



Wasseranalytik



Gerührt, nicht geschüttelt

Der folgende Beitrag beschreibt ein sensitives Verfahren zur quantitativen Bestimmung von rund 100 Kontaminanten in Oberflächengewässern. Den zentralen Bestandteil der grundlegenden GC-MS/MS-Methode bildet die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) mit dem GERSTEL-Twister. Die SBSE-Technologie als Anreicherungstechnik der Wahl gewährleistet eine einfache, leistungsfähige und hochempfindliche Wasseranalytik gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie (2013/39/EU).

Von Dr. Oliver Lerch und Jasmin Zboron

Im Jahr 2000 haben Parlament und Rat der Europäischen Staatengemeinschaft (EG) eine Richtlinie (2000/60/EG) erlassen [1], die den Schutz und die Verbesserung von Zustand und Qualität aller Oberflächengewässer und des Grundwassers fokussiert. Erweitert und modifiziert wurde die Richtlinie in den Jahren 2008 (2008/105/EG) [2] und 2013 (2013/39/EU) [3]. Im Resultat verpflichtet die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL bzw. Water Framework Directive [WFD]) der Europäischen Union (EU) alle Mitgliedsstaaten, Maßnahmen zu ergreifen, die es ermöglichen, den Zustand und die Güte der in ihren Bereich fallenden Gewässer kontinuierlich zu überwachen und zu verbessern.

Überwacht werden sollen nicht allein ökologische Parameter, sondern auch chemische und toxische Belastungen. Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WFD) listet prioritäre Stoffe und Stoffgruppen auf, die zu

überwachen sind. Umweltqualitätsnormen (UQN) legen Schadstoffkonzentrationen fest, die perspektivisch in Oberflächengewässern nicht überschritten werden dürfen. Differenziert werden sowohl Jahresdurchschnittskonzentrationen (JD-UQN) und zulässige Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) als auch UQN für Binnengewässer, sprich für Flüsse und Seen, sowie sonstige Oberflächengewässer, zum Beispiel Küstengewässer.

Anforderungsprofil im Blick

Analysenmethoden, die im Rahmen der EU-WFD eingesetzt werden, haben Mindestleistungskriterien zu erfüllen: Von ihnen verlangt wird etwa eine Bestimmungsgrenze von höchstens 30 Prozent der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) sowie eine relative Messunsicherheit von maximal 50 Prozent ($k = 2$) an



Foto: GERSTEL / Wolfram Schroll

GERSTEL-MPS-SBSE-TDU-GC-MS/MS-System für die Bestimmung von rund 100 Kontaminanten, u. a. jener organischen Verbindungen, die von der EU-Wasserrahmenrichtlinie als prioritär bezeichnet werden.

der Konzentration der jeweiligen UQN. Lassen sich diese Kriterien in Ermangelung geeigneter Analysemethoden nicht erfüllen, gewährt die EU-WFD Spielraum: Die Überwachung sollte in diesem Fall mit der besten verfügbaren Technik erfolgen, sofern keine übermäßigen Kosten damit verbunden sind.

Ungeachtet dieses Spagats zwischen Nutzwert und Investition sind weitere, vor allem analytische Herausforderungen zu meistern. Es gilt beispielsweise, die geforderten sehr niedrig angesetzten LOQs zu erreichen, die zum Teil im unteren Nanogramm- beziehungsweise Subnanogramm-pro-Liter-Bereich liegen. So leitet sich aus der EU-Wasserrahmenrichtlinie etwa eine Bestimmungsgrenze von 0,051 ng/L für Benzo[a]pyren ab. Um diesen Wert zu realisieren, bedarf es einer höchst sensiblen Mess- und effizienten Anreicherungstechnik wie der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE).

SBSE in der Wasseranalytik bewährt

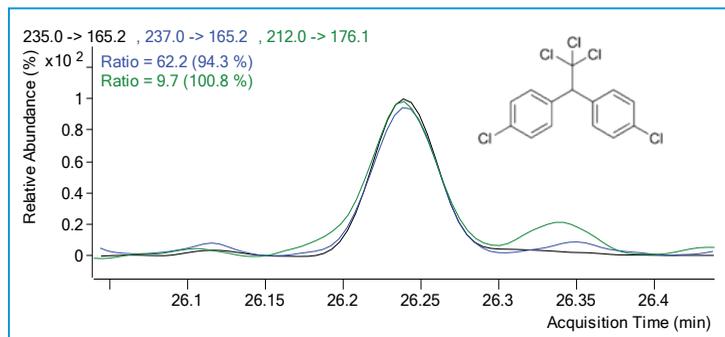
Bereits vor einigen Jahren überzeugte die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) beim Nachweis von Pestiziden und schwerflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Wasser. Das Referat „Spezielle Analytik für Umweltüberwachung“ des Bayerischen Landesamts für Umwelt berichtete seinerzeit, die SBSE beziehungsweise der patentierte GERSTEL-Twister, mit dem die SBSE in der Laborpraxis erfolgt, habe die Anforderungen der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) im Rahmen eines Ringversuchs mustergültig erfüllt. Obendrein habe sich die Methode bei der Untersuchung von Oberflächengewässern und auch bei der Bestimmung prioritärer Stoffe gemäß Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG bestens bewährt [4].

Aufgrund intensiver Forschung und kontinuierlicher Weiterentwicklung entsprechender Applikationen lassen sich heute mit der SBSE die in der Wasserrahmenrichtlinie der EU (2013/39/EU) gelisteten GC-gängigen prioritären Stoffe mit nur einer Methode hochsensitiv bestimmen. Unter geeigneten Extraktionsbedingungen gelingt die Bestimmung einer großen Bandbreite unter-

schiedlich polarer Verbindungen, auch von Komponenten anderer Gesetzeswerke wie der 2015/495/EU oder der Deutschen Oberflächengewässerverordnung (Ausfertigungsdatum 20. 7. 2011).

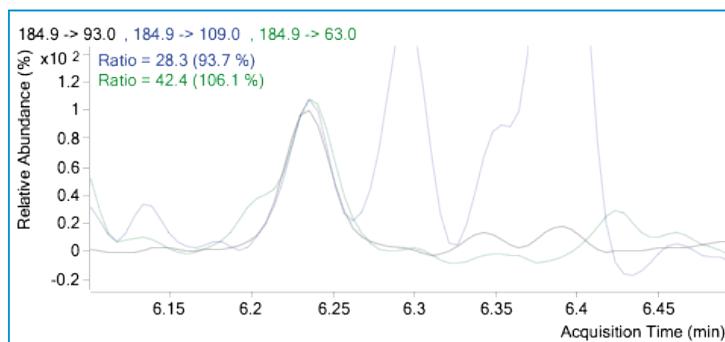
Die SBSE in der Detailbetrachtung

Das Extraktionsmedium der SBSE ist der patentierte Twister (GERSTEL), ein spezielles Rührstäbchen für Magnetrührer, das mit einem Sorbensmaterial ummantelt



Chromatogramm von p,p'-DDT bei einer Konzentration von 0,068 ng/L, gespielt in Flusswasser

Abbildung: GERSTEL



Chromatogramm von Dieldrin bei einer Konzentration von 0,12 ng/L, gespielt in Flusswasser

Abbildung: GERSTEL

Analyt	Bestimmungsgrenze [ng/L]	Analyt	Bestimmungsgrenze [ng/L]	Analyt	Bestimmungsgrenze [ng/L]
Acenaphthen	1,00	alpha-Endosulfan	0,070	PCB 81	0,039
Acenaphthylen	0,10	beta-Endosulfan	0,059	PCB 105	0,043
Aclonifen	0,56	Endosulfan sulfat	0,052	PCB 114	0,036
Alachlor	0,42	Endrin	0,043	PCB 118	0,012
Aldrin	0,066	Endrin keton	0,052	PCB 123	0,037
Ametryn	0,069	Ethofumesat	0,073	PCB 126	0,050
Anthracen	0,061	Fenitrothion	0,024	PCB 156	0,046
Atrazin	0,18	Fenpropimorph	0,13	PCB 157	0,047
Benz[a]anthracen	0,076	Fluoranthen	1,00	PCB 167	0,044
Benzo[a]pyren	0,033	Fluoren	0,45	PCB 169	0,054
Benzo[b]fluoranthen	0,078	Heptachlor	0,052	PCB 189	0,054
Benzo[g,h,i]perylen	0,049	Heptachlorepoxyd	0,052	Pendimethalin	0,094
Benzo[k]fluoranthen	0,081	Hexachlorbenzol	0,10	Pentachlorbenzol	0,075
Bifenox	0,47	Hexachlorbutadien	0,043	Pentachlorphenol	3,00
Biphenyl	9,00	alpha-Hexachlorcyclohexan	0,052	Phenanthren	2,50
Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	134	beta-Hexachlorcyclohexan	0,13	Picolinafen	0,26
Chlordan, cis	0,052	gamma-Hexachlorcyclohexan	0,052	Prometon	0,18
Chlordane, trans	0,026	delta-Hexachlorcyclohexan	0,052	Prometryn	0,13
Chlorfenvinphos	0,084	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,044	Propazin	0,057
Chlorpyrifos-Ethyl	0,024	Isodrin	0,16	Propiconazol	0,14
Chrysen	0,027	Methoxychlor	0,083	Propyzamid	0,35
Cybutryn (Irgarol 1051)	0,030	Metolachlor	0,064	Pyren	0,45
Cypermethrin (Isomerenmix)	0,12	Naphthalin	5,00	Quinoxifen	0,087
p,p'-DDD	0,020	Nonylphenol	8,80	Simazin	1,90
p,p'-DDE	0,017	Octylphenol	0,46	Terbutryn	0,10
o,p'-DDT	0,052	Oxadiazon	0,082	Triallate	0,084
p,p'-DDT	0,067	PBDE 28	0,018	Tributyl phosphat	9,70
Dibenz[a,h]anthracen	0,073	PBDE 47	0,015	1,2,3-Trichlorbenzol	0,95
Dichlobenil	2,10	PBDE 99	0,050	1,2,4-Trichlorbenzol	1,20
Dichlorvos	0,073	PBDE 100	0,011	1,3,5-Trichlorbenzol	0,18
Dicofol	0,15	PBDE 153	0,032	Triclosan	1,40
Dieldrin	0,034	PBDE 154	0,020	Trifluralin	0,19
Diflufenican	0,16	PBDE 183	0,13	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP)	29,00
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	5,90	PCB 77	0,041		

Bestimmungsgrenzen, ermittelt gemäß DIN 32645 unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Präzision und Richtigkeit. Sofern die Wasserprobe frei von bzw. nur gering belastet mit dem jeweiligen Analyten war, wurden die Bestimmungsgrenzen in der Matrix Oberflächenwasser ermittelt.

ist. Dabei handelt es sich entweder um Polydimethylsiloxan (PDMS-Twister) oder um ein Ethylenglycol-Silikon-Polymer (EG-Silikon-Twister). Das Extraktionsprinzip der SBSE beruht, vergleichbar der Flüssigflüssigextraktion (LLE), auf der Verteilung der Analyten zwischen der Wasserphase und der Extraktionsphase des Twisters. Im hier beschriebenen Fall kommt der PDMS-Twister zum Einsatz. Die Extraktion respektive die Anreicherung der Analyten erfolgt, während der Twister die Probe durchmischt. Anschließend wird er der Probe entnommen, getrocknet und in einem Glasliner in einen Thermodesorber (GERSTEL-ThermalDesorption Unit [TDU], ThermalDesorptionSystem [TDS]) überführt. Die thermische Desorption der angereicherten Analyten aus der Twister-Sorptionsphase erfolgt vollautomatisiert mittels GERSTEL-MPS. Die Analyten werden im GC-Einlass (GERSTEL-KaltAufgabeSystem [KAS]) fokussiert, durch Erhöhung der Temperatur auf die GC-Säule überführt, dort aufgetrennt und anschließend mithilfe eines Massenspektrometers detektiert. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, die angereicherten Analyten in ihrer Gesamtheit aufzugeben und zu detektieren. Der PDMS-Twister eignet sich für die Extraktion und Anreicherung mittel- bis unpolarer Analyten, der EG-Silikon-Twister vor allem für die Bestimmung polarer Komponenten mit

Wasserstoffdonator-Funktion, zu denen Phenole, Alkohole und Säuren zählen.

Einfache und effiziente Wasseranalyse

Angewendet haben wir die SBSE mit dem Twister auf die in der EU-Wasserrahmenrichtlinie gelisteten GC-gängigen Verbindungen. Ziel war es, nicht nur die vorgegebenen LOQs zu erreichen, sondern auch, wie in der EU-WFD vorgegeben, jene Verbindungen, etwa polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), quantitativ zu bestimmen, die Schwebstoffen und Partikeln in der Wasserprobe anhaften. Dieses Vorhaben, sprich die Erfassung an Schwebstoffen adsorbierter chemischer Verbindungen, verlangt eine besondere Vorgehensweise: Zunächst wendeten wir die klassische SBSE wie oben beschrieben auf die jeweilige Wasserprobe an. Mehr als 100 mL Probenvolumen bedarf es nicht, um mittels SBSE eine aussagekräftige Analyse durchzuführen. Wir ließen einen Twister die Probe nach Zugabe des internen Standards für fünf Stunden durchmischen, um die frei im Wasser vorliegenden organischen Verbindungen zu extrahieren. Der Twister wurde entnommen, dann versetzten wir dieselbe Probe mit einem organischen Modifier und extrahierten sie über Nacht erneut mit einem zweiten Twister

bei erhöhter Temperatur. Auf diese Weisen ließen sich die an Partikeln im Wasser anhaftenden Verbindungen freisetzen und in eine extrahierfähige Form überführen. Der zweite Twister wurde zusammen mit dem ersten in einen Glasliner überführt und gemeinsam in der ThermalDesorptionUnit (TDU) temperaturprogrammiert desorbiert (90-300 °C), wobei die Analyten bei -40 °C im KaltAufgabeSystem (KAS) zwischenfokussiert wurden. Durch schnelles Aufheizen des KAS erfolgte der Transfer auf die GC-Trennsäule, in unserem Fall eine HP-5ms Ultra Inert (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) von Agilent Technologies. Nach ihrer Auftrennung wurden die Analyten in einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (Agilent Technologies 7010) im Multi-Reaction-Monitoring-Modus (MRM) detektiert.

Erfolgreiche Analyse von Wasserkontaminanten

Mit der SBSE-GC-MS/MS-Analyse haben wir erfolgreich, überaus effizient und sensitiv chemische Rückstände in Wasser analysieren können. Mit nur drei Ausnahmen, die auch konventionell im geforderten Konzentrationsbereich von zum Teil sub-pg/L nur sehr schwer nachzuweisen sind – hierbei sprechen wir von den Verbindungen Cypermethrin, Heptachlor und Heptachlorepoxyd – konnten wir alle in der EU-Wasserrahmenrichtlinie gelisteten GC-gängigen Komponenten im Rahmen der vorgegebenen LOQs beziehungsweise sogar empfindlicher bestimmen. Die geforderte Bestimmungsgrenze für Oberflächenwasser gemäß EU-Richtlinie liegt etwa für Dichlorvos bei 0,18 ng/L, mit der SBSE erreichten wir 0,073 ng/L. Für Benzo(a)pyren verlangt die EU-Richtlinie 0,051 ng/L, mit der SBSE erreichten wir 0,033 ng/L. Bei Pentachlorbenzol sieht die Richtlinie ein LOQ von 2,1 ng/L vor, wir konnten mit der SBSE die Bestimmungsgrenze auf 0,075 ng/L senken (siehe Tabelle 1). Vergleichbare Resultate wurden bei rund 100 anderen Kontaminanten erzielt. Relative Standardabweichungen der Analysenwerte unter Wiederholbedingungen nahe der jeweiligen Bestimmungsgrenze lagen für die große Mehrheit der Substanzen im Bereich zwischen zwei und zehn Prozent, bei einem Mittelwert von 6,9 Prozent, wobei die Richtigkeit sich meist zwischen 90 und 110 Prozent, bewegte. Die Extrahier- und Quantifizierbarkeit Partikel-adsorbierter Analyten wurde mithilfe eines zertifizierten Referenzsediments (WEPAL SETOC 745) überprüft und bestätigt. Zertifizierte Analysenwerte lagen für PAKs und einige chlorierte Verbindungen vor.

Die SBSE in der Bewertung

Die SBSE mit dem GERSTEL-Twister ist einfach zu handhaben und arbeitet höchst sensitiv, nicht nur im hier beschriebenen Fall des Nachweises der in der EU-Wasserrahmenrichtlinie gelisteten prioritären Stoffe. Ihre große Empfindlichkeit beruht insbesondere auf der bauartbedingten großvolumigen Twister-Phase von in unserem Fall 63 µL, die einen hohen Anreicherungsfaktor ge-



Foto: GERSTEL / Wolfram Schroll

Die Extraktion respektive die Anreicherung der Analyten erfolgt, während der Twister die Probe durchmischt. Anschließend wird er der Probe entnommen, getrocknet und in einem Glasliner in eine GERSTEL-TDU überführt. Die thermische Desorption der angereicherten Analyten aus der Twister-Sorptionsphase erfolgt vollautomatisiert mittels GERSTEL-MPS. Die Analyten werden im GERSTEL-KaltAufgabeSystem (KAS) fokussiert, durch Erhöhung der Temperatur auf die GC-Säule überführt, dort aufgetrennt und anschließend mittels eines Massenspektrometers detektiert.

währleistet. Infolge der Thermodesorption des gesamten Twisters werden nicht nur aliquote Teile, sondern die angereicherten Analyten in ihrer Gesamtheit auf den GC überführt, was in Kombination mit einem nachweisstarken Triple-Quadrupol-Massenspektrometer niedrigste Bestimmungsgrenzen im Sub-ng/L-Bereich für Wasserproben von nur 100 mL gewährleistet. Weiteres Plus der Twister-Technologie: Die Gesamtmethode bedarf nur eines deutlich reduzierten Einsatzes konventionell üblicher, zum Teil umwelttoxischer Lösemittel – was sich insbesondere im Bereich der Analyse von Oberflächen- und Grundwasser als sinnvoll und nachhaltig erweist.

Referenzen

- [1] RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- [2] RICHTLINIE 2008/105/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG
- [3] RICHTLINIE 2013/39/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik
- [4] Manfred Sengl und Sonja Krezmer, Keine Frage der Größe: Pestizide und SHKW effizient nachweisen, GERSTEL Aktuell 41 (2010) 16-19 (www.gerstel.de/de/GA41-Pestizide-shkw.htm [20. 03. 2018])