



INFOR-Projekt Nr. 189

Machbarkeitsstudie für eine Schnellmethode zur Quantifizierung von Kohlenwasserstoffspuren aus Mineralölen in der Papierherstellung

Schlussbericht

Juli 2017

Papiertechnische Stiftung (PTS)
München

Prof. Dr. Frank Miletzky

Projektbearbeiter:
Dr. Markus Kleebauer

INFOR-Projekt Nr. 189

Machbarkeitsstudie für eine Schnellmethode zur Quantifizierung von Kohlenwasserstoffspuren aus Mineralölen in der Papierherstellung

Forschungsstelle

Papiertechnische Stiftung (PTS), München

Projektbearbeiter

Dr. Markus Kleebauer

Juli 2017

Projektbegleiter:

Konstantinos Kalessios

Otto Bruder

Dr. Alexander Fried

Heiner Grussenmeyer

Andreas Hacke

Dr. Christian Torborg

Hartmut Sindel

Klaus Spielmann / Roland Thiemann

Dr. Christoph Persin

Xaver Weig

Georg Besold

Reinhold Walter

Mitsubishi Bielefeld Mill

ProNaro

DS Smith

Stora Enso Mönchengladbach

Gebr. Grünewald

Sappi Alfeld

SCA Mannheim

VPW

VDP

Moritz J. Weig

Kübler & Niethammer

Pfleiderer Teisnach GmbH & Co. KG

Kontakt:

Papiertechnische Stiftung

Dr. Markus Kleebauer

Heßstraße 134

80797 München

Tel.: 089-12146-387

Fax: 089-12146-36

E-Mail: Markus.Kleebauer@ptspaper.de

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Verzeichnis der Abkürzungen	6
3	Ausgangssituation und Problemstellung	7
4	Projektziel	8
5	Vorgehen und Lösungsweg.....	9
6	Ergebnisse	9
6.1	AP1 – Erstellung eines Anforderungsprofils als Bewertungsgrundlage	9
6.2	AP2 – Recherche nach potenziell geeigneten Methoden	12
6.2.1	Sampler für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe.....	13
6.2.2	Abtrennung störender Bestandteile.....	19
6.2.3	Systeme zu Detektion flüchtiger und schwerflüchtiger Stoffe	20
6.3	AP3 – Sammlung und Bewertung der Recherchedaten	32
6.4	AP4 – Prüfung auf Anwendbarkeit	33
7	Anhang.....	39
8	Literaturverzeichnis	40

1 Zusammenfassung

Hintergrund und Zielsetzung

In Vorbereitung auf die geplante gesetzliche Regulierung des Übergangs von Mineralöl aus Papierverpackungen auf Lebensmittel werden sehr viele Rohstoffe und Papiere in verschiedenen Prozess- und Fertigungsstufen auf ihre Mineralölgelhalte hin untersucht. Die gegenwärtigen Bestimmungsmethoden erfordern vor allem bei der Probenvorbereitung einen sehr hohen Aufwand und sind deshalb langsam und kostenintensiv.

Ziel des Forschungsvorhabens war der Nachweis der technischen Machbarkeit einer Schnellmethode zur Bestimmung von Mineralölsuren. Der Nachweis sollte im Rahmen einer Machbarkeitsstudie erbracht werden.

Vorgehen und Ergebnisse

Als Grundelemente für eine Schnellmethode werden eine Vorrichtung zur Erfassung und Anreicherung von Mineralölsuren (Sampler), eine Vorrichtung zur Abtrennung störender Bestandteile und schnelle Detektoren benötigt. Je empfindlicher und selektiver die eingesetzten Detektoren sind, umso geringer kann die Effektivität der beiden anderen Grundelemente ausfallen.

Im Zuge der Recherchen konnten viele zum Teil mobile Geräte ermittelt werden, die einfach zu handhaben sind und die drei genannten Grundelemente bereits enthalten. Sie enthalten Vorrichtungen zum Sammeln und Anreichern von flüchtigen Verbindungen, wobei letzteres meist durch Adsorption auf geeigneten Adsorbentien erreicht wird. Durch sorgsame Auswahl der Adsorbentien kann auch eine Vortrennung erreicht werden. Als mögliche Detektoren bzw. Detektionsmethoden wurden betrachtet: Halbleiter-Gassensoren insbesondere Metalloxidsensoren, Schwingquarz-Sensoren wie z.B. SAW- (Surface Acoustic Wave) Sensoren, Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS), Massenspektroskopie (MS), Infrarotspektroskopie (FTIR), Nahinfrarotspektroskopie (NIR), Flammenionisationsdetektoren (FID) und Photoionisationsdetektoren (PID). Dabei zeigte sich, dass außer bei den in der Gaschromatographie bereits benutzten Detektoren sehr viel Entwicklungsaufwand notwendig sein würde, um die Potenziale der anderen Detektoren zu erschließen.

In Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde deshalb festgelegt, dass sich die Machbarkeitsstudie vor allem auf eine schnellere Labormethode konzentrieren soll, mit der die aufwändige und lange Probenvorbereitung der heutigen gaschromatographischen Methode verkürzt werden kann. Eine Neubewertung der Rechercheergebnisse unter dieser Vorgabe führte dazu, dass die am schnellsten umsetzbare Lösung, in einem Ersetzen der bisherigen nasschemischen Schritte (Lösemittelextraktion, Festphasenextraktion) durch einen thermischen Extraktionsschritt besteht. Für die thermische Extraktion von Proben stehen heute eine Vielzahl an Probengebern und Ausheizvorrichtungen zur Verfügung, die direkt an Gaschromatographen angekoppelt werden können. Die durch Ausheizen aus den Proben entweichenden Stoffe können mittels Kryo- und/oder Adsorptionsfallen angereichert und für die Injektion in den Gaschromatographen aufbereitet werden.

Testmessungen

Durch Testmessungen wurde dieses Ergebnis der Studie weiter untermauert. Zu diesem Zweck wurden Papiere mit bekannten Mineralölgehalten mit einem Gaschromatographen analysiert, der über eine Thermodesorptionseinheit verfügte. Die Messungen zeigten, dass sich nach der thermischen Extraktion sowohl qualitativ wie auch quantitativ ein ähnlicher „Ölberg“ in den Chromatogrammen detektieren lässt, wie bei der bisherigen, konventionellen Analysenmethode.

Schlussfolgerungen

Eine Schnellmethode zur Ermittlung der Mineralölgehalte in Papierproben auf Basis der thermischen Extraktion der Mineralölkohlenwasserstoffe ist mit hoher Wahrscheinlichkeit technisch realisierbar. Verbunden mit einer Optimierung der gaschromatographischen Prozessparameter, die zu einer besseren Separierung störender Bestandteile, wie z.B. langkettiger Alkohole führen, kann mit einem deutlichen Geschwindigkeitsvorteil gerechnet werden.

Diese Aspekte können in die gegenwärtigen Diskussion der Mineralölanalytik eingebracht und für eine praxisgerechtere Gestaltung benutzt werden.

Bei ausreichendem Interesse der Papierbranche kann auf Basis dieser Studie eine validierte Schnellmethode entwickelt werden. Zur Finanzierung der Entwicklung könnten öffentliche Fördermittel mit herangezogen werden.

Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Die Schnellmethode könnte eine schnellere Klassifizierung der Rohstoffe und der produzierten Papiere hinsichtlich des Gehalts an aromatischen und aliphatischen Mineralölkohlenwasserstoffen erlauben. Sie könnte zu einer flexibleren Nutzung vorhandener Rohstoffe beitragen und als Instrument in der Qualitätssicherung eingesetzt werden.

Förderung & Danksagung

Die Autoren danken dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 189 in den Jahren 2015-2017.

Ein ganz besonderer Dank ergeht an die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses PBA und an alle interviewten Papierfabriken und Geräteherstellern für die Diskussionsbereitschaft, Offenheit und die sehr wertvollen Hinweise zur Projektbearbeitung.

2 Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AC	Alternating Current = Wechselstrom
BAW	Bulk Acoustic Wave = Volumenwellen
DC	Direct Current = Gleichstrom
EN	Elektronische Nase
FID	Flammenionisationsdetektor
FIR	Fernes Infrarot
FTIR	Fouriertransformationsinfrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektroskopie
IMS	Ionenmobilitätsspektroskopie
IR	Infrarot-Spektroskopie
KW	Kohlenwasserstoff
LC	Liquid Chromatography = Flüssigchromatographie
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MOAH	Mineral Oile Aromatic Hydrocarbons
MOSH	Mineral Oile Saturated Hydrocarbons
MOX	Metallmischoxid
MS	Massenspektrometer
NIR	Nahes Infrarot
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Photoionisationsdetektor
SAW	Surface Acoustic Wave = Oberflächenwellen
SPME	Solid Phase Microextraction = Festphasenmikroextraktion
SVOC	Semivolatile Organic Compounds = schwerflüchtige organische Verbindungen
UV	Ultraviolett
UV-VIS	Ultraviolettes/Sichtbares Licht
VOC	Volatile Organic Compounds = flüchtige organische Verbindungen

3 Ausgangssituation und Problemstellung

Ausgangssituation

In Vorbereitung auf eine geplante gesetzliche Regulierung des Übergangs von Mineralöl aus Papierverpackungen auf Lebensmittel werden gegenwärtig sehr viele Rohstoffe und Papiere in verschiedenen Prozess- und Fertigungsstufen auf ihre Mineralölgehalte hin untersucht. Die ermittelten Daten sollen die Basis für Vermeidungs- und Optimierungsstrategien bilden. Im Fokus stehen dabei die in Mineralölen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe von C10 bis C25 bzw. C35, da diese bei Raumtemperatur über die Gasphase bzw. im Direktkontakt bei erhöhten Temperaturen auf Lebensmittel übergehen können und aufgrund ihrer chemischen Struktur ein Gefährdungspotenzial vermutet wird. So sieht der momentane Entwurf nur noch eine gesetzliche Regelung zur Begrenzung auf 0,5 mg/kg an MOAH in Lebensmitteln vor [1], der nur durch eine drastische Verminderung der Mineralölgehalte in sekundärfaserstoffhaltigen Papieren, durch Zugabe von MineralöladSORbern oder durch funktionale Barrieren erreicht werden kann.

Da eine Beseitigung vieler Eintragsquellen, wie z. B. Druckfarben, auf absehbare Zeit nicht zu erwarten ist, beschäftigt sich die Papierbranche in Vorbereitung auf die geplante gesetzliche Regulierung intensiv mit der Bestimmung von Mineralölspuren in altpapierstoffhaltigen Verpackungspapieren, -kartons, Rohstoffen und Additiven. Dabei werden die verschiedenen Prozess- und Fertigungsstufen auf ihre Mineralölgehalte hin untersucht. Bereits durch eine gezielte Auswahl des Altpapiers und der chemischen Additive können die Mineralölgehalte in den Papieren und Kartons signifikant reduziert werden. So lassen sich auf diese Weise mineralölarmer Sorten herstellen, deren Mineralölgehalte um etwa 70-80 % niedriger liegen als im sortenbezogenen Durchschnitt.

Problemstellung

Die gegenwärtigen gaschromatographischen Bestimmungsmethoden [2, 3] sind personell sehr aufwändig und haben lange Analysenzeiten. Die Gründe dafür liegen vor allem in der Probenvorbereitung (siehe **Abb. 1**).

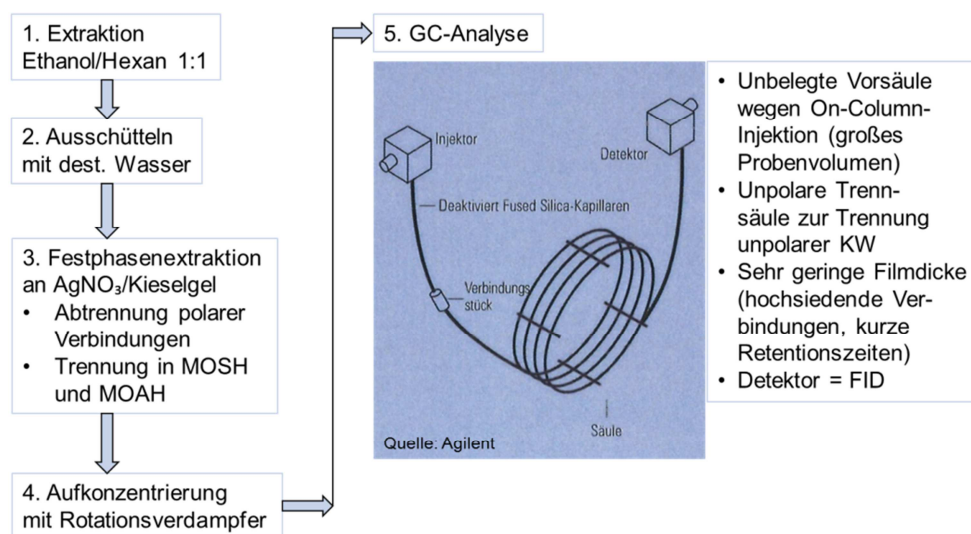


Abb. 1: Schritte der gaschromatographischen Labormethode

Die Papierprobe wird zu Beginn mit einem Ethanol/Hexan-Gemisch extrahiert.

Nach dem Ausschütteln mit dest. Wasser wird der Hexanphase ein aliquoter Teil entnommen, der in einer Festphasenextraktion in eine MOSH- und eine MOAH-Fraktion getrennt wird. Die Fraktionen werden durch partielles Abziehen des Lösemittels im Rotationsverdampfer aufkonzentriert und können anschließend im Gaschromatographen analysiert werden. Die einzelnen Arbeitsschritte erfordern in Summe eine Zeit von etwa 4 Stunden. Dabei ist die Konditionierung der Chemikalien und Geräte noch nicht eingerechnet.

Alternative gaschromatographische Methoden wurden publiziert (siehe z.B. [4]), sind aber in der Durchführung ähnlich aufwändig. Ein genormtes Verfahren steht derzeit noch nicht zur Verfügung.

Fehlende Lösungsansätze

Eine Methode, die eine schnelle Detektion und eine Abschätzung der enthaltenen Mengen in einzelnen Prozessstufen des Produktionsbetriebes erlaubt, fehlt bislang. Die Entwicklung einer solchen Methode stellt aufgrund der geringen zu detektierenden Mengen, der komplexen Zusammensetzung von Mineralölen und vorhandener Störeinflüsse der Matrix eine Herausforderung an die gegenwärtig verfügbare Analysen- und Sensortechnik dar. Auf anderen Gebieten wurden jedoch bei vergleichbar schwieriger Thematik (z.B. Detektion von Schad-, Geruchs- und Sprengstoffen) Lösungen gefunden. Ein Beispiel dafür ist die Messung von extrem kleinen Benzolkonzentrationen in der Luft, die heute mit Photoionisationsdetektoren (PID) bis hinab zu Mengen von 0,05 ppm möglich ist [5]. Daher bestehen auch im Fall von Kohlenwasserstoffspuren in Papieren theoretisch gute Chancen, geeignete Messmethoden zu finden.

4 Projektziel

Machbarkeitsstudie für eine Schnellmethode zur Quantifizierung von Kohlenwasserstoffspuren aus Mineralölen

Das geplante Projekt hat deshalb eine Studie zur Machbarkeit einer solchen Schnellmethode inklusive der dazu benötigten Messtechnik zum Inhalt. Dabei soll zunächst ein Anforderungsprofil an die Methode als Bewertungsgrundlage erstellt werden, wobei der Schwerpunkt auf Messungen in Feststoffproben und im nahen Gasraum über Feststoffproben liegen soll. Basierend auf diesem Anforderungsprofil werden potenziell geeignete Methoden recherchiert, bewertet und ausgewählt. Sofern zum gegenwärtigen Zeitpunkt möglich, sollen Testmessungen weiteren Aufschluss über das Potenzial der ausgewählten Methoden geben. Abschließend sollen weitere Eckdaten für die technische Realisierung eines entsprechenden Messgerätes zusammengetragen werden.

Die geplante Methode soll eine schnelle Klassifizierung der Rohstoffe und der produzierten Papiere hinsichtlich des Gehalts an aromatischen Mineralölen erlauben. Sie soll zu einer flexibleren Nutzung vorhandener Rohstoffe beitragen und soll als Instrument in der Qualitätssicherung eingesetzt werden. Die Schnellmethode soll nicht vorhandene, vom BfR empfohlene gaschromatographische Methoden ersetzen, sondern unabhängig davon eine schnelle Vorabbeurteilung von Probenmaterialien erlauben.

5 Vorgehen und Lösungsweg

Arbeitsplan

Der Lösungsweg gliedert sich in 5 Arbeitspakete mit folgenden Inhalten:

AP1 – Anforderungsprofil

AP1 dient dazu, in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss ein Anforderungsprofil für die Schnellmethode mit genau definierten Kriterien zu erstellen.

AP2 – Recherche

Basierend auf dem Anforderungsprofil wird eine Recherche nach geeigneten Verfahren durchgeführt. Diese wird in Datenbanken, im Internet, bei Instituten und Firmen erfolgen.

AP3 – Sammlung und Bewertung der Recherchedaten

Die in AP2 ermittelten Informationen werden in einer Datei gesammelt und anhand des Anforderungsprofils bewertet. Die abschließende Auswahl erfolgt anhand eines Rankings.

AP4 – Prüfung auf Anwendbarkeit

Die in AP3 ausgewählten Messverfahren werden in AP4 näheren Eignungsprüfungen unterzogen. Soweit möglich sollen Testmessungen durchgeführt werden.

AP5 – Berichterstellung

Im Bericht werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf deren weitere Nutzung gegeben.

6 Ergebnisse

6.1 AP1 – Erstellung eines Anforderungsprofils als Bewertungsgrundlage

Erstellen des Anforderungsprofils

Zunächst wurde von der Forschungsstelle ein Anforderungsprofil für die Schnellmethode erstellt. Die Überlegungen umfassten folgende Kriterien:

- Einsatzort (Online / Offline; berührungslos – berührend; Messposition)
- Probenmatrix
- Ansprechzeit
- Analysendauer
- Beschaffenheit des Probenmaterials (Rolle, Bogen, feucht, trocken)
- Unterscheidung MOSH, MOAH
- Kalibrierung
- Messbereich
- Genauigkeit, Reproduzierbarkeit
- Störungen, Querempfindlichkeiten

Natürlich zeigte sich bei den Recherchen in AP2, dass bei den in Frage kommenden Methoden mangels Daten nicht alle aufgeführten Punkte beantwortet werden konnten.

Potenzielle Einsatzorte

Als spätere Einsatzorte für die Anwendung der Schnellmethode wurden die in **Abb. 2** gezeigten Möglichkeiten definiert, wobei die Herausforderungen von der schnelleren Labormethode über eine Screening-Methode für Rohstoffe hin zu einer Online-Methode erheblich zunehmen. Die im folgenden durchgeführten Abschätzungen zeigten, dass auch die Entwicklung einer Online-Methode möglich sein sollte. Deshalb wurden zu Beginn des Projektes noch keine Einschränkungen getroffen, so dass bei der in AP2 durchgeführten Recherche alle 3 Möglichkeiten in Betracht gezogen wurden.

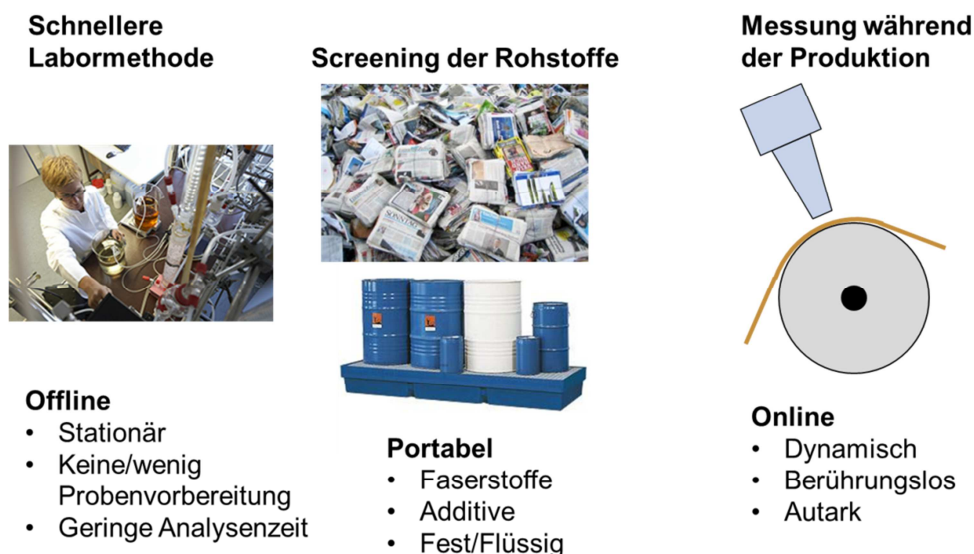


Abb. 2: Mögliche Einsatzorte zur Probennahme

Flüchtigkeit der relevanten Mineralölkohlenwasserstoffe

Für den hohen Aufwand der gegenwärtigen Bestimmungsmethode (vgl. dazu **Abb. 1**) sind nicht zuletzt die Extraktion der mineralöhlhaltigen Probe mit Lösemittel und die nachfolgende Abtrennung und Aufkonzentrierung der MOSH und MOAH ursächlich. Bereits anfängliche Überlegungen konzentrierten sich darauf, die Lösemitlextraktion durch einen thermischen Extraktionsschritt zu ersetzen. Dieser muss allerdings wie **Abb. 3** nahelegt, bei sehr hohen Temperaturen erfolgen. Die Siedepunkte unverzweigter MOSH liegen zwischen rund 300° und 500° C. In diesem Bereich dürften auch die Siedepunkte verzweigter MOSH sowie verzweigter und unverzweigter MOAH zu suchen sein. Wenn auch zur thermischen Extraktion nicht unbedingt Siedetemperaturen notwendig sind, so müssen doch Temperaturen erreicht werden, bei denen die relevanten MOSH und MOAH-Fractionen einen merklichen Dampfdruck entwickeln. Je höher der Dampfdruck, umso schneller und vollständiger können die Verbindungen letztlich extrahiert werden. Die Extraktionstemperaturen sollten schätzungsweise auf alle Fälle höher als 100° C besser noch zwischen 150° und 250° C liegen.

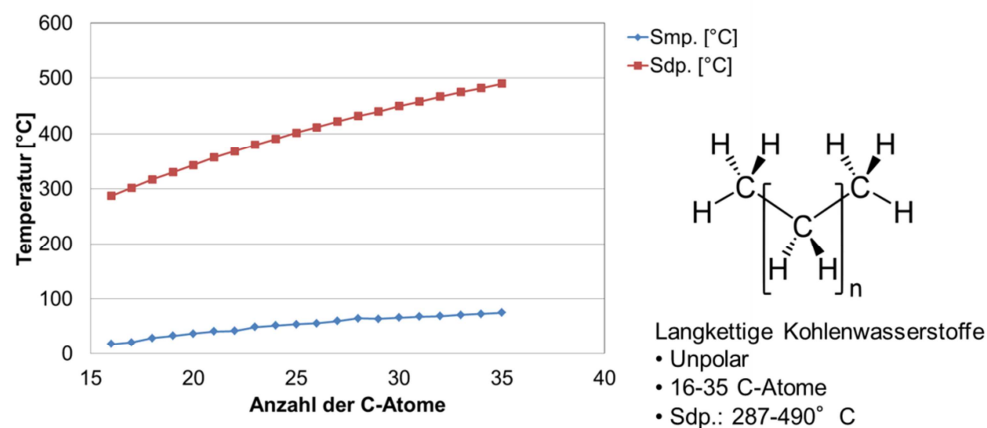


Abb. 3: Schmelz- und Siedepunkte unverzweigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe (MOSH) mit 16 bis 35 C-Atomen (Datenquelle [6])

Konzentrationsabschätzung in der Gasphase

Um die oben getroffenen Aussagen bezüglich der thermischen Extraktionstemperaturen zu untermauern, wurden mit Mineralöl belastete Kartons unterschiedlich lange bei 105° und 150° C in einem Wärmeofen gelagert und anschließend die Mineralölmenge nach der BfR-Methode ermittelt (siehe **Abb. 4**, links).

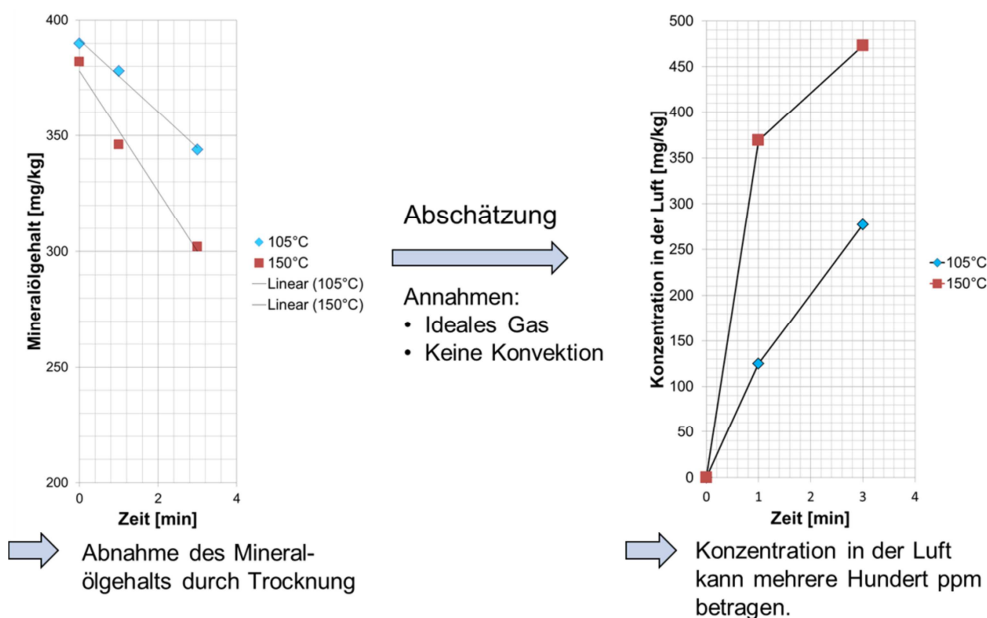


Abb. 4: Abschätzung der Konzentration an Kohlenwasserstoffen in der Gasphase

Basierend auf der freigesetzten Mineralölmenge wurde die in der probennahen Luftschicht befindliche Mineralölkonzentration mittels einfacher, modelhafter

Überlegungen abgeschätzt. Dazu wurde angenommen, dass keine Konvektion in den probennahen Luftschichten stattfinden und dass die Gasdiffusionen dem idealen Gasgesetz folgen. Es ergaben sich dabei in den probennahen Luftschichten Mineralölkonzentration von mehreren Hundert ppm (siehe **Abb. 4**, rechts). Diese sollten mit entsprechend effektiven Sammelsystemen und empfindlichen Detektoren erfasst werden können.

Grundelemente einer Schnellmethode

Eine Prozessanalyse der Schnellmethode führte zu dem Ergebnis, dass entsprechende Geräte bzw. Verfahren über drei Grundelemente (siehe **Abb. 5**) verfügen müssen. Nur so kann eine schnelle Erfassung, Reinigung, Anreicherung und Detektion erfolgen. Bei den Grundelementen handelt es sich um eine Vorrichtung zur Erfassung und Anreicherung von Mineralölspuren (Sampler), eine Vorrichtung zur Abtrennung störender Bestandteile und schnell reagierende Detektoren. Je empfindlicher und selektiver die eingesetzten Detektoren sind, umso geringer kann die Effektivität und Selektivität der beiden anderen Grundelemente ausfallen.

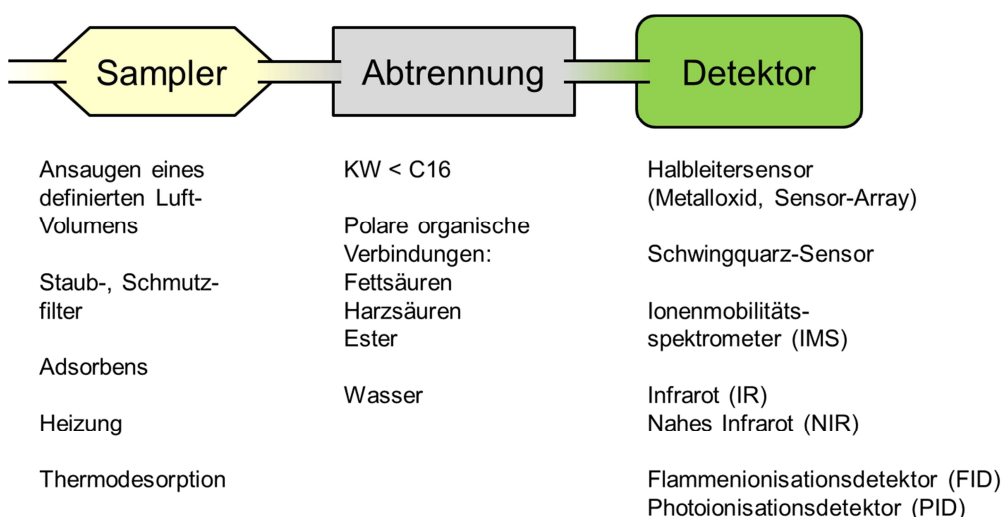


Abb. 5: Grundsätzlicher Aufbau der Schnellmethode mit den drei essentiellen Einzelementen

Des Weiteren sollte das Messsystem rasch neu konditioniert werden können. Dies kann in der in Abb. 5 gezeigten Grundkonfiguration beispielsweise durch Ausheizen und/oder Gasspülung erfolgen. Welche Bauelemente nach heutigem Ermessen für die Grundkonfiguration eingesetzt werden können, wird in AP2 ausführlich behandelt (siehe nächster Abschnitt).

6.2 AP2 – Recherche nach potenziell geeigneten Methoden

Inhalte der Recherche

Basierend auf dem in AP1 erstellten Anforderungsprofil wurde in AP2 eine Recherche nach geeigneten Messmethoden, Geräten und Sensoren im Sinne

der in **Abb. 5** gezeigten Grundelemente durchgeführt. Die Recherche erfolgte in Literaturdatenbanken und im Internet.

Dazu wurde ein geeigneter Anfragetext entwickelt, der per E-Mail versandt wurde.

Generelle Ausgangspunkte, Ansätze und Stichworte für die Suche waren:

- Kohlenwasserstoff- und Mineralöldetektoren
- Gas- und Leckage-Sensoren
- Abgassensoren
- Umweltanalytik, PAK-Spuren, VOC—Messungen
- Elektronische Nase
- Prozessmassenspektrometer
- Ionenmobilitätsspektrometer
- Halbleitergassensoren
- IR-Sensoren
- Thermische Extraktion

**Praktische
Durchführung
der Recherche**

Die Recherche im Internet und in der Literatur hat ca. 40 Institute, Gerätehersteller und Analytikdienstleister ergeben, die Informationen zu Forschungsarbeiten, Methoden, Messtechniken und Geräten liefern konnten. Diese wurden anschließend per Mail und Telefon kontaktiert bzw. befragt. Im Anhang sind beispielhaft die Texte zweier Mails hinterlegt.

Die Rücklaufquote betrug dank telefonischer Nachfrage ca. 80%. Daraus ergab sich für den Aufbau einer Schnellmethode, bestehend aus den drei genannten Einzelementen, mehrere Optionen, die in den folgenden Abschnitten zunächst vorgestellt und anschließend hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit bewertet werden.

6.2.1 Sampler für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe

Vorbemerkungen Wie bereits erwähnt handelt es sich bei den zu bestimmenden Kohlenwasserstoffen und sehr schwerflüchtige Verbindungen, die eine Beheizung der Sammelvorrichtung von mindesten 100° C erfordern. Aus dem umfangreichen Angebot von Samplern für Gase und flüchtige organische Verbindungen wurden nur diejenigen ausgewählt, die diese Grundanforderung erfüllen können. Die im folgenden aufgeführten Produkte einzelner Hersteller sind in der Regel als exemplarische Beispiele für bestimmte Sampler-Tyen zu sehen.

Gasentnahmesonden

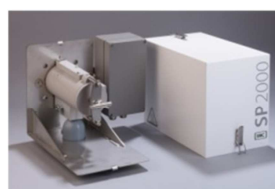
Es sind heute verschiedene Gasentnahmesonden verfügbar, die über beheizbare Entnahmerohre und -leitungen gasförmige Stoffe ansaugen und dadurch eine Probenahme ermöglichen. Es finden sich darunter auch solche, die bei Temperaturen von mehreren Hundert Grad betrieben werden können. In **Abb. 6** sind einige Systeme und Elemente [7] dargestellt.

Mit entsprechend hoch beheizbaren Gasentnahmesonden sollte es auch möglich sein, MOSH und MOAH-Fractionen durch Einsaugen bzw. Absaugen zu entnehmen und zu sammeln. Der Einsatz setzt allerdings voraus, dass die mineralöhlhaltige Probe beheizt wird. Dies kann stationär in einem Probengefäß oder auch dynamisch an einer beheizten Bahn (z. B. bei Trocknungsprozessen) erfolgen. Letzteres dürfte deutlich schwieriger und mit möglicherweise sehr langen Sampling-Zeiten verbunden sein.



- **Tragbar**
- Elektrisch beheizbar 100-180° C
- Mit integriertem Feinstfilter
- Variable Entnahme- und Anschluss technik
- Integrierbare Temperaturmessung
- Gasentnahme auch mit beheiztem Entnahmerohr

M&C TechGroup Germany GmbH
www. www.mc-techgroup.com



- **Stationär**
- beheizbar bis 320° C



- Entnahmerohr
- Verschiedene Längen ab 175 mm
- beheizbar bis 320° C



- Entnahmeleitung
- beheizbar bis 250° C

Abb. 6: Zusammenstellung verschiedener Gasentnahmesonden (Erklärung siehe Text).

Adsorption und thermische Desorption

Weitere Systeme zum Sammeln und Aufkonzentrieren flüchtiger organischer Verbindungen finden sich unter dem Stichwort Thermodesorption. Die analytische Thermodesorption erfordert spezielle Probengeber, die meist zusammen mit der Gaschromatographie eingesetzt werden. Moderne Systeme [8, 9] vereinen viele präanalytische Schritte, wie die Probenvorbereitung, Aufkonzentration, Extraktion und Injektion, in einem automatisierten Prozess.

Ein zentrales Element bilden die eingesetzten Mikrovials, die entweder mit einem Adsorptionsmittel oder aber mit Probenmaterial gefüllt werden können.

Mit Adsorptionsmittel gefüllte Microvials sind Bestandteil von Sammelsystemen für Gase und flüchtige Verbindungen (z.B. zur Überwachung von MAK-Werten [10]). Nach Abschluss des Sammelprozesses werden die Mikrovials in den Thermodesorber eingesetzt, dort ausgeheizt und die thermisch freigesetzten Verbindungen gaschromatographisch analysiert. Das Sammeln [11, 12] von

VOC's und SVOC's in Thermodesorptionsröhrchen gehört heute zu den Standardverfahren. Es sind auch Adsorbentien für hohe Molekulargewichte, d. h. schwerflüchtige Verbindungen verfügbar, z.B. Glaskügelchen oder PUF = Polyurethane Foam [13]. Durch Röhrchen, die mit mehreren Adsorbentien gefüllt sind, ist eine selektive Desorption verschiedener Stoffe oder Stoffklassen möglich (siehe **Abb. 7**). In Verbindung mit den bereits genannten beheizbaren Gasentnahmesonden wäre ein Einsatz zum Sammel von MOSH und MOAH denkbar. Durch die Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien in Zwei- oder Dreibettröhrchen sollte auch eine Abtrennung störender Bestandteile (wie z.B. Wasser) möglich sein. Da dazu aber kein Standardsammelsystem eingesetzt werden kann, wäre der voraussichtliche Entwicklungsaufwand sehr hoch.

Die zweite Einsatzmöglichkeit, nämlich das Befüllen der Microvials mit Probenmaterial, welches dann im Thermodesorber ausgeheizt wird, ist deutlich einfacher und entsprechende Entwicklungen könnten mit Standardgeräten und – software betrieben werden. Dazu könnte das Microvial beispielsweise mit einer Probe eines mineralöhlhaltigen Papiers befüllt und im Thermodesorber ausgeheizt werden. Übliche Thermodesorber erlauben Ausheiztemperaturen bis zu 300°C. Beim Ausheizen werden die Vials mit einem Inertgas (z.B. Stickstoff) gespült. Die mitgeführten flüchtigen Bestandteile können vor der Aufgabe in den Gaschromatographen mittel Kryofokussierung [14, 15] angereichert werden. Limitierend auf die Messgenauigkeit wirkt sich die geringe Probemenge aus, mit der ein Microvial befüllt werden kann. Es liegt bei ca. 100-300 mg.

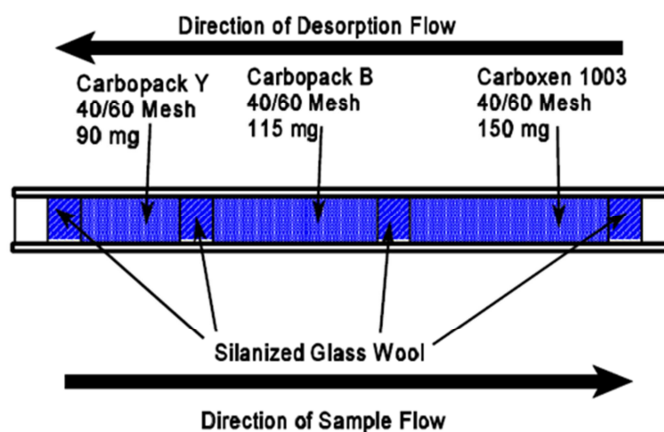


Abb. 7: Dreibettröhrchen zur selektiven Sammlung von flüchtigen Stoffen
(www.intechopen.com)

Im Zuge der Recherchen zur thermischen Desorption wurde auch eine Applikationsnote der Fa. Gerstel [16] gefunden, die die Anwendbarkeit des Verfahren zur Bestimmung langkettiger Kohlenwasserstoffe zeigt. Eine mit Kohlenwasserstoffen versetzte Probe wurde mittels Thermodesorber ausgeheizt. Nach einer Kryofokussierung erfolgte die Auftrennung in einem Gaschromatographen. Das Chromatogramm zeigt die Signale von Kohlenwasserstoffen mit 12 bis 40 C-Atomen (siehe **Abb. 8**).

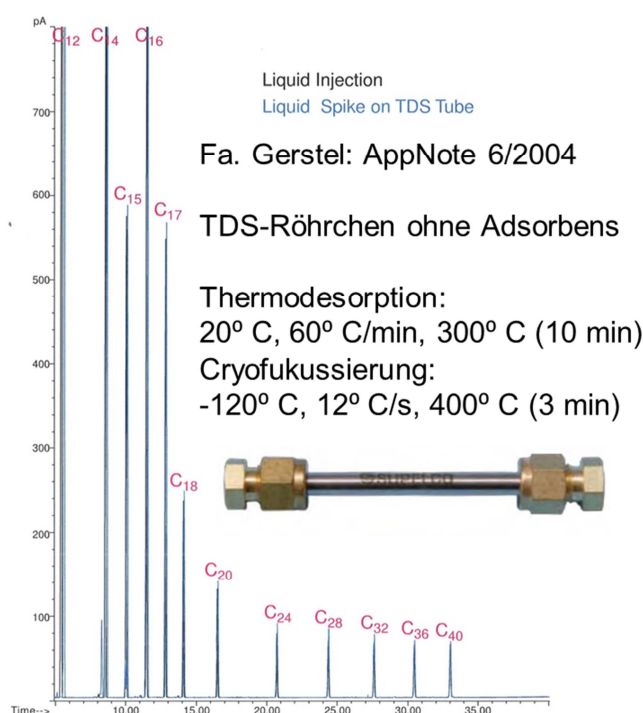


Abb. 8: Chromatogramm der Fa. Gerstel

Stationäres Ausheizen von Proben

Das Ausheizen von mineralöhlhaltigen Proben in herkömmlichen Thermodesorptionsprobengebern hat folgende Nachteile:

- Die Ausheiztemperatur ist limitiert auf ca. 300 bis 350°C
- Die Probenmenge ist sehr klein.

Beide Nachteile können zu hohen Nachweisgrenzen führen. Aus diesem Grund wurde nach alternativen Verfahren oder Geräten zum Ausheizen von Proben gesucht, die diese Nachteile nicht aufweisen. Die Suche führte zu beheizbaren Probengefäßen aus Edelstahl, mit einem Fassungsvermögen von bis zu 10 g an Probenmaterial. Die Aufheiztemperaturen lagen bei bis zu 750°C (siehe **Abb. 9**). Um diese Systeme für die Mineralölanalytik verwenden zu können, müssten weitere Elemente (beheizbare Leitungen, Cryofokussierung oder ein Adsorptionssammelsystem) hinzugefügt werden. Damit ergibt sich für die Methodenentwicklung ein relativ hoher Aufwand.

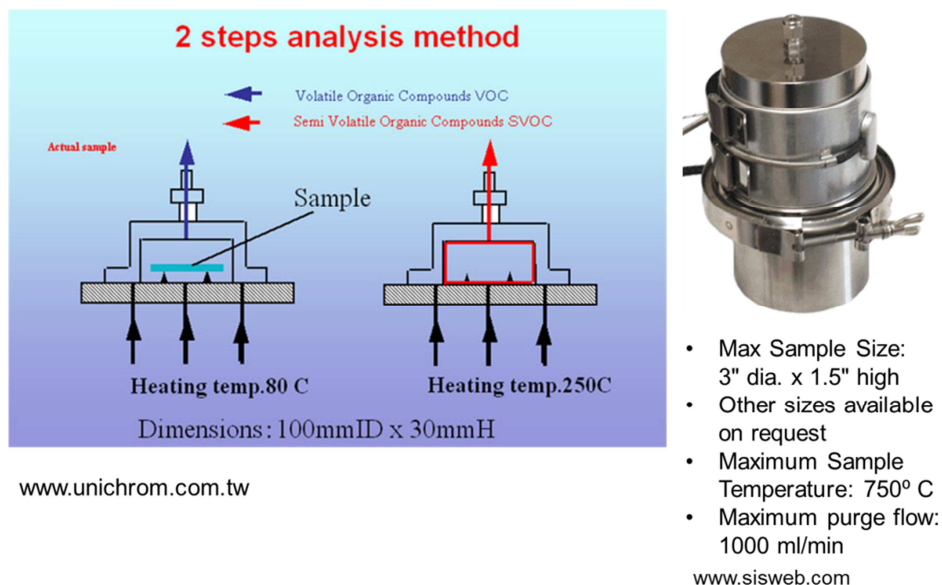


Abb. 9: Systeme zum Ausheizen größerer Probenmengen [17]

Festphasen- mikroextraktion (SPME)

Kernstück der Festphasenmikroextraktion [18, 19], kurz SPME, ist eine Kunstfaser, an der Verbindungen stoffspezifisch durch Adsorption angereichert werden können. Die Selektion der Verbindungen erfolgt durch verschiedene Fasermaterialien (z.B. Polydimethylsiloxan für unpolare Stoffe wie Mineralölkohlenwasserstoffe).

Einen Einblick in die Funktionsweise gibt **Abb. 10**. Die SPME wird typischerweise zusammen mit der Gaschromatographie eingesetzt [20], wobei die Desorption des Analyten thermisch im GC-Injektor erfolgt. Sie ist in zweifacher Hinsicht für die Analyse von MOSH und MOAH interessant:

- Es können zum einen Stoffe direkt aus Gasphase auf der SPME-Faser angereichert werden, d.h. eine Kombination mit Gasentnahmesonden, Heizzellen o.ä. ist denkbar.
- Andererseits können auch Stoffe aus der wässriger Phase adsorbiert und angereichert werden. Dazu braucht die Faser nur eine definierte Zeit in die wässrige Probe eingetaucht zu werden. Dies wäre beispielsweise für eine schnelle Analyse von Hilfsmitteln auf Mineralöl interessant, die als wässrige Formulierungen vorliegen.

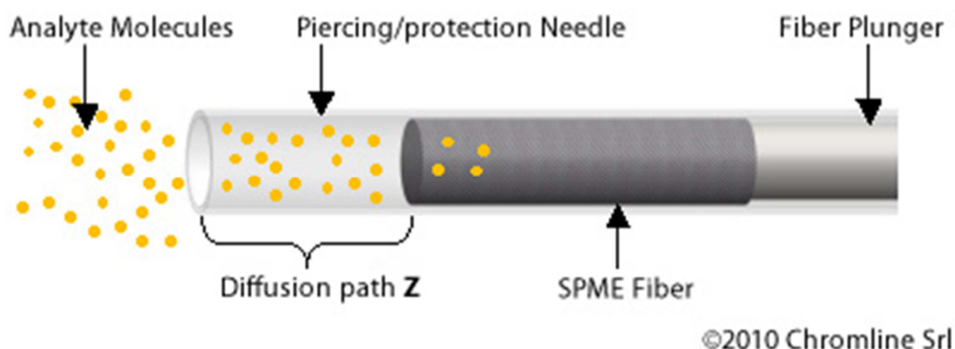


Abb. 10: Funktionsweise einer SPME-Faser erläutert an der schematischen Darstellung des Faserquerschnitts

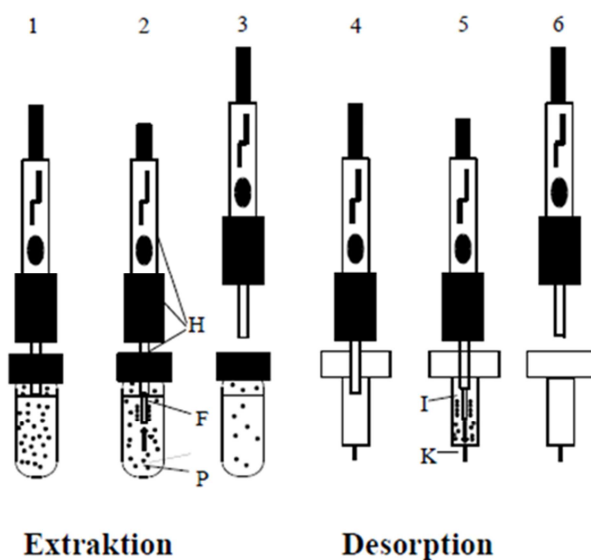


Abb. 11: Einzelphasen der Entnahme einer aufkonzentrierten Probe an niedermolekularen Bestandteilen mittels einer SPME-Faser

Der Ablauf einer Festphasenmikroextraktion gliedert sich in folgende Schritte (vgl. dazu **Abb. 11**):

- (1) Einführung der Halterung in das Probenfläschchen
- (2) Ausfahren der Faser durch Herabdrücken des Stempels in die Probe bzw. den Dampfraum. Es kommt zur starken Anreicherung der Analyten relativ zur Probe.
- (3) Nach der Einstellung des Gleichgewichts erfolgt die Rückführung der Faser in die Schutzkanüle. Dadurch wird die Absorption unterbrochen.
- (4) Überführung des Probennehmers in den Injektor eines Gaschromatographen
- (5) Thermodesorption im Temperaturbereich von 100°C – 300°C, sowie die

Separation der Analyten auf der Kapilläräule

(6) Rückführung der Faser und Entfernung des Probennehmers.

Die maximale Konzentration der Analyten hängt vom Verteilungsgleichgewicht ab. Übliche Extraktionszeiten liegen zwischen 10 und 60 Minuten.

Im Zuge der Recherchen wurde die Analyse einer Papierprobe auf Mineralöl unter Nutzung der SPME gefunden. Dabei wurden 100 mg Papier in 2 mL Cyclohexan/Aceton (Verhältnis 4:1) extrahiert. 50 µL des Extrakts wurden in einem Headspace-Vial über einer SPME-Faser ausgeheizt. Anschließend wurden die dabei aufgenommenen Kohlenwasserstoffe im GC-Injektor desorbiert und aufgetrennt. Die Zugabe von interne Standards (C₁₂, C₁₉, C₂₄ deuteriert) zeigten, dass auch länger-kettige Kohlenwasserstoffe dabei erfasst wurden (siehe **Abb. 12**).

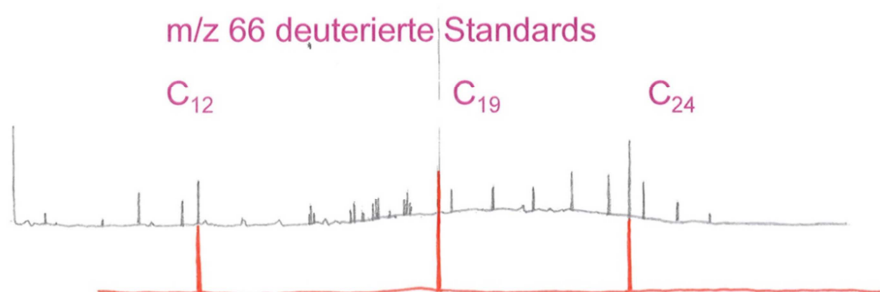


Abb. 12: Chromatogramm zur Bestimmung von Mineralöl in einer Papierprobe (Prof. E. Leitner, TU-Graz [21])

6.2.2 Abtrennung störender Bestandteile

Möglichkeiten zur Abtrennung

In Abschnitt 6.2.1 wurde gezeigt, dass mehrere Möglichkeiten in Frage kommen, schwerflüchtige Mineralölkohlenwasserstoffe unter definierten Bedingungen verschiedenen Probenmaterialien (Papiere, Faserstoffe, Hilfsmittel) zu entnehmen und einem Analysesystem zuzuführen. Die Detektion im Analysesystem kann umso schneller und störungsfreier erfolgen, wenn vorher möglichst viele Begleitstoffe abgetrennt wurden. Je vollständiger diese Abtrennung ist, umso unspezifischer kann die Detektion erfolgen. Zu den die MOSH/MOAH-Analytik störenden Begleitsubstanzen zählen vor allem Wasser, leichter flüchtige organische Verbindungen und schwerflüchtige organische Verbindungen, die keine Kohlenwasserstoffe sind. Bei letzteren handelt es sich vor allem um Fettsäuren, Fettalkohole, Oligomere von Polymerisaten o.ä.

Eine Strategie zur Abtrennung dieser Verbindungen zeigt **Abb. 13**. Wasser dürfte mit den bekannten Trockenmitteln, wie z. B. Kieselgelen, gut abtrennbar sein. Ein Kieselgelfilter [22] könnte bereits Bestandteil der Samplereinrichtung sein und flüchtiges Wasser im Gasstrom binden, noch bevor die schwerflüchtigen MOAH- und MOAH-Bestandteile auf einer Adsorptionfalle gesammelt werden. Niedrig siedende und polare organische Verbindungen könnten vor der Detektion

durch ein Filter oder eine Vorsäule zeitlich von der MOSH/MOAH-Fraktion abgetrennt werden. Dazu könnten beispielsweise kurze mit entsprechend selektiven Adsorptionsmedien [23] beladene gepackte Säulen eingesetzt werden. Auch hier könnten Zeolithe unterschiedlicher Polarität und Porengröße eingesetzt werden.

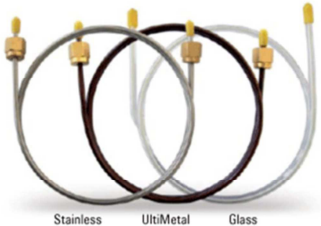
Wasser	Niedrig siedende Verbindungen	Polare organische Verbindungen
Trockenmittel (z.B. Kieselgel)  www.swagelok.com	Gepackte Säulen: • Längen von 0.2 bis 15 m erhältlich. • Innendurchmesser von 0.5 bis 4 mm	 Stainless Steel UltiMetal Glass www.chem.agilent.com

Abb. 13: Möglichkeiten zur Abtrennung störender Begleitsubstanzen

6.2.3 Systeme zu Detektion flüchtiger und schwerflüchtiger Stoffe

Vorbemerkung

Wie bereits erwähnt hatte die Recherche eine Vielzahl an Informationen zu Forschungsarbeiten, Methoden, Messtechniken und Geräten ergeben. Darunter befanden sich auch zahlreiche Möglichkeiten für die Detektion von Kohlenwasserstoffen, die im Folgenden kurz vorgestellt und bewertet werden sollen. Die Spanne reicht dabei von vergleichsweise unspezifischen aber schnell reagierenden Detektoren bis hin zu komplexeren Analyseverfahren.

Halbleiter-Gassensoren (Metalloxid-sensoren MOX)

Halbleitergassensoren arbeiten nach dem Prinzip der Erhöhung bzw. Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der sich verändernden Konzentration freier Elektronen im halbleitenden Material. Diese ist bedingt durch Chemisorption von Molekülen an der Oberfläche sowie nachfolgenden katalytischen Reaktionen. Der Aufbau eines handelsüblichen Sensors ist in **Abb. 14** dargestellt.

Durch die Verwendung von Mischoxiden (MOX) und verschiedenen Katalysatoren ergeben sich vielseitige Modifikations- und Einsatzmöglichkeiten. Abhängig von den verwendeten Materialien und den zu detektierenden gasförmigen Verbindungen sind Betriebstemperaturen zwischen 300° C und 900° C üblich. Ein wichtiges Instrument zur Veränderung der Selektivität stellt die Oberflächentemperatur dar. Halbleitergassensoren werden u.a. in Sensor-Arrays (z.B. in elektronischen Nasen [24] oder Lösemitteldetektoren [25]) eingesetzt. Ein Gerätebeispiel wird im nächsten Absatz näher beschrieben.

Leider ist die Signalintensität der Kohlenwasserstoffe bei den meisten

Halbleitergassensoren gering. Laut Dr. Jens Zosel vom Kurt-Schwabe-Institut [26] könnten mit Zirkoniumdioxid-Hochtemperatur-Gassensoren Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von 400 bis 800° C im Spurenbereich noch nachgewiesen werden. Der experimentelle Nachweis dazu müsste allerdings noch erbracht werden.

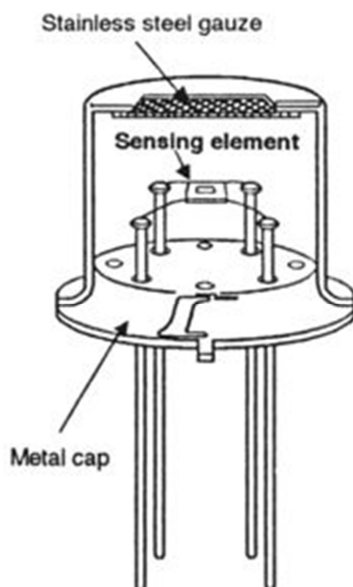


Abb. 14: Aufbau eines Metalloxidsensors [27].

Analysengeräte mit Metalloxid- sensoren (MOX)

Eine Elektronische Nase (EN) ist ein technisches System zur Messung und Analyse von VOCs und Gasen. Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Analyseverfahren und Techniken eingesetzt, wodurch sich die EN voneinander unterscheiden lassen. Zum Beispiel gibt es EN auf Basis von Sensoren oder der Gaschromatographie (GC), aber auch solche, die die Massenspektroskopie (MS) bzw. Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) einsetzen sowie Kombinationen dieser Techniken. Ein System, welches ein Sensorarray bestehend aus MOX-Sensoren verwendet, ist in **Abb. 15** gezeigt [28]. Interessant für eine MOSH/MOAH-Detektion ist ferner, dass dazu eine separate Anreicherungs- und Desorptionseinheit verfügbar ist, deren Leitungen beheizt werden können. Eine kurze, stichpunktartige Beschreibung findet sich in Anschluss an **Abb. 15**. Leider war es nicht möglich, an beiden Geräten zusammen Testmessungen durchzuführen, so dass deren Eignung abschließend nicht bewertet werden konnte.

**Portable Electronic Nose PEN 3****Enrichment and Desorption Unit EDU 3**

Abb. 15: Geräte mit MOX-Sensoren (technische Daten: siehe unten).

Portable Electronic Nose PEN 3:

- Sensorarray mit 10 MOX-Sensoren (Arbeitstemperatur 350-500⁰ C)
- Interne Pumpe (Flussraten von 10 ml/min to 400 ml/min)

Enrichment and Desorption Unit EDU 3:

- Sampler und Detektor bestehen aus Edelstahl und Teflon.
- Beheizbare Leitung für Sampler und Detektoreinlass (bis 150⁰ C).
- Flussraten: 50 bis 500 ml/min
- Adsorptionsröhrchen mit verschiedenen Adsorbentien.
- Desorptionseinheit: bis 250⁰ C beheizbar

Schwingquarz-Sensoren

Schwingquarze sind massenempfindliche Sensoren, die auch unter anderen Namen, wie Quarzmikrowaagen, SAW- (Surface Acoustic Wave) oder BAW- (Bulk Acoustic Wave) Sensoren bekannt sind [29]. Durch Anlagerung von Substanzen am sensitiven Film wird eine Frequenzänderung der Oberflächenwelle erzeugt (siehe **Abb. 16**). Der sensitive Film kann auf die zu bestimmenden Substanzen abgestimmt werden. SAW-Sensoren sind z.B. für die Gasanalytik im Umweltbereich [30] verfügbar. Dort werden zum Teil auch Kohlenwasserstoffe detektiert.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit sind elektronische Nasen und tragbare Gaschromatographen, wobei dort wie im Falle von MOX-Sensoren Sensor-Arrays Verwendung finden. Ein Beispiel wird in **Abb. 17** gezeigt und im Anschluss daran kurz, stichpunktartig beschrieben [31]. Auch hier wäre ein Einsatz zur Bestimmung von MOSH/MOAH in Kombination mit einer thermischen Extraktionseinheit denkbar. Ein solches System konnte bei den Recherchen nicht ermittelt werden. Es müsste als Eigenbau unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Teilen und Geräten erstellt werden.

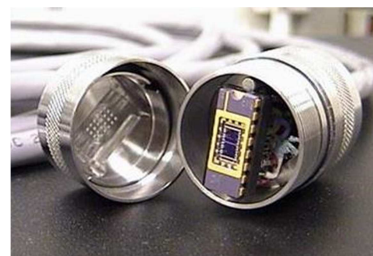
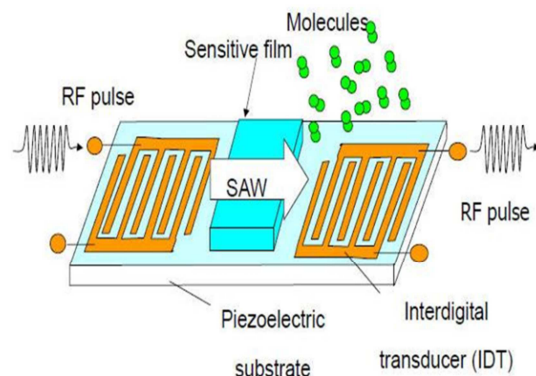


Abb. 16: Aufbau eines SAW-Sensors (www.bureau.tohoku.ac.jp)



Abb. 17: Tragbarer Gaschromatograph mit SAW-Detektor (Portable zNose in verschiedenen Ausführungen, <http://www.estcal.com>)

Technische Daten der "Portable zNose" von Abb. 18:

- Analyse flüchtiger Verbindungen innerhalb von 10 s, in günstigen Fällen bis herab zu Konzentrationen im ppb-Bereich
- Detektion von Kohlenwasserstoffen von C4 – C25 möglich
- Detector: Surface Acoustic Wave (SAW) Quartz Microbalance; Temperatur: 0° C bis 125° C
- Inlet: Stainless Steel, beheizbar von 50° C to 200° C
- Trägergas erforderlich (Helium).
- Interne Pumpe zum Sampling (0.5 ml/s)
- Maximale GC-Ofentemperatur 225° C

Polymer-sensoren

Polymersensoren sind elektrische Sensoren und bestehen aus leitfähigen Kunststoffen, die VOCs – und Gasmoleküle adsorbieren können [32]. Durch die Adsorption quellen die Kunststoffe, was zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führt. Man erreicht damit eine breite Selektivität an verschiedenen Verbindungen. Die Betriebstemperaturen sind aufgrund der Polymermatrix niedrig. Zudem sind Polymersensoren anfällig für Oxidation. Eine Verwendung für die MOSH/MOAH-Analytik dürfte aufgrund dieser Nachteile nicht möglich sein.

Elektronenmobilitätsspektroskopie (IMS)

Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS) zählt zu den gasanalytischen Methoden, die vom analytischen Standpunkt aus gesehen, zwischen der sensorischen und der spektrometrischen Analyse steht [33]. Vorteil diese Methode ist, dass sehr geringe Nachweisgrenzen im pg- bzw. ppt-Bereich ohne Aufkonzentration möglich sind. Im Gegensatz zum MS ist kein Vakuum erforderlich. Durch die Verbindung mit gaschromatischen Säulen können Gemische innerhalb weniger Minuten getrennt werden, was zu einer deutlichen Erweiterung der potentiellen Anwendungen geführt hat. Weiter sind mit miniaturisierten Systemen sowohl on-line als auch on-site Anwendungen kostengünstig realisierbar [34]. Zwei tragbare Systeme sind in **Abb. 19** dargestellt und im Anschluss daran kurz beschrieben.

Grundprinzip der IMS ist die Ionisierung eines gasförmigen Analyten mittels radioaktiver Strahlung (^{63}Ni , ^3H), elektrischer Entladungen oder mittels UV-Licht (8,5-11,8 eV) sowie der nachfolgenden Separation der entstandenen negativen und positiven Ionen in der sog. Driftröhre (siehe **Abb. 18**). Die Driftröhren haben üblicherweise eine Länge von wenigen Zentimetern. Durch sehr kurze Gitteröffnungszeiten, im Bereich von 10 μs bis 1 ms, strömen Ionen in die Röhre und werden in einem elektrischen Feld unter 1000 V/cm getrennt. In der Driftröhre herrscht Umgebungsdruck. Dies hat zur Folge, dass neben der Masse der Ionen auch die Anzahl der Kollisionen mit ungeladenen Molekülen die Driftzeit beeinflussen. Die Zeit t , die die Ionen für das Durchwandern einer spezifischen Driftstrecke benötigen, ist reziprok proportional zu deren Beweglichkeit. Über die Beweglichkeit kann eine Identifizierung der Analyten erfolgen.

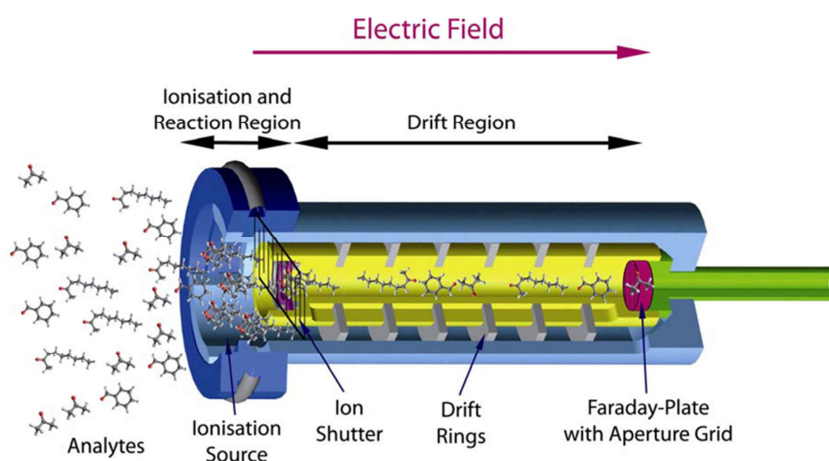


Abb. 18: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer IMS-Driftröhre [35]

Tragbare Elektronenmobilitäts-spektrometer

Zur Detektion von Sprengstoffen, Drogen, chemischen Kampfstoffen, Schimmelpilzen und in der Diagnostik sind tragbare Systeme verfügbar. Ein Einsatz zur MOSH/MOAH-Bestimmung wäre in Kombination mit einer thermischen Extraktionseinheit denkbar. Allerdings gibt es dazu momentan noch kein kommerziell erhältliches System. Dieses müsste erst unter Nutzung kommerzieller Komponenten entwickelt werden.



www.step-sensor.de



www.gas-dortmund.de

Abb. 19: Beispiele für tragbare Elektronenmobilitätsspektrometer
(Kurzbeschreibung: siehe unten)

STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH [36]:

- Detektion vieler Gase und Gasgemische
- kein Trägergas
- mobiler Betrieb bis zu 5 h
- Hochtemperaturgerät: Detektor und Einlass auf bis zu 160° C heizbar.

G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH [37]:

- IMS mit GC-Vortrennung
- Detektion gasförmiger VOCs in komplexeren Matrices
- Chromatographische Abtrennung von Wasser
- Kapillarsäule je nach Aufgabenstellung
- Trägergas erforderlich

Die Bestimmung schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe wurden bislang noch nicht in einer Applikationsnotiz beschrieben. Ein gut beschriebenes Beispiel ist die Analyse von Hexanal in Olivenöl, das daher als Applikationsbeispiel genannt und hier aufgeführt werden soll [38]. Das Beispiel soll die Leistungsfähigkeit der Methode zur schnellen Bestimmung eines Stoffes in einer komplexen Mischung untermauern. Es zeigt allerdings auch den Aufwand, der bei der Methodenentwicklung anfällt, um die Parameter zu ermitteln, die zu gut auswertbaren Signalen für Hexanal führen (siehe **Abb. 20**).

Analyse des Headspace

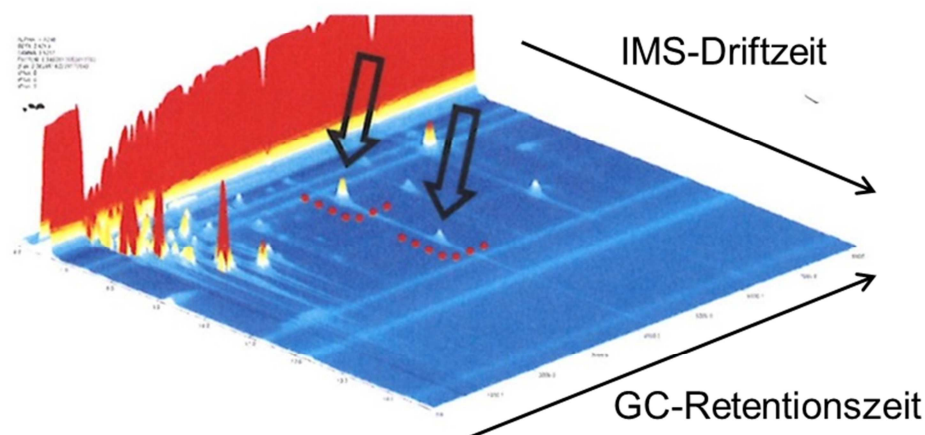


Abb. 20: Visualisierung eines zweidimensionalen GC-IMS-Spektrums zur Ermittlung der Parameter für gut auswertbare Hexanal-Signale (markiert durch Pfeile) in Olivenöl.

Spektroskopische Detektionsmöglichkeiten

Zur Analyse von komplexen Stoffgemischen werden heute vielfach spektroskopische Methoden eingesetzt. Um die für die MOSH/MOAH-Bestimmung infrage kommenden Methoden einzugrenzen, liefert **Abb. 21** wertvolle Informationen. Für die Bestimmung ist nur eine Methode geeignet, die spezifisch auf Moleküle bestimmten Typs anspricht. Damit scheiden Methoden aus, die nur Informationen über vorhandene Elemente liefern.

Zu den erfolgversprechenden Methoden gehören IR-, RAMAN- und NIR-Spektroskopie. UV-/VIS-Spektroskopie wäre eine interessante Alternative für MOAH, da aromatische Ringe diese Strahlung gut absorbieren. FIR-/Terraheerzspektroskopie ist für Kohlenwasserstoffspuren zu unspezifisch.

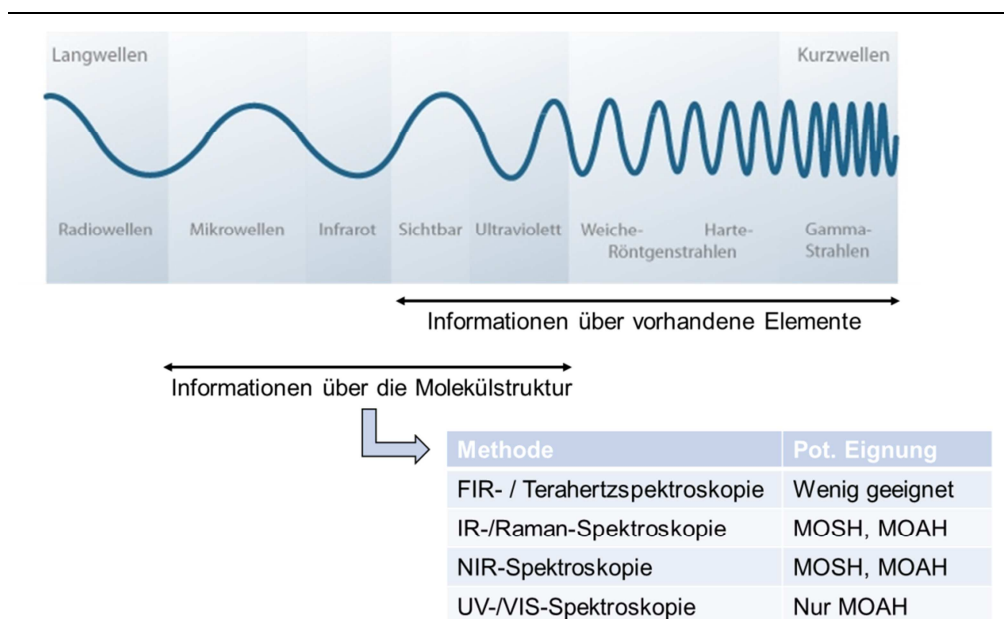


Abb. 21: Elektromagnetisches Spektrum und daraus abgeleitete spektroskopische Methoden zur Detektion von Mineralöl

IR-Spektroskopie Die IR-Spektroskopie hat sich in der Analyse von Gasen und flüchtigen Bestandteilen bewährt. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sind an der Absorptionsfrequenz ihren C-H-Schwingungen gut zu unterscheiden. Allerdings fällt es schwer, reine Kohlenwasserstoffe von langkettigen organischen Stoffgruppen, wie z.B. Fettsäuren oder Alkoholen, zu unterscheiden. Dazu fallen die Frequenzverschiebungen in den C-H-Absorptionen meist zu gering aus.

Könnte man störende Bestandteile, wie z.B. die erwähnten Fettsäuren, mittels einer Absorptionsfalle abtrennen, wären IR-spektroskopische Methoden zu quantitativen Analyse von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase einsetzbar. Es gibt Messzellen, die bis 300°C beheizbar sind und die das Kernstück eines Analysensystems bilden könnten (siehe **Abb. 22**). Durch Mehrfachreflexionen in der Messzelle könnte die durchstrahlte Schichtdicke und damit die Empfindlichkeit erhöht werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine IR-spektroskopische Detektion von MOSH und MOAH möglich ist, wenn störende organische Stoffe vorher beseitigt und ein genügend hoher Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe in der Messzelle realisiert werden kann. Nur Einzelkomponenten eines solchen Systems können momentan gekauft werden. Der Rest, z.B. die Probenahme- und Reinigungseinheit, müsste entwickelt werden.

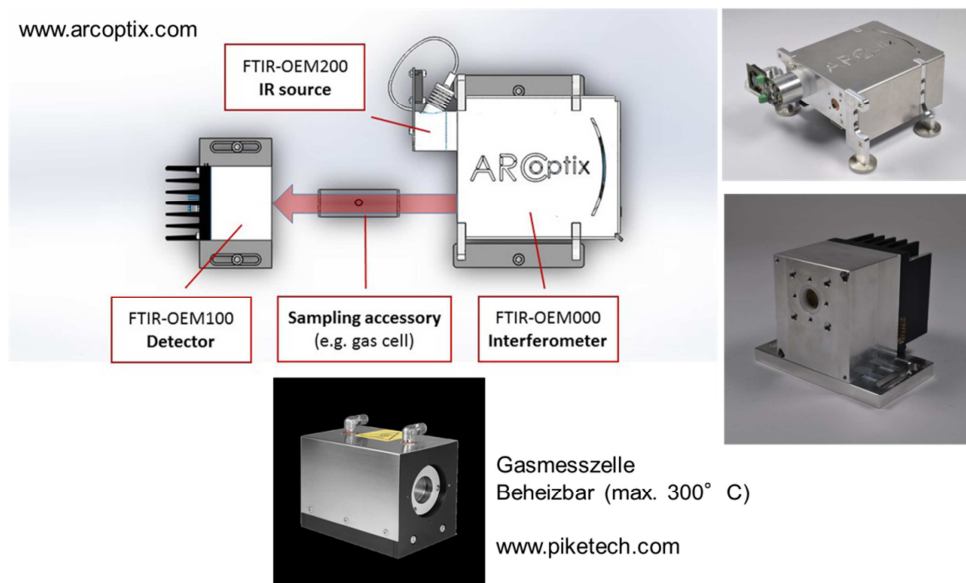


Abb. 22: Elemente [39, 40] für eine infrarotspektroskopische Methode zur Bestimmung von schwerflüchtigen Mineralölbestandteilen

Tragbarer FTIR Gasanalysator

Einen Schritt in die Richtung eines Analysesystems für MOSH und MOAH stellen tragbare FTIR Gasanalysatoren dar. Tragbare FTIR Gasanalysatoren finden in vielen Industriebereichen Anwendung, wie z.B. im Bereich der Frachtcontainer, Anästhesiegase oder auch Treibhausgase. Ein solches System sei daher exemplarisch kurz beschrieben (siehe auch **Abb. 23**).

Die eigentliche Messung gestaltet sich einfach. Das Probengas wird durch eine eingebaute Pumpe durch einen Partikelfilter gezogen. Kombination mit Sonden zum Sammeln von Gasen sind möglich, wobei die maximale Temperatur der Gasprobe 250° C betragen darf. Die maximale Betriebstemperatur des Analysesystems beträgt 180° C. Eine Spektrenbibliothek garantiert ein schnelles Erkennen, der zu analysierenden Verbindungen. Das Detektionslimit liegt in günstigen Fällen im sub-ppm Bereich ohne die Verwendung von Sorptionsfallen zur Probenkonzentration. Bei dem in **Abb. 23** gezeigten Modell ist sowohl Batterie- als auch 230 V AC-Modus möglich. Im Batteriebetrieb liegt die Betriebszeit bei ca. 2,5 h.



Abb. 23: Tragbarer FTIR-Gasanalysator der Fa. ANSYCO [41].

Photoionisationsdetektor (PID)

Im Gegensatz zu MOSH haben MOAH so niedrige Ionisationsenergien, dass sie von einem Photoionisationsdetektor (PID) erfasst werden können. Die Funktionsweise eines PID ist in **Abb. 24** schematisch dargestellt [42].

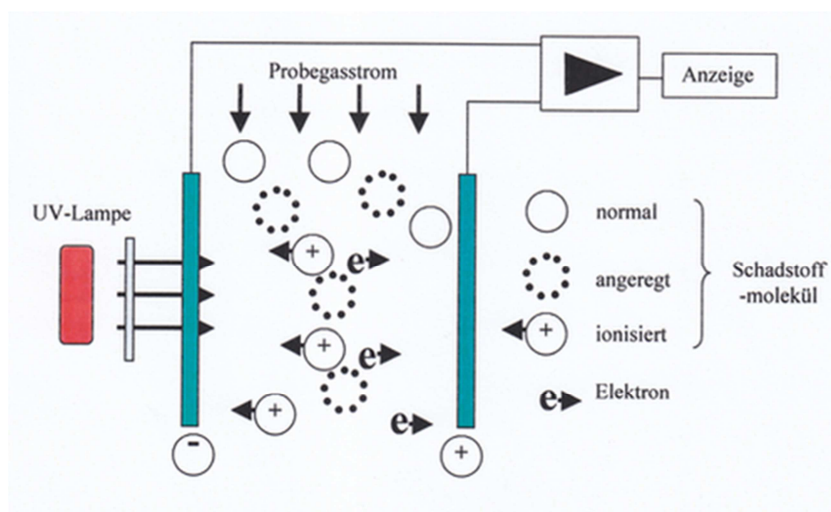


Abb. 24: Schematische Darstellung zur Erklärung der Funktionsweise eines Photoionisationsdetektors – PID (www.abgs-gmbh.de)

Die gasförmigen Proben werden in eine Ionisationskammer eingeleitet und dort mittels UV-Bestrahlung ionisiert. Der entstehende Ionenstrom wird gemessen

und ist abhängig von der Art und Konzentration der eingeleiteten Verbindungen. Durch die Verwendung von Ionisationsenergien im Bereich von 10,6 eV bzw. 11,8 eV werden die Bestandteile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser und Edelgase, nicht ionisiert. Es werden lediglich Stoffe ionisiert, deren Ionisierungspotential unterhalb der Ionisierungsenergie der UV-Lampen liegt.

Die Nachweisgrenzen liegen in günstigen Fällen unter 1 ppm bei Ansprechzeiten von wenigen Sekunden. Der PID arbeitet kontinuierlich und liefert ein Summensignal, d.h. es wird die Summe aller ionisierbaren Bestandteile angezeigt. Sobald das System kalibriert ist, erlaubt der PID quantitative Messungen. Zu Beginn wird in aktivkohlegefilterter Luft der Nullpunkt ermittelt. Anschließend wird dem PID ein Kalibrierstoff mit bekannter Konzentration in Luft zugeführt.

Für die Anwendung im GC ist ein Trägergas mit äußerst geringen Verunreinigungen durch Feuchte und Sauerstoff erforderlich. Bei der Verwendung von PID in tragbaren Geräten (siehe z. B. **Abb. 25**) kann wegen dem Fehlen der empfindlichen GC-Säulen auf Trägergas verzichtet werden.



Abb. 25: Tragbares VOC-Handmessgerät mit PID [43] (www.contrec.ch)

Prozess-GC mit FID

Eine andere interessante Option für eine Schnellmethode wäre der Einsatz von Prozessgaschromatographen. Diese gibt es mittlerweile in großer Bandbreite für diverse Bestimmungen. Die Geräte sind klein, können entsprechend den Anforderungen genau konfiguriert werden, sind programmierbar, arbeiten schnell und weitgehend autonom. Sie können standardmäßig mit einem FID (Flammenionisationsdetektor) oder dem oben besprochenen PID ausgestattet werden. Beispielhaft sind in **Abb. 27** zwei Geräte gezeigt und im Anschluss daran kurz beschrieben.

Der FID ist der am häufigsten eingesetzte Detektor zur Erfassung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Die zu analysierenden Substanzen werden mit einem Gasstrom in eine Knallgasflamme (Brenngas: Wasserstoff) transportiert und dort thermisch ionisiert. Der Ionenfluss wird als Stromsignal erfasst (siehe **Abb. 26**). Vom FID nicht erfasst werden anorganische Gase, wie z.B. Silan oder Phosphan. Mit Nachweisgrenzen im Bereich von pg Kohlenstoff/s

(10-12 g C/s) ist er zur Spurenanalytik geeignet. Er ist mit einem Linearbereich von über sechs Größenordnungen ($> 10^6$) aber auch im Bereich höherer Analytmengen einsetzbar. Nachteilig ist, dass zum Betrieb Brenn- und Trägergase (Wasserstoff, synthetische Luft oder Stickstoff) notwendig sind.

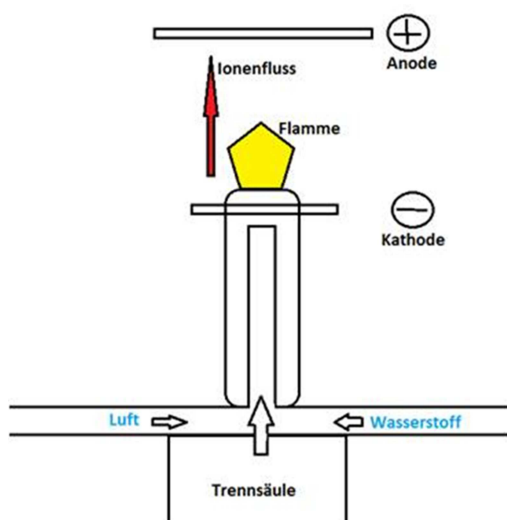


Abb. 26: Flammenionisationsdetektor – FID (www.lmc.chemie.uni-wuerzburg.de.)



STEP Sensortechnik und Elektronik
Pockau GmbH



AMA Instruments GmbH

Abb. 27: Beispiele für Prozess-Gaschromatographen (nähere Beschreibung: siehe Text).

STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH [44]:

- Photo-Ionisations-Detektor (PID) mit integrierter Gaschromatographie-Säule
- Tragbarer GC, Betrieb bis zu 5 h
- kein Trägergas
- Emissions- und Immissionsmessung und Prozessüberwachung
- spezialisiert für die Detektion von VOC

AMA Instruments GmbH [45]:

- Process-GC mit PID oder FID
 - Gase zum Betrieb erforderlich (N₂, H₂ für FID)
 - Detektion von C4-C12 in der Umgebungsluft
 - Probenahmedauer 0-99 min
 - Probenvolumen variabel einstellbar
 - Ofentemperatur bis 210° C
 - Anreicherungsmodul: Temperatur variabel einstellbar; Desorptionstemperatur max. 350° C
-

6.3 AP3 – Sammlung und Bewertung der Recherchedaten**Bewertungs-
schlüssel für das
Ranking**

Die in AP2 ermittelten Informationen zu Messmethoden, Geräten und Sensoren wurden in einem Excel-File gesammelt. Anschließend erfolgte zunächst durch die Forschungsstelle die Bewertung des gesammelten Materials anhand des in AP1 erstellten Anforderungsprofils. Dazu wurden folgende Kriterien und Bewertungsschlüssel zur Beurteilung herangezogen:

- (1) Kommerzielle Verfügbarkeit von Geräten
 - ++ Geräte/Gerätekonfiguration kommerziell verfügbar
 - + Einzelteile kommerziell verfügbar
 - Eigenbauten/Eigenentwicklungen erforderlich
- (2) Realisierbarkeit einer Schnellmethode
 - ++ schnell realisierbar (1-6 Monate),
geringe Entwicklungskosten (< 50.000 €)
 - + Entwicklungszeit 7-12 Monate,
Entwicklungskosten (50.000 bis 200.000 €)
 - Entwicklungszeit > 12 Monate,
Entwicklungskosten (> 200.000 €)
- (3) Voraussichtliche Kosten (nach der Entwicklung)
 - ++ Gerätekosten bis 50.000 €; geschätzte Analysekosten bis 100 €
 - + Gerätekosten bis 200.000 €; geschätzte Analysekosten bis 200 €
 - Gerätekosten > 200.000 €; geschätzte Analysekosten > 200 €

Tab. 1 listet die Bewertungen im einzelnen auf und fasst in der letzten Spalte das Potenzial zur Entwicklung einer Schnellmethode zusammen.

Potenzialermittlung und Ranking

Tab. 1: Bewertungstabelle zur Potenzialermittlung

Methode	Kriterium (1)	Kriterium (2)	Kriterium (3)	Potenzial
Thermodesorption + GC/MS	++	++	+	++
SPME + GC/MS	++	+	+	+
Anreicherung + elektronische Nase	+	-	+	+
Hochtemperatur-MOX-Sensoren	-	-	+	-
Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS)	+	-	+	+
GC-Vorsäule + Ionenmobilitätsspektroskopie	++	-	+	+
Gasmesszelle + NIR-Spektroskopie	+	+	+	+
Gasmesszelle + FTIR + Gasmesszelle	++	+	+	+
Gasentnahmesonde + Tragbares FTIR	+	+	+	+
Anreicherungssystem + Tragbares GC/PID	+	+	+	+
Anreicherungssystem + Prozess-GC/FID	+	+	+	+

Fazit

Nach der ersten Hälfte der Projektlaufzeit wurden die Zwischenergebnisse den Projektbegleitern während eines Arbeitstreffens in München vorgestellt und die weitere Vorgehensweise festgelegt. Ausgehend von den Rechercheergebnissen wurde ein neues Ranking durchgeführt, wobei das Potenzial zur Ermittlung einer schnellen Labormethode im Vordergrund stehen sollte, die eine ähnliche Genauigkeit bei der MOSH/MOAH-Bestimmung erlauben sollte, wie die BfR-Methode. Eine Online- oder In-Situ-Methode sollte nicht weiter betrachtet werden. Damit ergab sich eine klare Präferenz zur Gaschromatographie mit einer schnelleren Probenvorbereitung. Bei der Betrachtung aller zur Sammlung von MOSH/MOAH ermittelten Methoden, kristallisierte sich schnell die thermische Desorption als die beste Möglichkeit hierfür heraus.

6.4 AP4 – Prüfung auf Anwendbarkeit

Eignungsprüfung

Das abschließend in AP3 ermittelte Messverfahren, thermische Extraktion der Mineralölkohlenwasserstoffe in Kombination mit GC, wurde nun in AP4 einer näheren Eignungsprüfung unterzogen. Dazu wurden Testmessungen an mineralölbelasteten Papiermustern durchgeführt. Diese wurden von Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt. Die Papiermuster wurden während der Aufbewahrung im Aluminiumfolie eingeschlagen, um ein langsames Abdampfen der Mineralölkohlenwasserstoffe zu verhindern. Die Papiermuster wurden zunächst mit der konventionellen Methode auf ihre Gehalte an MOSH und MOAH untersucht. **Tab. 2** listet die

Ergebnisse auf. Die Mineralölgehalte der beiden Muster waren deutlich unterschiedlich. Muster 2 enthielt 2,6 mal soviel Mineralölkohlenwasserstoffe wie Muster 1.

Tab. 2: Konventionell bestimmte MOSH- und MOAH-Gehalte der beiden Papiermuster (Testliner)

	Mittelwert in mg/kg				Summe in mg/kg
	MOSH		MOAH		
Probe	≤C25	>C25-C35	≤C25	≤C25	≤C35
Muster 1	106	42	53	81	283
Muster 2	223	347	88	70	728

Testmessung

Parallel dazu wurden die gleichen Muster mittels Thermodesorption-GC/MS Analyse näheren Eignungsprüfungen unterzogen. Die Analysen wurden freundlicherweise von der Fa. G. L. Science in Eindhoven, Niederlande, durchgeführt. Die Komponenten des dabei verwendeten Analysesystems (Thermodesorber + GC/MS) sind in **Tab. 3** zusammengestellt.

Tab. 3: Komponenten des verwendeten Analysesystems

Komponente	Funktion	Hersteller/Lieferant
OPTIC-4S injection system	Injektors- und Thermodesorptionssystem	GL Sciences B.V.
LINEX, Automatic Liner Exchanger	Vorbereitung des Probenliners (Microvial)	GL Sciences B.V.
Autosampler: PAL RTC (PAL-3)	Handling des Probenliners (Microvial)	CTC Analytics
QP2010	GC/MS-System	Shimadzu Corporation
5MS/Sil, 0.25 mm x 30 m x 0.25 µm Film	GC-Säule	GL Sciences B.V.
Inlet liner: 2414-1003	Aufgabe auf GC-Säule	Single neck liner, splitless injection

Probenvorbereitung

Dem Mustermaterial wurden jeweils 50 x 20 mm große Stücke entnommen. Diese wurden gerollt und in ein Thermodesorptionsröhrchen überführt, welches anschließend im Probengeber plaziert wurde. **Abb. 28** zeigt einige Photos des Vorgangs.

Anschließend erfolgte die Analyse. Die verwendeten Prozessparameter für die Thermodesorption und den Gaschromatographen sind in **Tab. 4** und **Tab. 5** zusammengestellt.

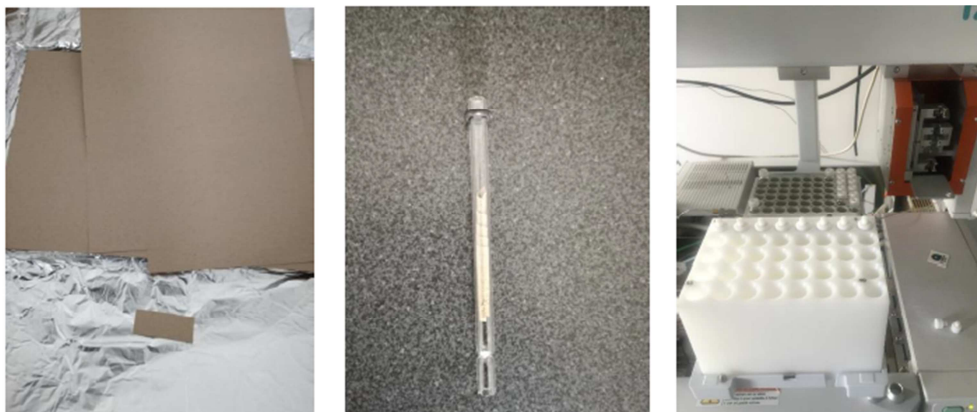


Abb. 28: Vorbereitung einer Papierprobe für die MOSH/MOAH-Bestimmung mittels Thermodesorption/GC/MS

Prozessparameter

Tab. 4: Prozessparameter der verwendeten Thermodesorptionseinheit

Parameter	Einstellung
Method Type	Expert
Equilibration Time	00:05 min:sec
End Time	30:00 min:sec
Initial Temperature	40 °C
Ramp Rate 1	10.0 °C/s
Hold Temperature 1	175 °C
Solvent Cooling Effect	No
Cooling Valve Mode	No
Septum Purge Flow	5 mL/min
Vent Mode	Fixed Time
Vent Time	00:30 min:sec
Carrier Control Mode	Flow Control
Zero LINEX Head Pressure	No

Initial Column Flow	1.0 mL/min
Start Column Flow 1	1.0 mL/min
End Column Flow 1	1.0 mL/min
Column Flow/Inlet Pressure Time 1	01:00 min:sec
Start Column Flow 2	1.0 mL/min
End Column Flow 2	1.0 mL/min
Direct Split Valve Control	No
Initial Split Flow	50.0 mL/min
Split Flow 1	0.0 mL/min
Split Flow Time 1	01:00 min:sec

Tab. 5: Prozessparamter des verwendeten GC/MS-Systems

Parameter	Einstellung
GC	
Temperature (°C)	Hold time (min)
40.0	4
325	15
MS	
Ion Source Temperature (°C)	200°C
Transferline Temperaturen (°C)	250°C
Detector Voltage:	Use tune file
Solvent Cut Time: (min)	0
Micro Scan Width	0
Threshold	0
Start time: (min)	0.0
End time: (min)	32.0
Acq mode:	Scan
Event time (sec)	0.1
Scan speed	1000
Start m/z	50
End m/z	1000

Ergebnisse und Bewertung

Die Chromatogramme der thermischen Extrakte sind in **Abb. 29** und **Abb. 30** gezeigt. Beide Chromatogramme enthalten Signale von einer Vielzahl an Verbindungen. Ein Screening mit Hilfe der MS-Spektrenbibliothek zeigte, dass es sich dabei hauptsächlich um langkettige Kohlenwasserstoffe handelt, d.h. Verbindungen der MOSH- und MOAH-Fraktion. Diese werden z.T. in so engen zeitlichen Abständen eluiert, dass sie nicht mehr aufgetrennt werden können und als „Ölberg“ im Chromatogramm erscheinen. In **Abb. 31** sind die Chromatogramme beider Muster übereinander gelegt. Deutlich wird der höhere Anteil von Muster 2 an thermisch extrahierbaren Stoffen erkennbar. Der Unterschied beträgt einen Faktor von etwa 2,5 und korreliert damit gut mit den MOSH/MOAH-Gehalten der beiden Muster, die vorab mit der konventionellen Methode bestimmt wurden.

Im „Ölberg“ befinden sich aber auch Verbindungen wie langkettige Alkohole o.ä.. Wie viele dies genau sind und wie stark sie zu Mehrbefunden beitragen, konnte abschließend nicht ermittelt werden. Weitergehende Untersuchungen und insbesondere eine genaue Quantifizierung der MOSH und MOAH-Fraktion hätte den Rahmen von Testmessungen deutlich verlassen und kann nur in einem späteren Forschungsprojekt durchgeführt werden.

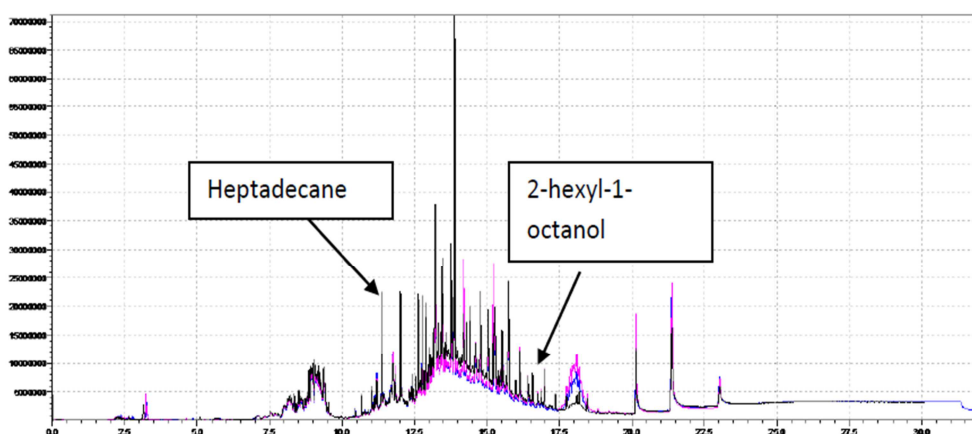


Abb. 29: Chromatogramm des thermischen Extrakts von Muster 1

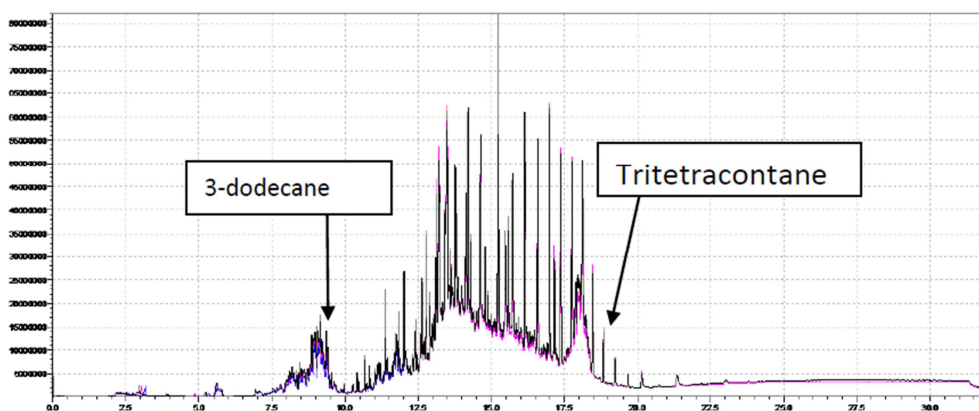


Abb. 30: Chromatogramm des thermischen Extrakts von Muster 2

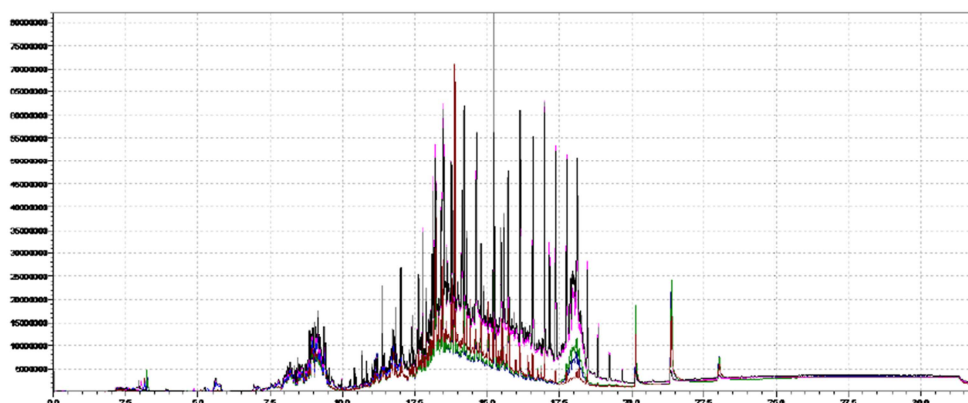


Abb. 31: Ergebnisse von Muster 1 und Muster 2

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die thermische Extraktion voraussichtlich eine Alternative zur Lösemittlextraktion der konventionellen Methode darstellt. Verbunden mit einer Optimierung der gaschromatographischen Prozessparameter, die zu einer besseren Separierung störender Bestandteile, wie z.B. langkettiger Alkohole führen, kann mit einem deutlichen Geschwindigkeitsvorteil gerechnet werden. Dieser dürfte schätzungsweise bei etwa einem Faktor von 2 liegen.

Weiteres Vorgehen

Falls erwünscht kann auf Basis dieser Studie eine validierte Schnellmethode zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen entwickelt werden. Dazu müssten systematische Untersuchungen mit dem Ziel der Methodenvvalidierung angestellt werden. Dabei sollten folgende Punkte detailliert untersucht werden:

- Einfluss der analytischen Bedingungen insbesondere bei der Thermodesorption
- Selektivität/Spezifität
- Kalibrierfunktion/Arbeitsbereich
- Präzision - Wiederholpräzision - Laborpräzision - Vergleichspräzision
- Richtigkeit - Bestimmung über Standardaddition - Bestimmung mit einem geeigneten Referenzmaterial - Bestimmung mit einer unabhängigen Zweitmethode
- Nachweisgrenze
- Bestimmungsgrenze
- Robustheit, Matrixeinflüsse
- Messunsicherheit (hierzu siehe auch nächster Abschnitt)

Zur Finanzierung der Entwicklung könnten öffentliche Fördermittel mit herangezogen werden.

7 Anhang

Beispiele für Anfragen per E-Mail:

Sehr geehrte Damen und Herren,

ich bin auf der Suche nach Sensoren oder schnellen Methoden, die gasförmige Kohlenwasserstoffe (Aliphaten und Aromaten von C16 bis max. C35) im Spurenbereich messen können. Die Methoden sollen zur Erfassung von Mineralölspuren im Altpapier und altpapierhaltigen Kartons dienen. Diese können Mengen von 0 – 2000 ppm in der Papiermatrix enthalten.

Die Proben können im Rahmen der Probenvorbereitung aufgeheizt werden. Besonders interessant wäre es allerdings, wenn man in der Trockenpartie einer Papiermaschine (Temperaturen von ca. 80-120°C) messen könnte.

Können Sie mir aus Ihrem Erfahrungsschatz einen Vorschlag machen. Für eine Rückantwort wäre ich Ihnen sehr dankbar.

Mit freundlichen Grüßen

Sehr geehrter Herr Schüler,

ich bin auf der Suche nach Sensoren oder Methoden, mit denen gasförmige Kohlenwasserstoffe (Aliphaten und Aromaten von C16 bis max. C35) im Spurenbereich schnell gemessen werden können. Die Sensoren/Methoden sollen zur Erfassung von Mineralölspuren im Altpapier und altpapierhaltigen Kartons dienen. Diese können Mengen von 0 – 2000 ppm in der Papiermatrix enthalten.

Die Proben können im Rahmen der Probenvorbereitung aufgeheizt werden. Besonders interessant wäre es allerdings, wenn man in der Trockenpartie einer Papiermaschine (Temperaturen von ca. 80-120°C) messen könnte.

Wäre hier eine Methode basierend auf Ionenmobilitätsspektroskopie anwendbar?

Über eine Antwort oder einen Anruf würde ich mich sehr freuen.

Ich sammle zunächst im Rahmen eines von Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP) finanzierten Recherche-Projekts Informationen über infrage kommende Systeme.

Spätere Weiterentwicklungen in nachgeschalteten Projekten (z.B. IGF) mit geeigneten Partnern sind möglich.

Mit freundlichen Grüßen

8 Literaturverzeichnis

- 1 „Mineralölverordnung“
4. Entwurf der 22. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung (7. März 2017)
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL)
- 2 N. N.
Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID.
Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin
<http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf>
- 3 N. N.
Messung von Mineralöl – Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien
Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Berlin und Kantonales Labor Zürich
<http://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf>
- 4 Hauder J; Benz H; Rüter M; Piring O.,
Experimentelle Bestimmung der Migration von Mineralölkomponten aus Recyclingkarton in Lebensmittel
Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 108 (3): 135-142 (2012).
- 5 Tragbares Benzol- und komponentenspezifisches VOC-Überwachungsgerät
<http://www.raesystems.de/products/ultrarae-3000>
- 6 Höhere Alkane
Wikipedia-Eintrag: https://de.wikipedia.org/wiki/H%C3%B6here_Alkane
- 7 Webseite der Fa. M&C TechGroup Germany GmbH, Rehhecke 79, 40885 Ratingen
<http://www.mc-techgroup.com/Produktkategorien/Gasentnahmesonden/>
- 8 N. N.
Thermal Desorption: A Practical Applications Guide
Präsentation der Fa. Markes International Ltd., Gwaun Elai Medi Science Campus, Llantrisant, RCT, CF72 8XL, United Kingdom
<http://www.restek.com/pdfs/FFTG1037.pdf>
- 9 N. N.
Markes International Thermal Desorption Training
<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/2014conference/monairtoxmarkes.pdf>
- 10 2012. Probenahme und analytische Bestimmung von Gasen und Dämpfen [Air Monitoring Methods in German language, 2006]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 1–37.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.amsampgasd0015/abstract>
- 11 Julia Münz
Entwicklung einer Thermodesorptionseinheit für die GC/MS zur Bestimmung hochreaktiver, biogener Kohlenwasserstoffe und deren Anwendung im Rahmen von Labor- und Feldstudien
Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2010
- 12 N. N.
OVERVIEW OF THERMAL DESORPTION TECHNOLOGY
Report of the NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER, Port Hueneme, California 93043-4370; June 1998
https://clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Treatment_Technologies/NFESC-CR-98-008-ENV.pdf

- 13 Katalog der Fa. Restek® GmbH, Schaberweg 23, 61348 Bad Homburg v. d. Höhe
<http://www.restekgmbh.de>
- 14 H.-J. Hübschmann
Handbuch der GC/MS: Grundlagen und Anwendung
Wiley Online Library, Published Online: 28 JAN 2005,
Print ISBN: 9783527286041, Online ISBN: 9783527602872
- 15 N. N.
Thermal Desorption – Introduction and Principles
Vortrag der Fa. Agilent Technologies and Markes International
<http://www.chem.agilent.com/cag/country/principles.pdf>
- 16 E. A. Pfannkoch, J. A. Whitecavage and J. Christenson
Thermal Desorption GC Analysis of High Boiling, High Molecular Weight Hydrocarbons
AppNote 6/2004 der Fa. Gerstel
http://www.gerstel.com/media/1102/2004-06_tds-of-high-boilers.pdf
- 17 Webkatalog der Fa. Scientific Instrument Services, Inc.
Produktbeschreibung "Heated Thermal Desorption Sampling Chambers"
<http://www.sisweb.com/catalog/36/C18>
- 18 S. Merkle, K. K. Kleeberg and J. Fritsche
Recent Developments and Applications of Solid Phase Microextraction (SPME) in Food and
environmental Analysis—A Review
Chromatography 2015, 2, page 293-381, www.mdpi.com/journal/chromatography
- 19 Z. A. Munir, N. Saim, N. H. M. Ghani
APPLICATION OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME) IN PROFILING
HYDROCARBONS IN OIL SPILL CASES
The Malaysian Journal of Analytical Sciences Vol. 12 No. 1 (2008)
http://www.ukm.my/mjas/v12_n1/8.pdf
- 20 J. Pawliszyn
Solid phase microextraction - Theory and practice
Wiley-Verlag, New York NY u.a (1997)
- 21 A. Jurek and E. Leitner
Closer Looking to Mineral Oil Hydrocarbons (MOH) in Paper Products
7th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis, Prag, Czech Republic
(2015)
- 22 Katalog der Fa. Swagelok: <https://www.swagelok.de/de-DE/product>
- 23 Informationbroschüre der Fa. Agilent Technologies, Inc. 2010
Auswahlhilfe für Agilent J&W GC-Säulen
<https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5990-5488DEE.pdf>
- 24 F. Becker
Aromadetektion mittels Halbleitersensoren am Beispiel von thermisch und oxidativ gealtertem
Fritierfett
Dissertation der Justus-Liebig-Universität Gießen, Mai 2000
<http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2000/254/pdf/d000055.pdf>
- 25 R. Klintworth, H. Grafe, B. Weil
Qualitäts- & Verfahrenstechnik - Elektronische Nase
Webpublikation der Hochschule Bremen, Juli 2009
https://www.hs-bremen.de/internet/forschung/projekte/detail/bm_cc-0209-1.pdf
- 26 J. Zosel
Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Kurt-Schwabe-Straße 4,
04736 Waldheim (<http://www.ksi-meinsberg.de>)
Persönliche Mitteilung

- 27 Webseite und Informationen der Fa. The eNose Company „Hof van Zutphen“, Industrieweg 85, 7202 CA Zutphen, Niederlande
<http://www.enose.nl/rd/technology/>
- 28 Produktinformationen der Fa. AIRSENSE Analytics GmbH, Hagenower Straße 73, 19061 Schwerin / Germany
<https://airsense.com/en/products/portable-electronic-nose>
- 29 M. Thompson, D. C. Stone
Surface-Launched Acoustic Wave Sensors: Chemical Sensing and Thin-Film Characterization
Wiley-Verlag, April 1997, ISBN: 978-0-471-12794-9
- 30 P. Boeker, G. Horner, S. Roesler
Monolithic sensor array based on a quartz microbalance transducer with enhanced sensitivity for monitoring agricultural emissions
Sensors & Actuators: B. Chemical 70 (1-3), (2000) 37–42.
- 31 Produktinformationen auf der Webseite der Fa. Electronic Sensor Technology
<http://www.estcal.com/products>
- 32 California Institute of technology: Lewis Research Group, Division of Chemistry and Chemical Engineering Caltech 127-72, 1200 East California Boulevard, Pasadena, California 91125
Webpublikation mit dem Titel "Electronic Nose"
<http://nsl.caltech.edu/research:nose>
- 33 A. Schumann
Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden
Dissertation der Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg, 2001
<https://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5153.xml>
- 34 J. I. Baumbach;
Hochschule Reutlingen; Fakultät Angewandte Chemie; Lehr- und Forschungszentrum Process Analysis & Technology (PA&T): Ionenmobilitätsspektrometrie für Bio- und Prozessanalytik.
https://www.analytik-news.de/Fachartikel/Volltext/uni_reutlingen1.pdf
- 35 Informationen auf der Webseite „ Die Chemie-Schule“ von Hans-Peter Willig, Weddigenstr. 6, 81737 München
<http://www.chemie-schule.de/KnowHow/Ionen-Mobilit%C3%A4ts-Spektrometer>
- 36 Informationen auf der Webseite der Fa. STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH, Siedlungsstraße 5 – 7, D-09509 Pockau zum STEP IMS
<http://www.step-sensor.de/de/guid/019ZD8KB1EIXP7490SE210XIH/index.html>
- 37 Informationen auf der Webseite der Fa. G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Dortmund BioMedicalCenter, Otto-Hahn-Straße 15, D - 44227 Dortmund zum „Analytical - Ion Mobility Spectrometer“
<http://www.gas-dortmund.de/index-gas.php?lan=1&spath=333>
- 38 Technical Note der Fa. G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Dortmund BioMedicalCenter, Otto-Hahn-Straße 15, D - 44227 Dortmund
http://www.gas-dortmund.de/data-live-gas/docs/pdf/Anwendungen/Qualitaetssicherung/GO_Technical_Note_Calibration_of_hexanal_in_food_oil.pdf
- 39 Informationen auf der Webseite der Fa. ARCOptix S. A., Faubourg de la Gare 5A, 2000, Neuchatel, NE, Switzerland zu FTIR Rocket OEM modules
http://www.arcoptix.com/OEM_FTIR.htm
- 40 Informationen auf der Webseite der Fa. PIKE Technologies zur „Heated Gas Flow Cell“
<http://www.piketech.com/GS-Heated-Gas-Cell.html>

- 41 Informationen auf der Webseite der Fa. ANSYCO analytische Systeme und Komponenten GmbH Ostring 4, 76131 KARLSRUHE zum DX4040 FTIR Gasanalysator - tragbar, akkubetrieben
<http://www.ansyco.de/produkte/tragbare-gasanalysatoren/dx4040>
- 42 Informationen auf der Webseite der Fa. ABGS GmbH Aehnelt & Braune Gaswarn- und Systemtechnik, Bosewitzer Straße 20, Geb. 112, D-01259 Dresden-Niedersedlitz zum Photoionisationsdetektor (PID)
<http://abgs-gmbh.de/2015/01/26/fachartikel-photoionisationsdetektor-pid/>
- 43 Informationen auf der Webseite der Fa. Contrec AG, Riedstrasse 6, CH-8953 Dietikon zum MiniRAE 3000 (tragbares VOC-Handmessgeräte)
<http://www.contrec.ch/component/k2/33-multigasgeraete-mit-pid/94-minirae3000>
- 44 Informationen auf der Webseite der Fa. STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH, Siedlungsstraße 5 – 7, D-09509 Pockau zum STEP GC-PID
<http://www.step-sensor.de/de/guid/019ZDRYC4ST6NSQG7ZXZXJ6AR/index.html>
- 45 Informationen auf der Webseite der Fa. AMA Instruments GmbH, Lise-Meitner-Strasse 8, 89081 Ulm, Deutschland zum GC 5000 Online Gas Chromatographen
http://www.ama-instruments.com/ama_online_en.php