

Marco Rinaldi

Optimierung der MTBE-Bestimmung in Umweltproben mittels HS-SPME und GC/FID-Analyse

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2009 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783836635929

Marco Rinaldi

Optimierung der MTBE-Bestimmung in Umweltproben mittels HS-SPME und GC/FID-Analyse

Marco Rinaldi

Optimierung der MTBE-Bestimmung in Umweltproben mittels HS-SPME und GC/FID-Analyse

Marco Rinaldi

Optimierung der MTBE-Bestimmung in Umweltproben mittels HS-SPME und GC/FID-Analyse

ISBN: 978-3-8366-3592-9

Herstellung: Diplomica® Verlag GmbH, Hamburg, 2009

Zugl. Hochschule Esslingen, Esslingen, Deutschland, Diplomarbeit, 2009

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden und der Verlag, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

© Diplomica Verlag GmbH

<http://www.diplomica.de>, Hamburg 2009

Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei allen bedanken, die zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Gerolf Marbach, für die Bereitstellung des Themas und die hervorragende wissenschaftliche Betreuung während der Arbeit.

Frau Dipl. Ing. Edda Binder, die mir in technischen und organisatorischen Fragen stets hilfreich zur Seite stand.

Herrn Dr. phil. Jürgen Kraut, für die Aufnahme der hervorragenden rasterelektronenmikroskopischen Bilder.

Allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeiter der Hochschule Esslingen, die mich hilfreich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

I Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Verfahren zur Analyse von Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) in wässrigen Umweltproben mittels Kopfraum-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) und Kapillargaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) zum Einsatz im Analytiklabor der Hochschule Esslingen zu entwickeln. Diesbezüglich soll in dieser Arbeit die Extraktion und Aufkonzentrierung mittels HS-SPME soweit optimiert werden, dass eine verlässliche quantitative gaschromatographische Bestimmung von MTBE im Ultraspurenbereich möglich wird, um das Monitoring von MTBE in allen Arten von Gewässern und wässrigen Umweltproben zu ermöglichen.

II Abstract

Das Kraftstoffadditiv Methyl-tertiär-butylether (MTBE) zählt zu den meistproduzierten organischen Verbindungen weltweit. Es wird hauptsächlich den Ottokraftstoffen zugesetzt, um die Klopfestigkeit zu erhöhen. Aus diesem Grund ist der Ge- und Verbrauch weit verbreitet und die damit verbundenen Immissionen – insbesondere in die aquatische Umwelt – unvermeidbar.

Da die Gewässerbelastung durch MTBE noch unzureichend untersucht ist und die Beobachtung ausgeweitet werden soll, wird in der vorliegenden Arbeit ein Analyseverfahren für die MTBE-Bestimmung in wässrigen Umweltproben zur Anwendung im Analytiklabor der Hochschule Esslingen entwickelt. Dieses Verfahren soll ein einfaches Monitoring der Gewässerbelastung sowie allgemein die Gehaltsbestimmung von MTBE in wässrigen Umweltproben ermöglichen.

Um den Analyten aus den Proben zu extrahieren wurde die Kopfraum-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) und zur anschließenden analytischen Bestimmung die Kapillargaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) verwendet.

Bezüglich der Extraktion wurden neben der Salzzugabe auch die Probentemperatur sowie die Extraktionszeit der Probe untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Salzzugabe zur Probe die Ausbeute der Extraktion am stärksten beeinflusst. Die Extraktionszeit des entwickelten Analyseverfahrens beträgt 30 min. und wird bei einer Wasserbadtemperatur von 35 ± 1 °C durchgeführt. Die Probe wird zur Erhöhung der Volatilität von MTBE bis zur Sättigung mit Salz versetzt.

Trotz aufgetretener Störsubstanzen konnte dennoch eine Nachweisgrenze von 36 ng/L mit einem Verfahrensvariationskoeffizienten von 4,57 % erreicht werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass mit dieser Methodenkombination eine analytische MTBE-Bestimmung im Analytiklabor der Hochschule Esslingen im Ultraspurenbereich möglich ist und darüber hinaus noch ein großes Potential zum Ausbau der Leistungsfähigkeit ausgeschöpft werden kann.

The fuel additive Methyl tertiary butyl ether (MTBE) is ranked as one of the most-produced organic compounds worldwide. It is added mostly to gasoline to enhance its anti-knock characteristic. That's the reason of widespread consumption and the inevitable immission particular into the aquatic environment.

Due to the insufficiently examined pollution of the aquatic environment by MTBE and the efforts to expand the monitoring, a procedure to quantificate MTBE in watery environmental samples for the application in the analytics lab of the University of Applied Science Esslingen is developed and optimized in this thesis. This procedure should allow an easy monitoring of the pollution by MTBE in the aquatic environment as well as in all kinds of watery environmental samples.

The headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) was used to extract the analyte and capillary gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) was used for the subsequent analytic determination.

Concerning the extraction yield, salt addition, sample temperature and the extraction time was examined, with the result that the salt addition influences extraction the strongest. The extraction time of the developed analysis procedure is 30 min and is carried out at a water bath temperature of 35 ± 1 °C. To enhance the volatility of MTBE salt is added up to saturation to the sample.

In spite of appeared interfering substances a limit of detection of 36 ng/L with a relative standard deviation of 4.57 % could be still reached.

It is shown that a quantification of MTBE in ultratrace concentrations is possible, in the analytics lab of the University of Applied Science Esslingen, with the method combination of Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and capillary gas chromatography with flame ionisation detection (GC-FID). Furthermore there is still a big potential that can be exploited to increase the efficiency.

Inhaltsverzeichnis

I Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit	I
II Abstract	II
III Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Antiklopf-Additive in Ottokraftstoffen	3
2.2 Das Kraftstoffadditiv MTBE	5
2.2.1 MTBE-Gehalt von Benzin in der EU	5
2.2.2 MTBE-Synthese und Produktion	6
2.2.3 Physikochemische Eigenschaften von MTBE	7
2.2.4 Umweltverhalten von MTBE	9
2.2.5 Toxizität von MTBE	11
2.2.6 Gewässerbelastung durch MTBE in Deutschland	11
2.3 Gaschromatographie	13
2.3.1 Einführung	13
2.3.2 Wesentliche Bauteile und Funktionen	14
2.3.3 Das Gaschromatogramm und seine Kenngrößen	17
2.4 Probenvorbereitung und Extraktion in der MTBE-Analytik	21
2.4.1 Solid-Phase-Microextraction (SPME)	22
2.4.2 Aufbau der Probenaufgabe-Einheit	22
2.4.3 Verwendete SPME-Faser	23
2.4.4 Extraktionsvorgang	23
2.4.5 Prinzip der Ab-/Adsorption aus dem Gasraum	25
2.5 Stand der Technik	28
3 Experimenteller Teil	34
3.1 Allgemeine Angaben	34
3.2 Geräteoptimierung	37
	IV

3.2.1	Optimierung der Injektion	37
3.2.2	Einstellung des Flammenionisationsdetektors (FID)	38
3.3	Optimierung gaschromatographischer Parameter	39
3.3.1	Erstellung und Optimierung des Temperaturprofils	39
3.3.2	Optimierung der Trägergasströmung	43
3.4	Untersuchung der Störsubstanzen	44
3.5	Probenvorbereitung und Extraktion	48
3.5.1	Optimierung der Extraktionsdauer	48
3.5.2	Optimierung der Salzzugabe	49
3.5.3	Optimierung der Wasserbadtemperatur	50
3.6	Kalibrierung und statistische Kenngrößen	52
3.6.1	Herstellung der Kalibrier-Standards	52
3.6.2	Kalibrierung und Verfahrenskenngrößen	53
3.7	Validierung des Verfahrens	54
3.7.1	Prüfung auf Richtigkeit des Verfahrens	54
3.7.2	Präzision des Analyseverfahrens	55
3.7.3	Linearität der Kalibrierung	56
3.7.4	Residualanalyse	58
3.7.5	Korrelationskoeffizient	59
3.7.6	Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze	59
3.8	Messung von Gewässerproben	61
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Chromatographische Trennung	63
4.2	Untersuchung der Störsubstanzen	64
4.3	Extraktion	65
4.4	Kalibrierung	66
4.5	Messung der Gewässerproben	67
5	Zusammenfassung und Ausblick	68
6	Literaturverzeichnis	70