Nr. 30

Februar 2003

GERSTEL-MultiPurposeSampler MPS 2

Schnell und flexibel auf Kundenwünsche reagieren

GERSTEL
für Sie auf der
InCom
Gebäude 25;
Ebene 0;
Stand 94



GERSTEL mit Referenzlabor auf der InCom
**Im Gespräch mit
Dr. Hans Peter Schlegelmilch,
imat-uve GmbH**



Verursachern auf der Spur
**Wenn Trinkwasser
zum Himmel stinkt**



440 auf einen Streich
**Neuer Pestizidnachweis
in Lebensmitteln**

In dieser Ausgabe

Förderung 3

Kinder früher an die Chemie heranführen

Applikation 1 4 bis 7

Headspace-ChemSensor: Teppichgerüche erschnüffeln

InCom Spezial 8 und 9

- MultiPurposeSampler MPS 2
- ThermoDesortionSystem TDS
- GERSTEL mit Referenzlabor auf der InCom: Interview mit Dr. Hans Peter Schlegelmilch, imat-uve GmbH

Applikation 2 10 bis 13

Twister: Geruchsverursacher in Trinkwasser auf der Spur

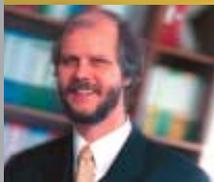
Applikation 3 14 und 15

Twister: 440 Pestizide in Lebensmitteln nachweisen

Intern 16

Förderpreis für GERSTEL-Mitarbeiter

Eberhard G. Gerstel
Geschäftsführer
Gesellschafter und
Mitinhaber der GERSTEL
GmbH & Co. KG



Verantwortung für den Nachwuchs

Erinnern Sie sich noch, letztes Jahr: die PISA-Studie? Auch bei uns im Unternehmen hat es Dis-

kussionen gegeben über den Bildungs(not)stand in Deutschland. Vielleicht, weil wir einen Teil unseres Erfolgs kompetenten und insbesondere naturwissenschaftlich gebildeten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern verdanken. Das ist uns wohl bewusst. Und wir kümmern uns auch um den Nachwuchs. Seit Jahren unterhält GERSTEL Kooperationen mit Hochschulen und Schulen. Neu war uns allerdings, dass man sehr viel früher beginnen sollte, das Interesse an Naturwissenschaft und Technik zu fördern, und zwar bereits im Kindergarten. Warum gerade dort? Weil es eben Sinn macht. Die wissenschaftlich fundierte Antwort gibt's auf Seite 3.

Apropos: Die 30. Ausgabe der GERSTEL Aktuell steht ganz im Zeichen des Anwenders. Wir berichten über den Einsatz des GERSTEL-Twisters in der Trinkwasser- (Seite 4 bis 7) und Pestizidanalytik (Seite 14 und 15) sowie unseres Headspace-

ChemSensors zur Überwachung von Belastungen in Innenräumen (Seite 9 bis 13). Und dann ist da noch das InCom-Symposium in Düsseldorf.

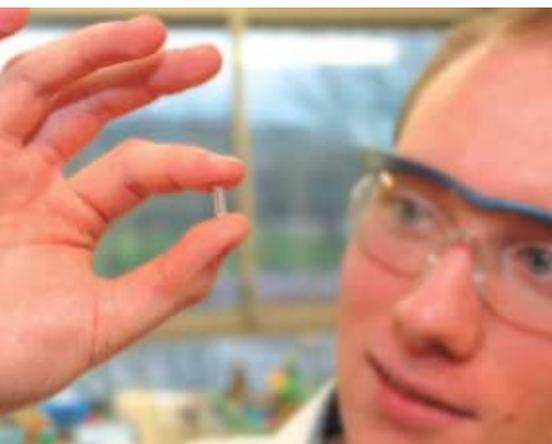
Zum ersten Mal nutzt GERSTEL das InCom-Symposium, um seinen Kunden programmatisch einen ganz besonderen Service zu bieten. In diesem Jahr präsentieren wir Ihnen neben innovativen Produkten und GERSTEL-Solutions auch einen erfahrenen, unabhängigen Praktiker, der Ihnen über den Einsatz von TDS, MPS und Co. in seiner Praxis Rede und Antwort stehen wird. Wenn Sie mehr wissen wollen, lesen Sie unser InCom-Spezial auf den Seiten 8 und 9. Benutzen Sie den Coupon am Ende des Magazins oder rufen Sie uns an. Vielleicht finden Sie auch die Zeit, uns am Stand auf der InCom zu besuchen. Sie sind jeder Zeit herzlich willkommen.

Ihr

Eberhard G. Gerstel

Nachwuchsförderung I

GERSTEL unterstützt Jungforscher



Christopher Schlett:

„Herkömmliche Verfahren sind zeit- und arbeitsaufwändig und erfordern große Mengen Lösemittel, bei gleichzeitig geringer Extraktionsausbeute.“

Marl/Mülheim an der Ruhr im Januar 2003 – Christopher Schlett zählt zu jenen Menschen, die das Vorurteil ad absurdum führen, die Jugend von heute sei faul, unfähig und per se an nichts interessiert. Das Gegenteil ist der Fall, oder handelt es sich nur um die rühmliche Ausnahme?

2000 nimmt Schlett am Bundeswettbewerb Fremdsprache teil, Fachrichtung Latein. Im Jahr darauf an der Mathe-Olympiade. 2002 erreicht er die 2. Runde in der Biologie-Olympiade sowie die 3. Runde in der Chemie-Olympiade. Dieses Jahr schaffte er es bis in die 3. Runde der Biologie-Olympiade. „Dabei wurde Wissen abgefragt, das im Vordiplom gebraucht wird“, sagt Schlett. In Kürze macht der 19-Jährige sein Abitur.

Vorher steht jedoch noch ein Wettbewerb an: Jugend Forscht 2003. Das Thema des Schülers ist ausgesprochen analytisch und hat einen ausgeprägten Praxisbezug, der Titel: „Neue Anreicherungsverfahren von Farbstoffen aus Lebensmitteln.“

Daran hapere es momentan, sagt Schlett: „Herkömmliche Verfahren, etwa die Polyamid- oder die Woll-

faden-Methode, sind zeit- und arbeitsaufwendig und erfordern große Mengen Lösemittel, bei einer gleichzeitig geringen Extraktionsausbeute“, erklärt der Jungforscher.

„Bereits in der 10. Klasse hat sich Christopher Schlett im Differenzierungskurs Chemie mit dem Nachweis von Lebensmittelfarbstoffen beschäftigt, und zwar auf bemerkenswerte Weise“, sagt Paul Gietz, Chemielehrer und Schletts Jugend-Forscht-Trainer am Geschwister-Scholl-Gymnasium in Marl. Was lag da näher, als seinen Schüler weiter intensiv zu fördern, damit er das Thema bei passender Gelegenheit vertiefe. Zum Beispiel beim Wettbewerb Jugend Forscht 2003.

Schlett bewarb sich, erhielt eine Zusage und ist nun dabei, alternative Anreicherungsverfahren zu überprüfen, darunter die Festphasenextraktion, die Solid Phase Mirco Extraction (SPME) und die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), den Twister von GERSTEL also. Das Unternehmen fördert den Jungforscher mit Material und Hintergrundwissen. Auf dass er den ersten Preis gewinne.

Der Wettbewerb Jugend forscht richtet sich an junge Menschen bis 21 Jahre, die eine Vorliebe für Naturwissenschaften, Mathematik und Technik haben. Wer überdies ein interessantes Thema hat, sollte nicht zögern, sein Wissen und Können unter Beweis zu stellen, sollte nicht zögern und sich bewerben: Alle Infos dazu im Internet unter www.jugend-forscht.de.



Nachwuchsförderung II

Kinder früher an die Chemie heranzuführen

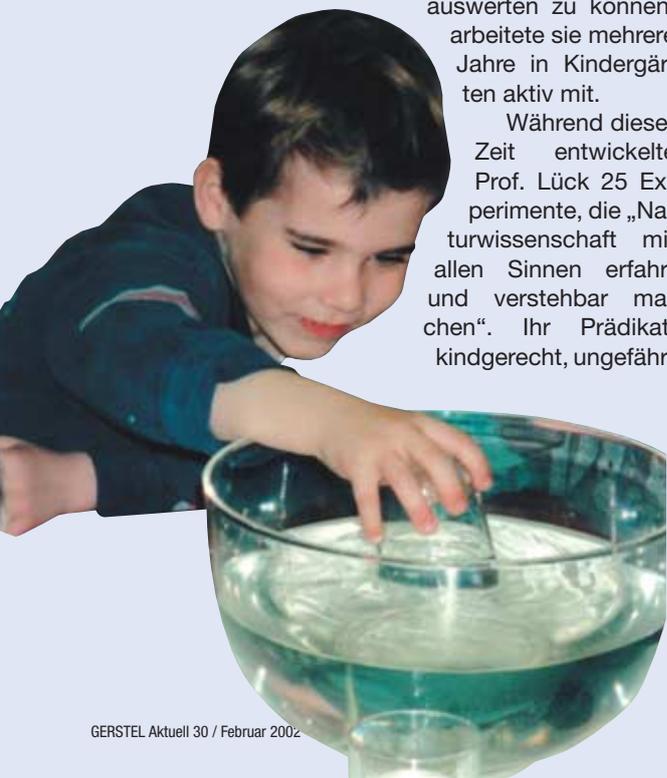
Kindergartenkinder haben ein unbändiges Verlangen, Dingen auf den Grund zu gehen. Warum befindet sich in einem vermeintlich leeren Glas nicht nichts? Wieso schwimmt Eis auf Wasser? Weshalb verlöscht eine Kerze, wenn man tüchtig pustet? Unablässig produziert ihr kleiner Mund Fragen über Fragen, die garantiert jeden Erwachsenen einmal in Erklärungsnot treiben können.

Augenscheinlich beziehen sich die Fragen meist auf Phänomene des Alltags und haben einen ausgeprägt physikalisch oder chemischen Hintergrund. Wenig verwunderlich, wie Gisela Lück vom Lehrstuhl für Chemiedidaktik der Universität Bielefeld sagt. Nach zahlreichen Untersuchungen in Kindergärten bundesweit kam die Wissenschaftlerin zu dem Ergebnis, „insbesondere Fünf- bis Sechsjährige haben Spaß daran, sind überaus willens und in der Lage, naturwissenschaftliche Zusammenhänge zu erfassen und zu behalten“, sagt Lück.

Seit mehr als einem Jahrzehnt beschäftigt sich die Wissenschaftlerin mit der Frage, ob, wie und ab welchem Alter es Sinn macht, Kindern die physikalischen und chemischen Hintergründe von Alltagsphänomenen zu erklären, um so frühzeitig das Interesse an den Naturwissenschaften zu wecken. Um genügend relevante Informationen sammeln und auswerten zu können,

arbeitete sie mehrere Jahre in Kindergärten aktiv mit.

Während dieser Zeit entwickelte Prof. Lück 25 Experimente, die „Naturwissenschaft mit allen Sinnen erfahr- und verstehbar machen“. Ihr Prädikat: kindgerecht, ungefähr-



Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), die Initiative Wissenschaft im Dialog und die Chemieorganisationen Deutschlands haben 2003 als Jahr der Chemie ausgerufen, mit dem Ziel, den Dialog zwischen Wissenschaft und Öffentlichkeit zu fördern. GERSTEL beteiligt sich auf seine Weise an dem Aufruf: Das Unternehmen fördert die Vermittlung naturwissenschaftlich-chemischer Inhalte bereits im Kindergarten.



Wie sich das Interesse von Kinder an den Naturwissenschaften wecken lässt, darüber diskutierten am 4. November 2002 im Hause GERSTEL die Inhaber des Unternehmens, Wissenschaftler, Politiker und Erzieherinnen aus Mülheim an der Ruhr

lich, kosten kaum Geld, lassen sich mit einfachsten Mittel aus dem Haushalt durchführen und werden, das vor allen Dingen, von den Kindern verstanden. „Ein erfolgreicher Zugang zu Chemie und Physik ist also im Vorschulalter möglich. Selbst geistig behinderte, sprachlich und motorisch zurückgebliebene Kinder profitieren von den Experimenten“, sagt Gisela Lück.

„Prof. Lücks Ergebnisse haben uns aufmerksam gemacht und motiviert, den wissenschaftlichen Nachwuchs zu fördern, wo es am sinnvollsten ist, eben im Kindergarten“, erklären Holger und Eberhard G. Gerstel, geschäftsführende Gesellschafter und Inhaber der GERSTEL GmbH & Co. KG. Es kam zu einem Austausch zwischen Lück und dem Unternehmen, aus dem ein öffentlicher Infoabend resultierte und der Plan, Erzieherinnen im Unternehmen fortzubilden, wie Holger Gerstel sagt: „In Gruppen von maximal 15 Teilnehmer werden wir ein Teil der von Prof. Lück entwickelten Experimente unter Anleitung üben, damit die Erzieherinnen sie im Kindergarten als Spielangebote aufnehmen können.“

„Als Teil der Gesellschaft tragen wir eine Verantwortung“, ergänzt Eberhard G. Gerstel: „Wer auf qualifizierten Nachwuchs setzt, sollte frühzeitig für ihn sorgen.“

GERSTEL-Headspace-ChemSensor-Systeme

Elektronische Nase erschnüffelt Teppichgerüche

Autorin

Dr. Wendy Jambers
Centexbel, Technologiepark 7,
BE 9052 Zwijnaarde,
Belgien
Tel: +32 9 220 41 51
Fax: +32 9 220 49 55
E-Mail: wendy.jambers@centexbel.be

Einführung

Der Mensch verbringt zwischen 75 und 90 Prozent seiner Zeit in geschlossenen Räumen. Sein Wohlbefinden wird folglich unmittelbar durch Emissionen der Innenausstattung beeinflusst, insbesondere der von Teppichböden; 80 Prozent aller Klagen, die nach Verlegung neuer Teppichböden laut werden, stehen im Zusammenhang mit einer Geruchsbelästigung.

Für den Teppichgeruch kann das verwendete Rohmaterial verantwortlich sein, Fasern etwa sowie Zusatz- und Endbehandlungsmaterialien. Gerüche können aber auch Produkt chemischer Reaktionen sein, die während der Teppichherstellung ablaufen. Zahlreiche Stoffen, wie Styrol, 4-Phenylcyclohexan, Aromaten, Alkohole und Alkenen, können zum Teppichgeruch beitragen^{1, 2, 3}.

Zwar wurde noch keine Verbindung zwischen physiologischen Beschwerden und Geruchswahrnehmungen gefunden. Dennoch scheint es erwiesen, dass unerwünschte Gerüche die Lebensqualität reduzieren und psychologische Störungen⁴ hervorrufen können.

Um Geruchsverursachern auf die Spur zu kommen, bediente man sich bislang vornehmlich so genannter Geruchpanels, die hedonische Noten vergeben. Das heißt, nur die Wahrnehmung eines Geruchs und seiner Intensität werden berücksichtigt. Die Vorgehensweise basiert auf dem Schweizer Standard SNV 195651 für die Bestimmung nasaler Belästigungen durch Textilien⁵ und wurde für Teppiche leicht abgeändert.

Wie die Praxis zeigt, lassen sich Geruchsanalysen mit Hilfe elektrochemischer Sensoren (E-Nasen), wie den in dieser Arbeit vorgestellten ChemSensor-Systemen von GERSTEL schnell, reproduzierbar und objektiv durchführen. Das System erfüllt die Maßstäbe der Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichböden (GUT).

Ein Teppich kann drei Arten von Gerüchen freisetzen²:

- 1. Neugeruch.** Wird in den ersten Tagen nach Verlegung frei. Lässt sich nicht vollständig eliminieren, verschwindet nach einiger Zeit aus der Raumluft.
- 2. Begleitgeruch.** Intensiv, mit langer Lebensdauer: noch Monaten nach dem Verlegen wahrnehmbar. Kommt zum Neugeruch hinzu.
- 3. Fremdgeruch.** Ursache sind geruchsintensive Verunreinigungen, die im Verlauf der Teppichlagerung oder nach dem Verlegen absorbieren und mit der Zeit freigesetzt werden.

Methoden**Sensorische Panels**

Die Analyse erfolgt mit einer 120 cm² großen Probe, die 15 Stunden lang in einem verschlossenen 2-Liter-Behälter bei 37 °C und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert wurde (Abb. 2). Die Parameter repräsentieren eine durchschnittliche Wohnumgebung mit Bodenheizung beziehungsweise unter Einfluss direkten Sonnenlichts. Sieben geübte Panelmitglieder riechen am Teppich: nacheinander und in Zeitintervallen von wenigstens 15 Minuten und geben schließlich ihren individuellen Geruchseindruck mit Hilfe folgender Einstufung (Noten) wider:

- 1 geruchlos**
- 2 schwacher Geruch**
- 3 erträglicher Geruch**
- 4 belästigender Geruch**
- 5 unerträglicher Geruch**

Zwischenwerte wie 2,5, 3,5 etc. sind zulässig. Die Noten werden addiert, aus dem Ergebnis wird der Mittelwert gebildet und durch mathematisch korrektes Runden die Endnote ermittelt. Gemäß GUT haben Teppiche mit Werten kleiner 4 einen akzeptablen Geruch.

Die Vorgehensweise hat jedoch zwei entscheidende Nachteile: 1. der immense Zeitaufwand für die Analyse und 2. die zwangsläufig subjektive Beurteilung. Bei einer Geruchsbelästigung handelt es sich jedoch um ein psy-

**Abbildung 1**

GUT-Zeichen: 1990 wurden erstmals Teppiche mit dem Zertifikat GUT versehen; das Kürzel steht für Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichböden. Die mit GUT ausgezeichneten Bodenbeläge weisen insbesondere einen begrenzten typischen Neugeruch auf (www.gut-ev.de).



GERSTEL-
Headspace-
ChemSensor

chologisches Phänomen, das abhängig ist von der Situation sowie dem individuellen Geruchsempfinden und Gemütszustand; die Ergebnisse einer Panelanalyse lassen sich nur schwer übertragen und verallgemeinern.

Konventionelle elektronische Nasen

Das Funktionsprinzip konventioneller elektronischer Nasen ist der olfaktorischen Sinneswahrnehmung und -verarbeitung des Menschen nachempfunden. E-Nasen verfügen über eine Anordnung elektrochemischer Sensoren mit partiell spezifischer Wirksamkeit, die die Aufgabe der Riechzellen übernehmen und die Signatur beziehungsweise den Fingerabdruck der Luftprobe aufzeichnen. Die Daten werden an das Gehirn des Sensors geleitet; ein numerisches Mustererkennungssystem, das sie mit Hilfe der Chemometrie in ein verständliches Signal umsetzt; E-Nasen können einfache und komplexe Gerüche erkennen. Derzeit werden vor allem drei Sensorarten in konventionellen E-Nasen eingesetzt⁶:

1. Metalloxid-Gassensoren (MOS)
2. Feldeffekt-Gassensoren (MOSFET und MISFET)
3. Gassensoren aus leitenden Polymeren

Nachteil aller drei Gassensoren: Sie reagieren empfindlich auf Änderung der relativen Feuchte und der Temperatur; sie neigen zudem zur Drift des Signals. Die

Komponente	Restmenge ($\mu\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$)
4-VCH	2
Styren	5
4-PCH	20
Toluen	50
Summe der aromatischen Kohlenwasserstoffe	150
TVOC (total volatile organic compounds)	300

Tabelle 1 Zulässige Emissionen aus Teppichböden mit GUT-Auszeichnung

Probleme umgeht eine 1998 auf den Markt gebrachte Technologie, die den Headspace-ChemSensor-Systemen von GERSTEL zugrunde liegen und den Fingerabdruck einer Probe mittels Quadrupol-Massenspektrometrie aufzeichnet. Das Headspace-ChemSensor-System basiert auf der Headspace-Massenspektrometrie ohne säulenchromatographische Trennung; es sammelt und zeichnet nur Gesamtemissionsspektren auf.

E-Nasen müssen Riechen lernen

Wie die menschliche Nase muss auch eine E-Nase das Wahrnehmen von Gerüchen trainieren und riechen lernen. Dies gelingt durch die Analyse einer großen Serie von Proben mit bekanntem Geruch. Mit Hilfe der aufgezeichneten Daten lassen sich Modelle für Geruchsvorhersagen unbekannter Proben erstellen; die enormen Datenmengen verarbeitet eine chemometrische Software statistisch.

Einfache Anwendungen, der Vergleich von Geruchsmustern etwa oder deren Fingerabdrücken, gelingen bereits ohne Zuhilfenahme der Software. Um jedoch eine große Anzahl von Fingerabdrücken miteinander vergleichen zu können, bedarf es hochwertiger Mustererkennungstechniken auf Basis chemometrischer Berechnungsmodelle wie:

1. Hauptkomponenten-Analyse (PCA),
2. Hierarchische Clusteranalyse (HCA),
3. Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA),
4. Neural Network Analysis (NNA) und
5. K Nearest Neighbours (KNN).

Versuchsablauf

Für die Analyse von Teppichgerüchen wurden zwei verschiedene elektrochemische Sensoren getestet: die konventionelle E-Nase NST 3320 (s. Seite 6, Abb. 3) mit 12 MOS- und 10 MOSFET-Sensoren sowie das ChemSensor-System von GERSTEL (Abb. 4) mit einer Aufprall-Ionenquelle sowie einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation.

Ergebnisse

Von Januar 2000 bis Dezember 2001 wurden 1000 Teppichproben mit den elektrochemischen Sensoren sowie dem Geruchspanel analysiert. Die ermittelten Daten dienten dazu, E-Nase und ChemSensor zu optimieren und für die Vorhersage der Geruchswahrnehmung von unbekanntem Teppichproben zu trainieren.

Geruchspanel

Mit dem Geruchspanel wurden insgesamt 1283 Teppichproben analysiert (Abb. 5). Im Ergebnis blieben 18 % das GUT-Zeichen verwehrt; mit einer Geruchsnote von 3,5 genügten 27 % den Anforderungen; 55 % der Proben erhielten die Note drei beziehungsweise hatten einen akzeptablen Geruch. Weil nahezu jeder Teppich einen mehr oder weniger ausgeprägten Neugeruch emittiert, kamen Noten wie 1 oder 1,5 so gut wie nie vor.



Abbildung 2
Geruchsanalyse mit einem sensorischen Panel

Parameter	NST 3320	Headspace-ChemSensor
Probenvorbereitung	Emissionsfreier Raum	
Probenmenge	6 Muster von 10 mm Durchmesser	
Zahl der Analysen je Probe	3	
Inkubationstemperatur	37 °C	90 °C
Inkubationszeit	60 min	45 min
Probenahme Volumen	60 mL / min	Standard (2-mL-Schleifen)
Probenzeit	45 sek.	Standard (20 sek.)
Trägergas	-	Helium
Referenzluft	Befeuchtete synthetische Luft	-
Sammlung des Grundliniensignals	30 sek.	-
Erholung des Sensors	360 sek.	-
Spülzeit der Nadel	100 sek.	-
Massenbereiche	-	50 bis 200 amu

Tabelle 2 Optimierte Parameter für die Geruchsanalyse von Teppichen



Abbildung 3 Elektronische Nase NST 3320

Elektronische Nasen

Beide Geräte lassen sich für die Geruchsanalyse trainieren. Für den Einsatz in industrieller Umgebung erweist sich die konventionelle Nase als ungeeignet. Grund: Das Zubehör, das einen reproduzierbaren Betrieb sicherstellt. Für die Anwendung in Versuchslaboratorien oder Forschungsinstituten wird dem ChemSensor-System von GERSTEL der Vorzug gegeben: Durch fingerabdruckartige Gesamtemissionsspektren bietet es den chemischen Hintergrund für die Geruchsanalyse.

Der ChemSensor wurde mit 200 Proben trainiert und mit 100 Proben validiert. Weil die Noten 1, 1,5, 2, 4,5 und 5 fehlten, wurde das Training mit den GUT-Grenzwerten als Kriterium fortgesetzt (Abb. 5): Proben mit der Note 4 und schlechter wurden zurückgewiesen; Proben mit Noten darüber, wurden akzeptiert.

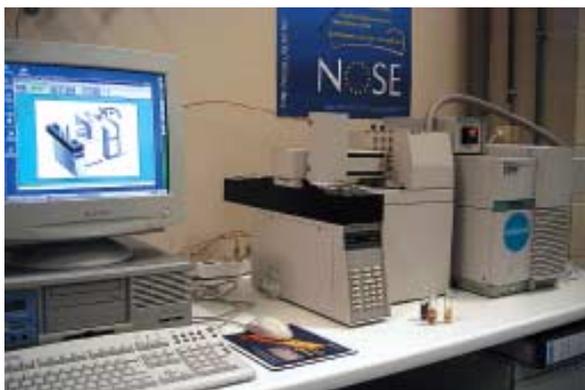


Abbildung 4 GERSTEL-ChemSensor-System

Erstellen von Modellen

Die ersten Modelle wurden mit SIMCA erstellt. Die chemometrische Methode basiert auf der PCA, verwendet also Hauptkomponenten und nicht aktuelle Variablen. Die Genauigkeit der Vorhersagen lag bei maximal 80 %.

Bessere Ergebnisse wurden mit KNN erzielt. Die Methode sucht nach den K-nächsten Nachbarn in dem Raum, der durch alle Variablen gebildet wird; in diesem Fall der 151-dimensionale Raum mit allen Fragmenten des Massenspektrums.

Bei Verwendung eines 4NN-Modells mit normierten Daten lassen sich Vorhersagen mit einer Genauigkeit von 95 % erzielen. Die Untersuchung der Gesamtemissionsspektren der 5 % Schlecht-Klassifikationen zeigt, die Mehrzahl der Proben wurde durch den ChemSensor genauer klassifiziert als durch das Geruchspanel; die Genauigkeit der Vorhersagen beträgt tatsächlich 99 %.

Quelle des Geruchsproblems

Da der ChemSensor das Gesamtemissionsspektrum einer Probe als Fingerabdruck verwendet, erhält man Informationen über die Geruchsquelle; das Gesamtemissionsspektrum ist ein kombiniertes Massenspektrum aller emittierten Komponenten und kann nicht für quantitative Analysen verwendet werden. Qualitative Analysen unbekannter Proben erweisen sich als schwierig und beschränken sich im Allgemeinen auf einen Vergleich zwischen den Proben.

In den letzten zehn Jahren haben allerdings die Erkenntnisse über Emissionen und Geruchsquellen bei Teppichen zugenommen. Unter Verwendung der Informationen lässt sich das Gesamtemissionsspektrum interpretieren und kann einen Hinweis auf die Quelle des Geruchsproblems geben: Abbildung 6 zeigt das typische Spektrum einer Teppichprobe mit einem geringen Geruch (Note 2,5). Die Spektren in den Abbildungen 7 und 8 stammen von Proben mit einem belastigenden Geruch, der auf die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe (m/z 91) und einer Kombination von Styrol und 4-PCH (beide haben ihr Hauptfragment bei m/z 104) zurückzuführen ist.

Der ChemSensor hat sich bereits zur Identifizierung der Geruchsquelle bei der Untersuchung der „schlecht-klassifizierten“ Proben als nützlich erwiesen und wurde ebenfalls verwendet, um Proben mit den Noten 3,5 und 4 zu untersuchen.



Dauer von Geruch und Emissionen

Um zu untersuchen, wie lange Emission und Geruch andauern, wurden acht Teppiche auf eine gewünschte Größe zugeschnitten und die Stücke sieben Monate lang unter verschiedenen Bedingungen gelagert: einerseits ungeschützt bei Raumtemperatur, andererseits in mechanisch verschlossenen Polyethylen-Beuteln bei Raumtemperatur, bei 5 °C und bei -20 °C.

Im ersten Monat wurden die Proben zweimal wöchentlich analysiert, im zweiten Monat einmal wöchentlich, im dritten und vierten Monat alle 14 Tage, danach jeweils einmal im Monat.

Die Datenanalyse mittels PCA zeigte für alle Aufbewahrungsmethoden eine Verschiebung der Zeitachse, folglich eine Änderung des Fingerabdrucks; die größte Verschiebung zeigte sich bei Proben, die ungeschützt bei Raumtemperatur aufbewahrt worden waren. Ähnlich verhielt es sich bei den Proben, die in Polyethylen-Beuteln bei Raumtemperatur gelagert wurden. Die bei 5 °C und -20 °C aufbewahrten Proben zeigten bessere Ergebnisse, die anschließend mit dem Geruchspanel überprüft wurden.

Fazit: Teppichproben sollten möglichst schnell analysiert werden. Sollte eine Lagerung unumgänglich sein, dann zumindest bei 5 °C.

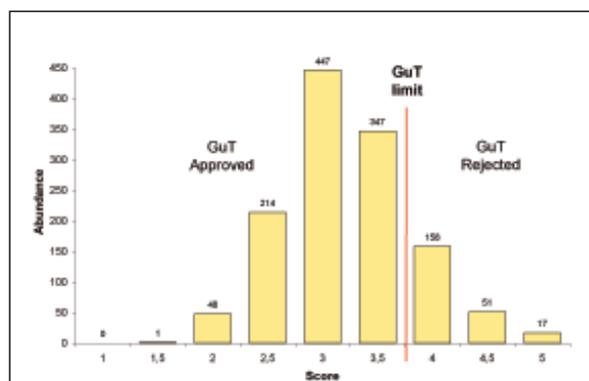


Abbildung 5 Analysen mit dem Geruchspanel in den Jahren 2000 und 2001.

Schlussbemerkung

Beide Sensoren, die konventionelle E-Nase NST 3320 sowie der GERSTEL-Headspace-ChemSensor, lassen sich für die Geruchsanalyse von Teppichen trainieren. Wegen der Stabilität des Systems und wegen der Zusatzinformationen über die Geruchsquelle wird jedoch dem ChemSensor der Vorzug gegeben. Die zur Verfügung stehenden Berechnungsmodelle ermöglichen die Vorhersage der Geruchswahrnehmung bei Verwendung der GUT-Kriterien mit einer Genauigkeit von 99 %.

Danksagung

Die Arbeit wurde von der belgischen Regierung, den drei belgischen Regionalregierungen, GUT und der belgischen Teppichindustrie unterstützt.

Weitere Informationen: Coupon GA 30 / ChemSensor

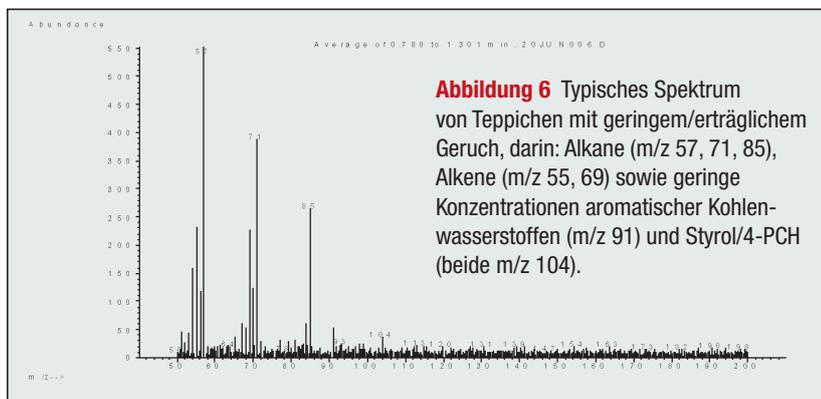


Abbildung 6 Typisches Spektrum von Teppichen mit geringem/erträglichem Geruch, darin: Alkane (m/z 57, 71, 85), Alkene (m/z 55, 69) sowie geringe Konzentrationen aromatischer Kohlenwasserstoffe (m/z 91) und Styrol/4-PCH (beide m/z 104).

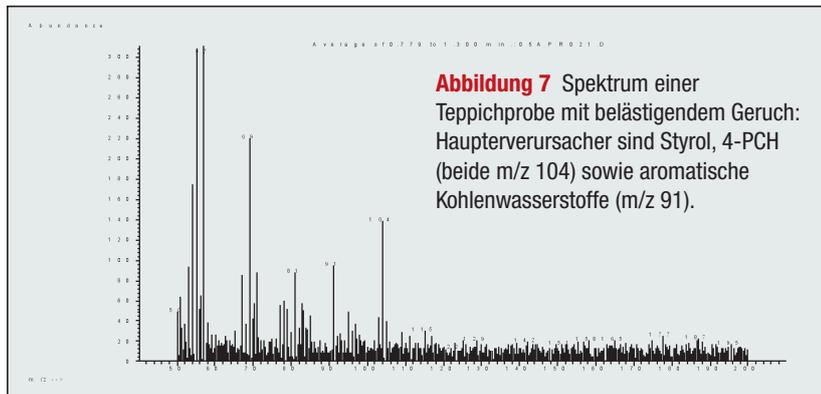


Abbildung 7 Spektrum einer Teppichprobe mit belästigendem Geruch: Hauptverursacher sind Styrol, 4-PCH (beide m/z 104) sowie aromatische Kohlenwasserstoffe (m/z 91).

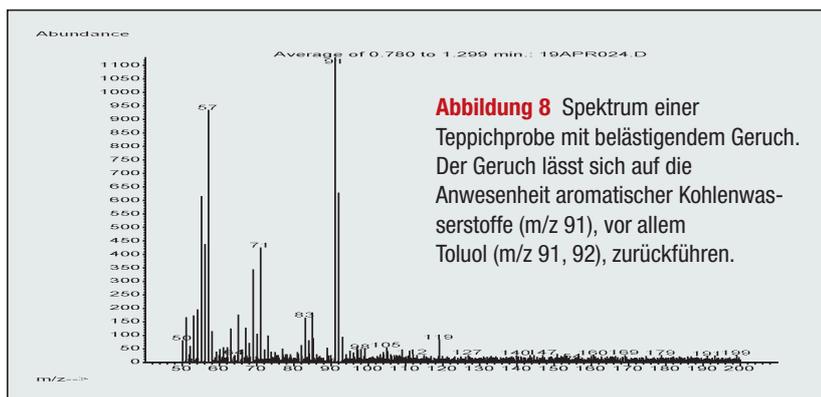


Abbildung 8 Spektrum einer Teppichprobe mit belästigendem Geruch. Der Geruch lässt sich auf die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe (m/z 91), vor allem Toluol (m/z 91, 92), zurückführen.

Literatur

- 1 Dietert R.R., Hedge A., Toxicological considerations in evaluating indoor air quality and human health: impact of new carpet emissions, *Critical Reviews in Toxicology* 1996, 26(6), 633.
- 2 Van Parys M., Tapijten: verhoging van de productiviteit of van de toegevoegde waarde? Welke strategie?, *UNITEX* 1996, 1, 6-17.
- 3 Van Parys M., Stof-, emissie-, immissie-geurproblematiek in de textielindustrie, *UNITEX* 1996, 5, 4-17.
- 4 Schamp N. en Van Langenhove H., Geurhinder, Monografieën Leefmilieu Nu nr. 27, DNB Uitgeverij Pelckmans, Kapellen, 1987.
- 5 SNV 195651, Textilien; Bestimmung der Geruchsentwicklung von Ausrüstungen (Sinnenprüfung), Winterthur, 1968.
- 6 Gardner J.W. and Bartlett P.N., *Electronic noses: principles and applications*, Oxford University Press, Oxford, 1999.

25. – 27.03.2003, Uni Düsseldorf, Gebäude 25, Ebene 0, Stand 94

GERSTEL auf der InCom 2003

Vom 1. bis zum 5. Dezember 1986 dauerte die erste PRAKTINA, das Europäische Symposium für Praktische Instrumentelle Analytik, an der Fachhochschule Niederrhein in Krefeld. Damals schon war GERSTEL mit von der Partie, und wir sind treu geblieben: Heute heißt es InCom – International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology, findet in der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf statt, und GERSTEL ist immer noch dabei.

Mit dabei sind auch Detlef Bergemann und Michael Gröger, die Ihnen die GERSTEL-Klassiker sowie die Produktneuheiten des Unternehmens präsentieren. Sie beantworten Ihre Fragen und diskutieren mit Ihnen Lösungsansätze individueller analytischer Fragestellungen. Und, was können wir für Sie tun? Besuchen Sie uns doch einfach auf der InCom am Stand XY. Wir freuen uns auf Sie.

P.S. Mehr über die InCom und wie auch wie Sie dort hinkommen erfahren Sie im Internet unter www.incom-symposium.de. Mehr über GERSTEL unter www.gerstel.de.

Michael Gröger

Vertriebsleiter
West- und
Norddeutschland

Detlef Bergemann

Vertriebsbeauftragter
Nordrhein-Westfalen



GERSTEL-MultiPurposeSampler MPS 2

Flexible Probenvorbereitung für die Gaschromatographie

Die Probenvorbereitung verkürzen, ist eine Sache. Ein System zu haben, das sich zudem und ohne nennenswerten Aufwand individuellen analytischen Wünschen anpassen lässt, eine andere. Wie der MultiPurposeSampler MPS 2 von GERSTEL. In Forschung und Routine, etwa der Aroma-, Lebensmittel- und Umweltanalytik, hat sich der Probengeber bereits bestens bewährt. Schon das Basismodell gestattet eine komfortable Probenaufgabe; sämtliche Injektionsschritte, Füll- und Injektionsgeschwindigkeit, Solvent-Effekte oder Standardadditionen lassen sich programmieren und computergestützt steuern. Und mittels modularer Ausbaustufen gelingt es dem Anwender, aus seinem MPS 2 ein multifunktionales Probenvorbereitungssystem für die Gaschromatographie zu machen.

Die Ausstattung des MPS 2 erfolgt nach individuellen Vorgaben und unabhängig vom verwendeten GC-Modell; der Probengeber ist mit allen gängigen Gaschromatographen kompatibel. Je nach Ausstattung ermöglicht der MPS 2 die Aufgabe flüssiger Proben (Grundversion), Headspace-Injektionen, Solid Phase Micro Extraction (SPME) sowie die vollautomatische Analyse des GERSTEL-Twisters, also die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE). Welche Funktion der Anwender wählt, hängt ab von seiner individuellen, analytischen Fragestellung:

Version I: MPS 2 für LargeVolume + Flüssiginjektionen

In seiner Grundversion lässt sich der MPS 2 für Flüssiginjektionen verwenden, in Verbindung mit dem GERSTEL-KaltAufgabeSystem KAS auch für Large-Volume-Injektionen (LVI) einsetzen; ein spezieller LVI-Calculator für die schnelle Methodenentwicklung gehört zur Steuerungssoftware (GERSTEL-MAStEr-Software) dazu. In Kombination mit der Software lassen sich auch einfache Probenvorbereitungsschritte automatisieren, etwa Verdünnen oder interne Standards addieren.

Wer ausschließlich Flüssiginjektionen durchführen will, dem steht der MPS 2L zur Verfügung. Hierbei handelt es sich um eine effiziente und kostengünstige Variante des MultiPurposeSamplers MPS 2.

Version II: für Flüssiginjektion + Headspace-Technik

Wer geringste Mengen flüchtiger Inhaltsstoffe aus festen oder flüssigen Proben nachweisen will, nutzt die Vorteile der Headspace-Technik – mit dem MPS 2 in einer weiteren Ausbaustufe möglich. In Verbindung mit einem GERSTEL-KAS lassen sich die Nachweisgrenzen erheblich senken. Aktuelles Beispiel ist die Bestimmung von LHKW und BTX in Wasser: Die nach der neuen Trinkwasserverordnung (TVO) geforderte Bestimmungsgrenze für Benzol (250 ng/L) wird bereits in Verbindung mit einem FID erreicht.

Version III: für Flüssiginjektionen + Headspace + SPME

Die Solid Phase Micro Extraction (SPME) hat sich aufgrund ihrer vielen Vorzüge in der Gaschromatographie für zahlreiche Anwendungen bestens bewährt. In Kombination mit einem Gaschromatographen gestattet der MPS 2 in der dritten Ausbaustufe den Einsatz von Flüssig- und LargeVolume-Injektionen, der Headspace-Technik und der SPME.

Lust, not least: die Twister-Option

Der GERSTEL-Twister, das heißt die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), lässt sich mit allen Versionen des GERSTEL-MPS 2 automatisiert abarbeiten beziehungsweise durchführen. Dies gelingt in Verbindung mit dem bewährten GERSTEL-KaltAufgabeSystem KAS sowie der GERSTEL-TwisterDesorptionUnit TDU.

Vorteil für den Anwender

Welche Art der Probeaufgabe Sie auch immer wählen – der Anwender erfreut sich beim Einsatz des GERSTEL-MultiPurposeSamplers MPS 2 eines ganz besonderen Vorteils: Die Steuerung des vielseitigen Probengebers erfolgt mit der GERSTEL-MAStEr-Software nach Vorgabe maximaler Bedienerfreundlichkeit. Die MAStEr-Software ist vollständig in die ChemStation-Software von Agilent Technologies integriert. Mit anderen Worten: GC und MPS 2 werden über eine einzige Software-Oberfläche gesteuert.

GERSTEL-AKTION

Um den Kreis der Anwender zu vergrößern, die von den vielen Vorteilen des MultiPurposeSamplers profitieren, gewährt GERSTEL bis einschließlich April dieses Jahres beim Kauf eines MPS 2 einen speziellen **2003-Rabatt**.

Weitere Informationen: **Coupon GA 30 / MPS 2** oder besuchen Sie uns doch einfach auf der **InCom**.



Dr. Hans Peter Schlegelmilch (li.) von der imat-uve GmbH im Gespräch mit GERSTEL Aktuell Redakteur Guido Deußing

Als Geschäftsführer der imat-uve GmbH, einem unabhängigen Auftragslabor aus Mönchengladbach, und bekenndem GERSTEL-Kunden weiß **Dr. Hans Peter Schlegelmilch** aus der Praxis zu berichten. Auf der InCom wird der Chemiker sein Wissen um Praktikabilität und Einsatzmöglichkeiten von GERSTEL-Solutions und Systemen zur Verfügung stellen. GERSTEL Aktuell wollten mehr über die Hintergründe wissen und bat um ein Gespräch.



Dr. Hans-Peter Schlegelmilch
Geschäftsführer der imat-uve GmbH, einem unabhängigen und nach DIN ISO 17025 zertifizierten Unternehmen für chemische, physikalische und mikrobiologische Prüfungen mit Sitz in Mönchengladbach.

IMAT - UVE GmbH
Krefelder Str. 679 – 689
D-41066 Mönchengladbach
☎ + 49 (0) 2161 / 49 51 98 0
☎ + 49 (0) 2161 / 49 51 98 1
@ hans-peter.schlegelmilch@imat-uve-labor.de
www.imat-uve.de

GERSTEL mit Referenzlabor am InCom-Stand

Wissen aus 1. Hand

GERSTEL Aktuell Sie werden GERSTEL auf der InCom aktiv zu Seite stehen. Was verbindet Sie beziehungsweise die imat-uve GmbH mit dem Unternehmen?

Hans-Peter Schlegelmilch Eine über Jahre gewachsene, beinahe freundschaftliche Verbundenheit, und natürlich benutzen wir Equipment von GERSTEL.

GERSTEL Aktuell Was hat Sie bewegt, sagen wir es so, dass GERSTEL-Team auf der InCom zu verstärken?

Hans-Peter Schlegelmilch Irgendwann lief ein Gespräch darauf hinaus. Wir dachten darüber nach, wie sinnvoll es wäre, würde der Kunde in Ergänzung zu der Produktpräsentation von einem unabhängigen Praktiker erfahren können, ob sich seine Applikation auf dem GERSTEL-Gerät in die Praxis umsetzen lässt und wenn ja, wie. Es geht darum, sozusagen Wissen aus 1. Hand zu vermitteln. Die InCom bot sich an, es zu versuchen.

GERSTEL Aktuell Und Sie sind so ein erfahrener Anwender? Was zeichnet die imat-uve aus?

Hans-Peter Schlegelmilch Die große Bandbreite am Dienstleistungen vielleicht, die wir mit GERSTEL-Equipment erfüllen. Wir nutzen beinahe das gesamte Spektrum an GERSTEL-Systemen, vor allem die TDS- und MPS-Familie. Überdies gibt es auch eine inhaltliche Nähe zu GERSTEL, was die Firmenphilosophie betrifft.

GERSTEL Aktuell Wie meinen Sie das?

Hans-Peter Schlegelmilch Eine der großen Stärken des Unternehmens geht über die Routine hinaus. Vereinfacht ausgedrückt: Man ruft bei GERSTEL an, schildert



Geruchsverursacher kommt man bei der imat-uve in Mönchengladbach mit dem OlfactoryDetektorPort ODP von GERSTEL auf die Schliche. Schlegelmilch: „Wir verwenden das gesamte Spektrum der GERSTEL-Systemen, vor allem die TDS- und MPS-Familien.“

sein spezielles analytisches Problem, und nach einiger Zeit bekommt man eine Lösung präsentiert, die einzigartig ist. Bei der imat-uve verhält es sich in gewisser Weise ähnlich: Routineanalytik ist eine Sache. Die wenigsten Labore aber sind flexible genug, sich auch an abwegige, ungewöhnliche Applikationen heranzumachen. imat-uve tun das und nutzt dafür GERSTEL-Solutions und -Systeme, weil sie der modularen Bauweise wegen den Spielraum bieten, den wir brauchen, um flexibel auf die Wünsche unserer Kunden reagieren zu können.

GERSTEL Aktuell Welchen Nutzen hat der Kunde, Ihnen auf der InCom zu begegnen?

Hans-Peter Schlegelmilch Der Kunde hat in Ergänzung zum Produkt, zu den Vertriebs- und Applikationsfachleuten von GERSTEL die Möglichkeit, mit einem unabhängigen Anwender zu diskutieren, ob sich die Dinge, die er plant, in die Praxis umsetzen lassen, oder nicht. Das ist das eine. Er kann die imat-uve GmbH aber auch als das betrachten, was sie ist, nämlich ein externes Labor, das Auftragsanalysen durchführt. Abgesehen davon, allein der unbürokratische fachliche Diskurs von Anwendern untereinander ist lohnenswert, hilft er doch, über den eigenen Tellerrand hinauszuschauen.

GERSTEL-TDS

Bewährter Thermodesorber jetzt auch für Passivsammler-Röhrchen

Die Familie des ThermoDesorptionSystem TDS von GERSTEL verfügt jetzt über ein deutlich erweitertes Einsatzspektrum. Ab sofort lassen sich auch Passivsammler-Röhrchen verschiedener Dimensionen, darunter 1/4" x 3,5", unterschiedlicher Hersteller verarbeiten. Der Anwendervorteil: Vorhandene Röhrchen lassen sich weiterhin einsetzen. Gleiches gilt für bestehende Datenbanken für Sammelraten.

Unabhängig von der Neuheit bietet das bewährte GERSTEL-TDS weiterhin alle Möglichkeiten klassischer Thermodesorptionsverfahren: die Desorption von Adsorbentien sowie die direkte thermische Extraktion aus Feststoffen ohne Probenvorbereitung. In Verbindung mit dem vielseitigen Probengeber TDS A2 wird das TDS zu einem vollautomatischen Thermodesorptionssystem, mit dem sich bis zu 20 Proben abarbeiten lassen.

Weitere Information: **Coupon GA 30 / TDS**



ThermoDesorptionSystem seit Jahrzehnten zählt das GERSTEL-TDS zu den führenden Thermodesorbern

GERSTEL-Twister spürt Geruchsverursacher auf

Wenn Trinkwasser zum Himmel stinkt

Autoren

David Benanou, Françoise Acobas und Marie R. de Roubin; Anjou Recherche, Analytical Research Department; 1 place de Turenne; 94417 Saint-Maurice; Frankreich; E-Mail: david.benanou@generale-des-eaux.net; francoise.acobas@generale-des-eaux.net

Einführung

Die Anwesenheit ansonst harmloser Geschmacks- und Geruchsbestandteile kann Verbrauchern wahrlich den Genuss von Leitungswasser verderben. Meist ist es ein chloriger oder erdig-muffiger Geruch, der die Gemüter bewegt. Ziel unserer Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich sechs organische Geruchsbestandteile rasch und sicher in Wasser analysieren lassen. Die Komponenten waren: Geosmin, 2-Methylisoborneol, 2,4,6-Trichloranisol, 2,3,6-Trichloranisol, 2,3,4-Trichloranisol und 2,4,6-Tribromanisol; sie mussten auf dem Sub-Nanogrammlevel quantifiziert werden, das heißt unter oder nahe ihrer Geruchsschwelle (Tab. 1). Angewendet wurde die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) als Analysemethode und der GERSTEL-Twister beziehungsweise die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) zur Probenahme und Probenvorbereitung.

Ergebnisse und Diskussion

Einfluss der Extraktionszeit

Untersucht wurde die Kinetik der Sorption der Komponenten auf dem PDMS-Mantel des Twisters. Quellwasser, das mit 2 ng/L je Komponente aufgestockt war, wurde unterschiedlich lange extrahiert; die Zeiten lagen zwischen 15 und 300 Minuten (Abb. 1). Unabhängig von der Komponente erfolgte die Sorption relativ schnell innerhalb von 120 Minuten, danach verlangsamte sie sich, ohne jedoch ein Plateau zu erreichen. Für Routineanalysen mit hohem Probendurchsatz wurde empirisch eine Extraktionszeit von 120 Minuten gewählt.

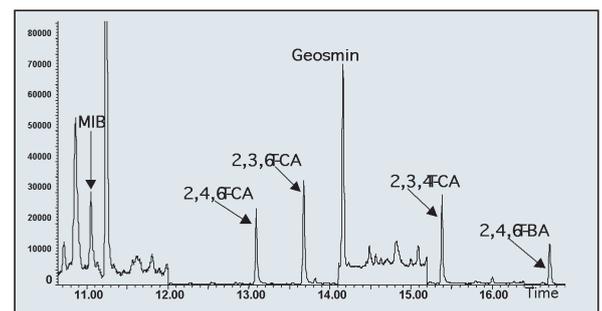


Abbildung 1: SIM-Chromatogramm von Quellwasser, das mit 2 ng/L jeder Komponente aufgestockt war.

Einfluss des Probenvolumens

Die maximale Wiedergewinnung mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) wurde geschätzt, der Logarithmus K_{ow} der Komponenten experimentell bestimmt und mit der Software KNOWWIN (SRC, 2000) berechnet. Tabelle 2 zeigt die experimentell ermittelten und berechneten Logarithmen K_{ow} jeder Komponente.

Für den Versuch wurden unterschiedliche Volumina Quellwasser (10 bis 200 mL) mit jeweils 1 ng jeder Komponente aufgestockt und mit dem Twister (20 mm, 47 μ L PDMS) extrahiert. Die Extraktionsdauer betrug zwei Stunden.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse stimmten mit der Theorie überein – je größer das Probenvolumen, desto kleiner die Wiederfindung –, lagen aber unter den erwarteten Werten. Auch nach zwei Stunden Rühren wurde das Gleichgewicht nicht erreicht. In Abhängigkeit von der jeweiligen Komponente und mit zunehmendem Probenvolumen wuchs der Unterschied zwischen den experimentellen und den erwarteten Werten.

Mit dem Probenvolumen wuchs auch der Anteil an angereicherten Komponenten im PDMS-Mantel des Twisters: für die meisten bis 100 mL Probenvolumen; eine Vergrößerung des Volumens auf 200 mL brachte keinen signifikanten Response-Gewinn.

Um Konzentrationen in Nähe der Geruchsschwellen zu erhalten, wurden zwei Aliquoten einer Probe zu je 100 mL parallel mit je einem Twister extrahiert und anschließend beide Stäbchen gleichzeitig desorbiert.

Einfluss der Lagerung nach der Extraktion

Die Extraktion aus Quellwasser, das mit 2 ng/L jeder Komponente aufgestockt war, wurde sechsmal wiederholt. Dabei wurden jeweils 10 mL Proben für die Dauer von zwei Stunden mit je einem Twister behandelt. Ein Twister wurde sofort desorbiert, die anderen fünf wurden in verschlossenen Vials bei 4 °C aufbewahrt, um sie später zu analysieren. Abbildung 6 zeigt den Einfluss der Lagerung auf die Response aller Komponenten.

Resultat: Auch nach einer Woche Lagerung ging keine Komponente verloren. Das lässt den Schluss zu,

- nach erfolgter Extraktion statt der Probe den Twister aufzubewahren, sofern die chromatographische Analyse nicht sofort erfolgen kann, und
- mögliche Geruchsverursacher unverzüglich zu trappen, wenn es Beschwerden über schlecht schmeckendes Wasser gibt. Und Wasserproben müssen nicht mehr an entsprechende Laboratorien verschickt werden: Die Extraktion kann beim Kunden vor Ort erfolgen.

Name	experimentell log K_{ow}	berechnet log K_{ow}
2-Methylisoborneol	3,31	2,85
2,4,6-Trichloranisol	3,85	4,01
2,3,6-Trichloranisol	3,64	4,01
Geosmin	n/a	3,57
2,3,4-Trichloranisol	3,74	4,01
2,4,6-Tribromanisol	4,48	4,75

Tabelle 2: Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) der untersuchten Komponenten

Name	Abkürzung	Geschmack	Geruchsschwelle	CAS-Nummer
2-Methylisoborneol	MIB	erdig	5 - 10 ng/L	n/a
2,4,6-Trichloranisol	246-TCA	muffig	0,1 - 2 ng/L	6130-75-2
2,3,6-Trichloranisol	236-TCA	muffig	0,2 - 2 ng/L	50375-10-5
Geosmin	Geosmin	kampferartig	1 - 10 ng/L	19700-21-1
2,3,4-Trichloranisol	234-TCA	muffig	0,2 - 2 ng/L	54135-80-7
2,4,6-Tribromanisol	246TBA	muffig	0,15 - 10 ng/L	607-99-8

Tabelle 1: Analytierte Geruchskomponenten

Verwendete Geräte und Analysebedingungen

Gaschromatograph 6890 (Agilent Technologies)

Säule: HP5-MS, Länge 30 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μ m

Trägergas: Helium

Fluss: 1,5 mL/min (konstant)

Temperaturprofil: 50 °C – 2 min – 10 °C/min – 200 °C – 25 °C/min – 300 °C (2 min)

Massenspektrometer 5973 (Agilent Technologies)

Modus: Single-Ion-Monitoring

ThermoDesorptionSystem TDS A (GERSTEL)

Modus: Split; Temperaturprogramm: 30 °C (0,8 min) – 60 °C/min – 280 °C (5 min)

KaltAufgabeSystem KAS 4 (GERSTEL)

Cryofokussierung bei -100 °C. Anschließend mit 10 °C/s auf 300 °C aufgeheizt und dort 2 Minuten lang gehalten. Die Injektion erfolgte mit Lösungsmittel-ausblendung.

Twister (GERSTEL)

20 mm, 0,5 mm PDMS

Chemische Standards und Reagenzien

- Methanol (Pestizid-Qualität, Merck, Darmstadt)
- Quellwasser für Blindproben und Standards
- 2-Methylisoborneol, 2,4,6-Trichloranisol, 2,3,6-Trichloranisol, 2,3,4-Trichloranisol, 2,3,6-Tribromanisol, Geosmin und 2,4,6-Trichloranisol D₅ (Promochem, Frankreich)
- Vorratslösung für MIB, Geosmin und die Haloanisole aus Quellwasser mit 1 μ g/L bereitet. Bei 4 °C einen Monat lang haltbar.
- Interner Standard: 2,4,6-TCA D5 in Quellwasser (20 μ g/L). Bei 4 °C einen Monat lang haltbar.

Extraktion

- Die Extraktion der Komponenten erfolgte als Parallelbestimmung: In jeweils ein 125-mL-Vial wurden 100-mL Wasserprobe, 5 mL Methanol, 40 μ L interner Standard sowie ein Twister gegeben. Daraufhin wurden die Wasserproben für die Dauer von zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Twister wurde entnommen, trocken getupft, in ein Desorptionsröhrchen aus Glas überführt und im TDS desorbiert.



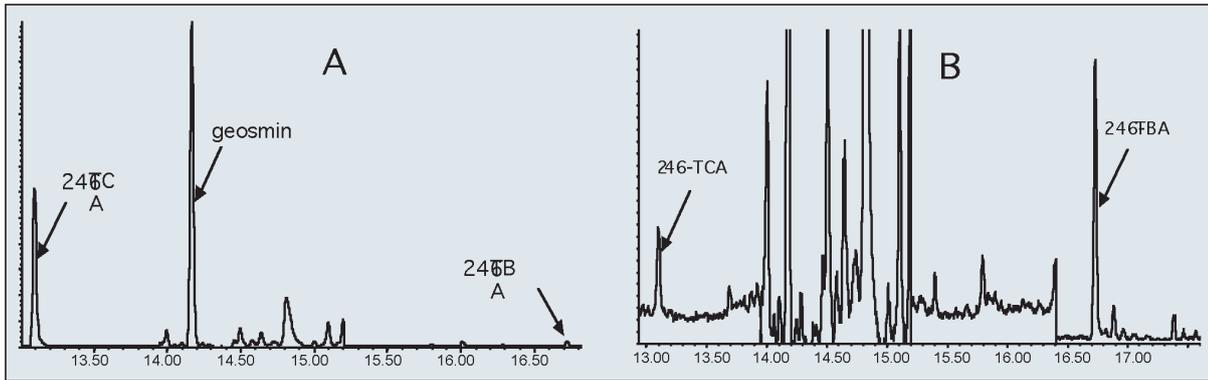
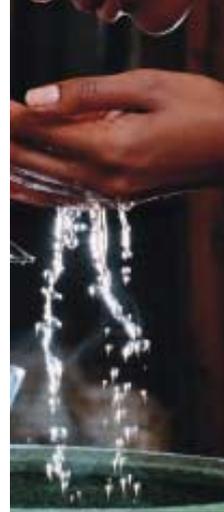


Abbildung 2: Im SIM-Modus erhaltene Chromatogramme der Proben A und B

Validierung der Methode

Die Methode wurde gemäß den AFNOR-Richtlinien XP T 90-210 validiert; die Validierungskriterien wurden für alle Zielkomponenten erfüllt (Tab. 3). Der Praxistest erfolgte unter Anwendung echter Wasserproben, die aufgrund von Beschwerden über Geschmack und Geruch analysiert wurden.

Fall 1

Zwei Proben (A und B) wurden im Haushalt eines Kunden genommen: Probe A hatte einen ausgeprägt muffigen Geruch, Probe B einen leicht muffigen und ausgeprägt metallischen Geruch. Mit dem Twister erfolgte die Extraktion, im SIM-Modus die Analyse mittels GC/MS auf MIB, Geosmin und Haloanisole; Tabelle 4 zeigt die quantitativen Ergebnisse, Abbildung 2 die Chromatogramme.

Die in den Proben gefundenen Komponenten-Konzentrationen erklären den muffigen Geruch. Um weitere Geruchskomponenten zu identifizieren, wurden die Pro-

	R	LOQ ng/L	Wiederholbarkeit in %	Richtigkeit in %	Reproduzierbarkeit in %
MIB	0,9987	1	4 - 10	89	13
2,4,6-TCA	0,9998	0,1	1 - 5	97	4
2,3,6-TCA	0,9998	0,1	4 - 11	97	5
Geosmin	0,9991	0,5	2 - 10	83	9
2,3,4-TCA	0,9998	0,2	7 - 15	87	13
2,4,6-TCA	1,0000	0,2	2 - 9	91	15

Tabelle 3: Ergebnisse der Validierung für die Zielkomponenten

ben erneut mit dem Twister, jedoch ohne internen Standard extrahiert; die Detektion erfolgte im Scan-Modus.

Die olfaktorische Detektion von Probe A ergab bei den Retentionszeiten für 2,4,6-TCA und Geosmin einen ausgeprägt muffigen Geruch; als auffällig erwies sich ein typisch medizinischer Geruch bei 8 sowie ein Lösemittelgeruch bei 14 Minuten. Die olfaktorische Detektion der B-Probe ergab einen mittleren muffigen Geruch bei der Retentionszeit für 2,4,6-TBA sowie einen medizinischen Geruch bei etwa 8 Minuten.

Dank Massenspektrum und Isotopenverhältnis zeigte Probe A eine bromierte Komponente nach 8,4 min sowie eine chlorierte Komponente nach 13,9 min. Der medizinische Geruch ging zurück auf Dibrommethyljodid, einem chlorierten Nebenprodukt, der Lösemittelgeruch mit Tetrachlorbenzol (Abb. 3). In Probe B wurde ebenfalls Dibrommethyljodid nachgewiesen.

	Probe A[C] (ng/L)	Probe B[C] (ng/L)
2-Methylisoborneol	< 1	< 1
2,4,6-Trichloranisol	8,9	0,2
2,3,6-Trichloranisol	< 0,1	< 0,1
Geosmin	5,2	< 0,5
2,3,4-Trichloranisol	< 0,2	< 0,2
2,4,6-Tribromanisol	0,4	1,3

Tabelle 4: Konzentration der Zielkomponenten in den Proben A und B

Fall 2

In einem Wassertank in der Nähe von Paris stank es aus nicht offensichtlicher Ursache. Bei der Probenahme fielen zunächst Risse im Tank auf, und die Geschmacksanalyse des genommenen Wassers ergab einen chlorigen Geschmack, der von einem intensiv muffigen Geschmack überlagert (Schwellentest Nr. 5) wurde. Was aber brachte das Trinkwasser, das aus Grundwasser gewonnen wurde, derart zum Stinken? Auf der Suche nach der Ursache wurde wie folgt verfahren:

Mit Sand wurde durchlüftet und filtriert, um Eisen zu entfernen, dem schloss sich eine Chlorierung an kurz vor dem Einlass in den Tank, um Keime abzutöten.

Die Beschichtung des Tanks ist für Wasser undurchlässig und besteht aus einem synthetischen Zement, der durch Mischen eines grauen elastischen Zements mit einem weißen Kunstharz in wässriger Lösung hergestellt wurde. Die Schicht ist sehr elastisch und setzt keine organischen Komponenten frei.

Das gefilterte und chlorierte Wasser wurde mit dem Twister extrahiert und auf die eingangs genannten Komponenten hin quantitativ analysiert. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Als einzige Geschmackskomponente von sechs fanden wir das 2,4,6-Tribromanisol in einer Konzentration von 5,6 ng/L, was den muffigen Geschmack des Wassers erklärte; das gefilterte Wasser schien keine der genannten sechs Geruchsverursacher zu enthalten.

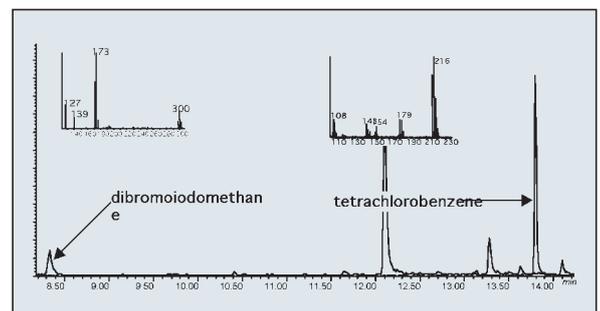


Abbildung 3: Scan-Chromatogramm der Probe A

Während die olfaktometrische Detektion keinen charakteristischen Geruch des gefilterten Wassers ergab, roch das chlorierte Wasser sehr muffigen bei der Retentionszeit von 2,4,6-TBA sowie unterschiedlich phenolisch nach 8, 14 und 17 Minuten.

Um sie gaschromatographisch untersuchen zu können, wurden die phenolischen Komponenten in einer 10 mL Wasserprobe mit 1 g K₂CO₃ und 500 µL Essigsäureanhydrid derivatisiert; die Detektion erfolgte im Scan-Modus. Wir konnten feststellen, außer Phenol enthielt die Probe auch 2,4,6-Trichlorphenol und 2,4,6-Tribromphenol. Die Ergebnisse der Schnüffel- und der MS-Detektion sind in Tabelle 6 zusammengefasst; Abbildung 4 zeigt die erhaltenen Chromatogramme.

Aufgrund vorliegender Ergebnisse wurde die Annahme favorisiert, die Tankbeschichtung habe Phenol freigesetzt, das mit überschüssigem Chlor zu 2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP reagierte. 2, 4, 6-TBA wurde schließlich synthetisiert durch Organismen, die auf der Oberfläche der Beschichtung siedelten. Ungeklärt blieb jedoch, warum trotz Anwesenheit von 2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP nur das 2,4,6-TBA gebildet wurde.

Fall 3

Die sensorische Wasserqualität wurde entlang eines kommunalen Trinkwasserleitungssystems nachweislich schlechter. Beschwerden kamen von Verbrauchern, weit entfernt vom Wasserwerk. Zwei Proben wurden genommen: die erste am Auslass des Wasserwerks (A), die zweite im Haus eines Verbrauchers am Ende des Leitungssystems (B). Probe A hatte einen chlorigen Geruch, während die B-Probe muffig, sumpfig und erdig roch (Schwellentest Nummer: >10).

Die Messung ergab keine Kontamination der A-Probe mit Geosmin, MIB und Haloanisolen. In der B-Probe hingegen wurden 2,4,6-TCA und 2,3,4-TCA in einer Konzentration von 0,1 ng/L beziehungsweise 0,2 ng/L gemessen; damit ließen sich Geschmack und Geruch jedoch nicht erklären. Die Wasserproben wurden ein weiteres Mal mit dem Twister extrahiert – diesmal ohne Zugabe des internen Standards – und erneut analysiert; die Detektion erfolgte olfaktorisch und im Scan-Modus.

Olfaktorisch ergab die Untersuchung der Probe B verschiedene Gerüche; die Untersuchung der A-Probe verlief negativ. Die für die B-Probe erhaltenen Schnüffel- und MS-Ergebnisse finden sich in Tabelle 7: Sieben verschiedene Gerüche konnten erschnüffelt werden, wovon einige mit der Geruchsprofilanalyse übereinstimmten.

Zusammenfassung

Es wurde eine schnelle SBSE-GC-MS-Olfaktometrie-Methode für die Bestimmung von MIB, Geosmin und Haloanisol-Komponenten in Wasser entwickelt.

Die Kombination von GC-MS- und dem Twister (SBSE) führt zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen für alle Komponenten dicht bei oder unterhalb ihrer Geruchsschwellen. Extraktionszeit, Einfluss des Probenvolumens und Lagerzeit wurden untersucht, um die Empfindlichkeit der Messung zu verbessern. Die endgültige Methode wurde gemäß AFNOR-Richtlinien validiert.

Die Linearität wurde mit dem Korrelationskoeffizienten (R) im Bereich von 0,9987 bis 1,000 untersucht. Wiederhol- und Reproduzierbarkeit lagen jeweils unter 15 Prozent und die Wiedergewinnung lag je nach Komponente zwischen 87 und 117 Prozent. Der Twister ließ sich nach Extraktion unter geeigneten Bedingungen sieben Tage lang ohne Komponentenverlust aufbewahren.

Retentionszeit (min)	Geruch	Intensität	Qualifikation(Acetatderivat)
8,5	phenolisch	++++	Phenol
13,7	phenolisch	++	246-Trichlorphenol
15,9	muffig		246-Tribromanisol
16,8	phenolisch	+++	246-Tribromphenol

Tabelle 6: Gerüche, die während des chromatographischen Laufs von Probe B generiert wurden

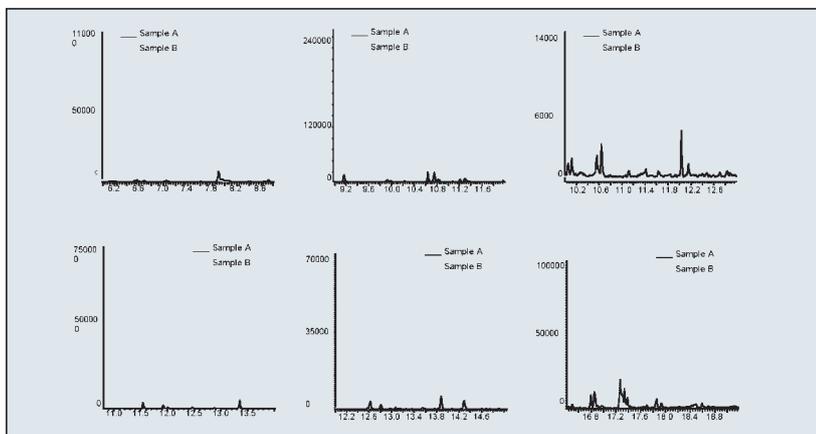


Abbildung 4 zeigt den Vergleich der rekonstruierten Chromatogramme (RIC) von jeder gerochenen Komponente für Probe A und Probe B.

Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) ergab, angewandt auf echte geruchbelastete Wasserproben, eine gute Korrelation zwischen der Geruchsprofilanalyse, der MS-Analyse und der olfaktometrischen Detektion. Bei der Analyse von MIB, Geosmin und Haloanisolen erwies sich die SBSE als hochwirksame und nützliche Technik.

Das vorgestellte Verfahren eignet sich, Geruchskomponenten in Wasser in sehr niedrigen Konzentrationen schneller zu identifizieren als es mit herkömmlichen Techniken bislang möglich ist.

Weitere Informationen: Coupon GA 30 / Twister 10-13

Gefiltertes Wasser [C] (ng/L)	Chloriertes Wasser [C] (ng/L)
2-Methylisoborneol	< 1
2,4,6-Trichloranisol	< 0,1
2,3,6-Trichloranisol	< 0,1
Geosmin	< 0,5
2,3,4-Trichloranisol	< 0,2
2,4,6-Tribromanisol	< 0,2

Tabelle 5: Konzentration der Zielkomponenten in gefiltertem und chloriertem Wasser

Retentionszeit	Geruch	Qualifizierung
7	Schweiß	Phenylacetataldehyd
7,8	sumpfig	Dimethyltrisulfid
10,7	Zitronen	Decanal ?
12	Blume	Undecanal ?
12,8	Schweiß	nicht identifizierbar
12,9 bis 15,2	muffig	Alkylbrombenzolisomere
16,07	ranzig	Isopropyldodecanoat ?
16,8 bis 17,4	Teer	Diisopropylnaphtalen
20,15	Teer	Dodecahydrophenanthren

Tabelle 7 Gerüche, die bei Untersuchung von Probe B festgestellt wurden



Mit dem Twister 440 auf einen Streich

Neue Multirückstandsmethode verbessert den Nachweis von Pestiziden in Lebensmitteln



Autor

Prof. Dr. Pat Sandra
Research Institute for Chromatography (RIC),
Kennedypark 20, B-8500 Kortrijk, Belgium

Pat Sandra ist Teilzeitprofessor für Trennungswissenschaften an den Universitäten Gent, Belgien, und Stellenbosch in Südafrika. Der Experte für Chromatographie ist Direktor des Research Institute for Chromatography (RIC) in Kortrijk, Belgien, einem Leistungszentrum für Forschung und Lehre auf den Gebieten Chromatographie und Massenspektrometrie. Das RIC repräsentiert GERSTEL in Belgien und Frankreich.

Einführung

Die Rückstandsanalytik von Pestiziden in Lebensmitteln erweist sich bislang als sehr zeit- und kostenintensiv. Man ist folglich um Optimierung bemüht und versucht, einzelne Pestizide oder ganze Pestizidklassen, etwa Organochlor-Pestizide (OCP), Organophosphor-Pestizide (OPP) oder Triazine, mittels sogenannter Multirückstandsmethoden (MRM) zu erfassen:

MRM zielen darauf ab, möglichst viele Pestizide mit einer einzigen Analysentechnik zu erfassen – einschließ-

lich Probenvorbereitung und chromatographischer Trennung; ein Pestizid kann schließlich erst dann quantifiziert werden, wenn klar ist, das es in der Probe enthalten ist.

In den letzten Jahren haben die Kapillargaschromatographie und Massenspektrometrie die Multirückstandsanalytik deutlich verbessert; die elektronische Pneumatikregelung (EPC) etwa ermöglichte es, an Retentionszeiten gekoppelte Bibliotheken für GC-gängige Pestizide zusammenzustellen. Das heißt, sobald massenselektive Daten vorliegen, lässt sich ein Pestizid identifizieren; vorausgesetzt, es ist in der digitalen Datenbank gespeichert (1,2). Die RTL-MS-Library von Agilent Technologies umfasst gegenwärtig 567 Substanzen. (RTL = Retention time locking)

Eine MRM setzt eine adäquate Probenvorbereitung voraus; mittlerweile kann sie auf zahlreiche Methoden zurückgreifen. Jetzt wurde erstmals auch die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), also der GERSTEL-Twister, für die Anreicherung von Pestiziden aus unterschiedlichen Matrices evaluiert. Das Ergebnis ist vielversprechend: 440 der in der RTL-MS-Bibliothek von Agilent Technologies gelisteten Pestizide können, ob aus Wasser, Getränken, Früchten oder Gemüse, angereichert und analysiert werden; die Wiederfindungsraten entsprechen den Quantifizierungsgrenzen (LOQ) von Regulierungsbehörden.

Die GERSTEL-TwisterDesortionsUnit TDU gestattet eine effektive und kostengünstige Automatisierung der Twister-RTL-CGC-MS-Multirückstandsmethode, wie sie hier beschrieben ist. Wird die TDU an den MultiPurpose-Sampler MPS 2 von GERSTEL gekoppelt, lassen sich voll automatisiert bis zu 196 Twistern analysieren.

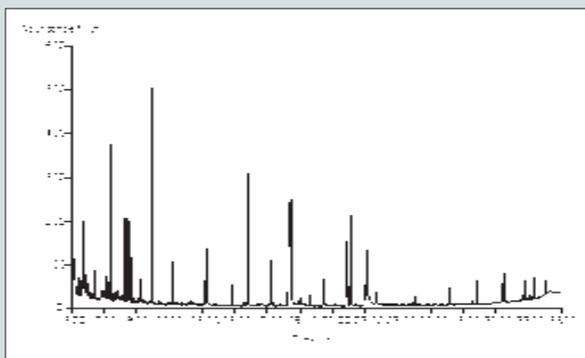


Abbildung 1 Total-Ionen-Chromatogramm der Twister-RTL-CGC-MS-MRM von Trauben

Coupon für die Anforderung von Informationen

Bitte rufen Sie mich an.

Ich wünsche Beratung zu folgendem Thema:

<input type="checkbox"/>	GA 30 / ChemSensor	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	GA 30 / MPS 2	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	GA 30 / TDS	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	GA 30 / Twister 10-13	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>	GA 30 / Twister 14-15	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/>		<input type="text"/>

Anhand der Bestimmung von Pestiziden in Trauben sollen Prinzip und Leistungsfähigkeit der Twister-RTL-CGC-MS-MRM belegt werden. Die nachfolgend beschriebene Probenvorbereitung ist im Übrigen für alle Frucht und Gemüsesorten identisch.

Probenvorbereitung

15 Gramm Trauben (Supermarkt) wurden mit 30 mL Methanol gemischt, 1 mL der Lösung wurde sodann abgenommen, in ein Vial überführt, mit 10 mL Wasser verdünnt und mit einem Twister für die Dauer von 60 Minuten auf einem Magnetrührer durchmischt.

Verwendete Geräte

KaltAufgabeSystem KAS,
ThermoDesorptionSystem TDS, Twister (GERSTEL)

Der Twister wurde entnommen, trockengetupft und bei 280 °C (5 min) im Splitmodus sowie einer Flussrate von 50 mL/min desorbiert. Im KAS erfolgte die Cryofokussierung der Substanzen bei -100 °C; das KAS wurde im Splitmodus betrieben und dann mit 600 °C/min auf 280 °C programmiert hochgeheizt (2 min).

GC 6890 und MS 5973 (Agilent Technologies)

Säule: HP-5MS (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 m)

RTL-Temperaturprogramm: 70 °C – 2 min – 25 °C/min – 150 °C – 3 °C/min – 200 °C – 8 °C/min – 300 °C; Locking war eingestellt auf p'p'-DDT (26,999 min). Das MS wurde im Scan-Modus betrieben (m/z 40 – 500).

Ergebnis

Abbildung 1 zeigt das Total-Ionen-Chromatogramm, auf das die Twister-RTL-CGC-MS-MRM angewandt wurde. Ein typisches Screening-Ergebnis liefert Abbildung 2. Permethrin II wurde durch die Retentionszeit und vier spezifische Ionen identifiziert. Das Screening (Abb. 3) zeigt alle in den Trauben identifizierte Pestizide; wird ein Standard hinzugefügt, lässt sich auch Quantifizieren.

Im 0,1-ppb-Bereich wurde Chlorpyrifos gefunden. Das bedeutet, die Bestimmungsgrenze im Scan-Modus wird leicht erreicht, gleichgültig, ob es sich bei der Matrix um Trinkwasser, Getränke, Obst oder Gemüse handelt. Das Single-Ion-Monitoring erlaubt Messungen im ppt-Bereich und damit die Untersuchung der Null-Toleranz-Grenze von Pestiziden in Babynahrung.

Danksagung

Meinen Mitarbeitern und Co-Autoren des Beitrags in der LC.GC Europe: F. David (RIC) und B. Tienpont (Universität Gent) danke für Ihre Mitwirkung.

Literatur

1. Ph. Wylie and B. Quimby, Agilent Technologies Application note 5967-5860 E (2000) www.chem.agilent.com
2. C. Kai Meng, Agilent Technologies application note 5988-4392EN (2001) www.chem.agilent.com
3. P. Sandra, B. Tienpont and F. David, submitted LC.GC Europe.

Weitere Informationen: Coupon GA 30 / Twister 14-15



Abbildung 2 RTL-Screening von Permethrin II

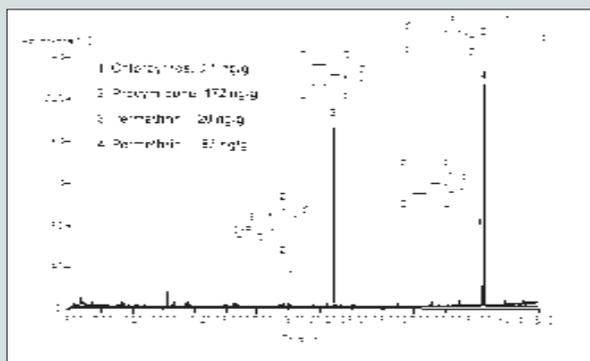


Abbildung 3 Ionen-Extracted-Chromatogramm von Pestiziden, die durch den RTL-Screener in Trauben identifiziert und quantifiziert wurden



Die GERSTEL-TwisterDesorptionsUnit TDU gestattet eine effektive und kostengünstige Automatisierung der Twister-RTL-CGC-MS-Multirückstandsmethode

Bitte vervollständigen Sie Ihre Anschrift, falls erforderlich, und ergänzen Sie Ihre Telefon- und Faxnummer sowie Ihre E-Mail-Adresse.

Telefon

Telefax

E-Mail

45406 Mülheim an der Ruhr

Postfach 10 06 26

GERSTEL GmbH & Co. KG

Absender:

Deutsche Post AG
Entgelt bezahlt
45473 Mülheim



**Unternehmenschaft Niederrhein
ehrt beste Diplomarbeit**

Förderpreis für GERSTEL-Mitarbeiter



**GERSTEL
kompakt**

Hinweise zu Terminen,
Veranstaltungen sowie
weitere Informationen über
das Unternehmen und seine
Solutions erhalten Sie im
Internet unter www.gerstel.de

Von links: Ralf Schwarz,
Vorsitzender der Unternehmerschaft Chemie Niederrhein
überreicht Carlos Gil, Preisträger
des diesjährigen Förderpreises
der Unternehmerschaft, die
Urkunde. Zu den Gratulanten
zählten Prof. Dr. Jürgen Schram,
Leiter des Fachbereichs
Instrumentelle Analytik,
Hochschule Niederrhein, Ludger
Weber und Michael Bähr,
Infracor, sowie Ralf Bremer,
Technischer Geschäftsführer der
GERSTEL GmbH & Co. KG

Krefeld/Mülheim an der Ruhr im Dezember 2002 –
Zum dritten Mal hat die Unternehmerschaft Chemie
Niederrhein ihren Förderpreis für die beste Diplomarbeit
vergeben. Diesjähriger Preisträger ist Carlos Gill, Absolvent
der Hochschule Niederrhein, Fachbereich Chemie,
Schwerpunkt Instrumentelle Analytik und Umweltschutz
und seit einiger Zeit fest integriert im Applikations-Team der
GERSTEL GmbH & Co. KG.

Die Unternehmerschaft zeichnete Gil aus für die Entwicklung
eines Verfahrens, mit dem sich kontinuierlich
Luftschadstoffe ermitteln lassen; die Diplomarbeit entstand
in der Firma Infracor im Chemiepark Marl, NRW.

Carlos Gil verwendete für seine Diplomarbeit einen Prototypen
des patentierten dynamischen Standardgas-PreparationSystem
SPS von GERSTEL, mit dem sich gasförmige Kalibriergasgemische
für die Thermo-desorption schnell und kostengünstig herstellen
lassen. Das Ergebnis konnte sich sehen lassen:

Aus 15 eingereichten Diplomarbeiten stach die des gebürtigen
Spaniers deutlich hervor: Sie werde den Preiskriterien in besonderer
Weise gerecht, urteilte die Jury. Die für die Preisvergabe zugrundeliegenden
Kriterien wie Praxisnähe und Wirtschaftlichkeit seien schon dadurch
erwiesen gewesen, dass sich Verfahren und Gerät bereits mehrfach
im Einsatz befänden, sagte Vorstandsvorsitzender Ralf Schwarz.

Impressum

Herausgeber

GERSTEL GmbH & Co. KG,
Aktienstraße 232 – 234,
45473 Mülheim an der Ruhr

Redaktion

Guido Deußing,
ScienceCommunication,
Redaktionsbüro, Neuss
guido.deussing@t-online.de

Wissenschaftlicher Beirat

Dr. Arnd Heiden,
arnd_heiden@gerstel.de

Eike Kleine-Benne,
eike_kleine-benne@gerstel.de

Gestaltung

Paura Design, Hagen

Druck

BasseDruck, Hagen

ISSN 1618-5900

GERSTEL

GLOBAL ANALYTICAL SOLUTIONS

GERSTEL GmbH & Co. KG
Aktienstraße 232 - 234
D-45473 Mülheim an der Ruhr

+49 (0) 208 - 7 65 03-0

+49 (0) 208 - 7 65 03 33

gerstel@gerstel.de

www.gerstel.de

GERSTEL Inc.
Caton Research Center
1510 Caton Center Drive, Suite H
Baltimore, MD 21227, USA

+1 (410) 247 5885

+1 (410) 247 5887

info@gerstelus.com

www.gerstelus.com

GERSTEL AG
Enterprise
Surentalstrasse 10
CH-6210 Sursee

+41 (41) 9 21 97 23

+41 (41) 9 21 97 25

gerstel@ch.gerstel.com

www.gerstel.de

GERSTEL

DIN EN ISO 9001

GERSTEL, GRAPHPACK und TWISTER
sind eingetragene Warenzeichen der
GERSTEL GmbH & Co. KG.

Änderungen vorbehalten.

Printed in the Fed. Rep. of Germany
0802 b

© Copyright by GERSTEL GmbH & Co. KG