

Extraktion mit überkritischen Fluiden, mikrowellenunterstützte und Soxhlet-Extraktion zur Probenvorbereitung von Boden und Klärschlamm für die gaschromatographische Analytik der PCB

Barbara Enders und Georg Schwedt

Clausthal-Zellerfeld, Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH

Eingegangen am 27. März bzw. 30. Oktober 1996

Supercritical Fluid Extraction, Microwave Assisted Extraction and Soxhlet Extraction for the Analysis of PCB's in Soil and Sewage Sludge

Abstract. The supercritical fluid extraction (SFE) was applied on the analysis of PCB's in soil and sewage sludge. Some questions concerning the performance of SFE were studied. With spiked samples and the modifier toluene put directly onto the sample the effect of a static extraction before the dynamic extraction step is described. It was found that matrices with a high content of total organic carbon show matrix effects in SFE, which was identified by calibration of the whole analytical process and eliminated by repeating the extraction. Two

real samples were used to compare the SFE with soxhlet extraction and organic solvent extraction by means of microwave energy. The extracts were cleaned by column chromatography on aluminium oxide and silica gel modified with silver nitrate and afterwards analysed by GC-ECD and GC-MS (SIM mode). Soxhlet and SFE gave comparable results. The best extraction results were achieved by microwave assisted extraction with a solvent mixture of hexane/acetone 3 : 1.

Für die Analytik organischer Schadstoffe in Umweltproben ist die Soxhletextraktion nach wie vor die am weitesten verbreitete Extraktionsmethode. Wegen des hohen Verbrauchs an hochreinen Lösungsmitteln und des großen Zeitaufwands dieser Methode stand die Suche nach Alternativen in den letzten Jahren im Vordergrund der Weiterentwicklungen. Eine der alternativen Methoden ist die Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE), die bereits auf eine Vielzahl von Umweltmatrices und Analyten angewendet wurde [1, 2]. Ebenfalls unter Druck und bei erhöhter Temperatur, aber mit organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird eine weitere als beschleunigte Lösungsmittlextraktion („Accelerated Solvent Extraction“: ASE) beschriebene Methode [3]. Eine Gemeinsamkeit von SFE und ASE ist der hohe mit entsprechenden Investitionskosten verbundene apparative Aufwand. Auch unterscheidet sich bei der SFE die Geräteausstattung verschiedener Hersteller, so daß Applikationen oft nur eingeschränkt übertragbar sind. Besonders im Hinblick auf einen möglichen Routineeinsatz ist deshalb die mikrowellenunterstützte Extraktion von Interesse. Diese Methode entwickelte sich

aus dem Druckaufschluß im Mikrowellenofen für die Schwermetallanalytik und steht seit einiger Zeit apparativ auch für die organische Spurenanalytik zur Verfügung. Über erste Ergebnisse in der Analytik von Kohlenwasserstoffen, Pestiziden, PAK und PCB in festen Matrices wurde kürzlich berichtet [4–7].

Die Bestimmung der PCB in einer festen Matrix erfolgt in drei Schritten. Zuerst wird die Probe extrahiert. Der erhaltene Extrakt muß säulenchromatographisch nachgereinigt werden. Zuletzt erfolgt die gaschromatographische Bestimmung der PCB im gereinigten Extrakt.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei neue Extraktionsmethoden optimiert und anschließend mit der Standardmethode Soxhletextraktion verglichen. Um die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse zu gewährleisten, wurde nur die Extraktion variiert, während Nachreinigung und Gaschromatographie einheitlich durchgeführt wurden. Bei den neuen Methoden der SFE und mikrowellenunterstützten Extraktion waren Optimierungsschritte erforderlich, auf die im folgenden ebenfalls eingegangen werden soll.

Optimierung der Extraktionsmethoden, Ergebnisse und Diskussion

Bei der Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE) wird die Probe in einer druckfesten Extraktionszelle von überkritischem Kohlendioxid durchströmt. Die Temperierung der Probe erfolgt in einem Ofen. Zur Veränderung der Lösungseigenschaften des Kohlendioxids kann zur Probe oder zum Extraktionsmittel ein organisches Lösungsmittel als Modifizier zugesetzt werden. Hinter der Extraktionskammer wird das überkritische Fluid in einem beheizten Restriktor entspannt. Das gasförmige Kohlendioxid entweicht, während die Analyten bei der verwendeten Anlage auf einer Kühlfalle ausgefroren werden. Zur Optimierung der SFE wurde die statistische Versuchsplanung mit Faktorenvorschlägen [8] eingesetzt, um an mit PCB versetzten Proben mit möglichst geringem Versuchsaufwand die Einflüsse von Extraktionsvolumen, Druck, Temperatur und Modifizierzugabe auf das Extraktionsergebnis für verschiedene Analyte abschätzen zu können. Für die PCB ergaben sich ein geringer Einfluß der Temperatur und signifikante Einflüsse von Elutionsvolumen, Druck und Modifizierzugabe. Der Versuch einer Simplexoptimierung [9] lieferte an verschiedenen Versuchspunkten Extraktionsergebnisse, die sich nur im Bereich der Versuchsstreuung unterschieden. Hieraus wurden die Voreinstellungen für Druck [350 bar] und Temperatur [64 °C] für die weiteren Versuche übernommen, die am besten mit den Ergebnissen des Versuchsplans übereinstimmten [10]. Das Extraktionsvolumen an überkritischem Kohlendioxid wurde auf den bearbeiteten Konzentrationsbereich hin optimiert. Als Modifizier wurde Toluol eingesetzt, das mit der gaschromatographischen Methode gut kompatibel ist und bereits erfolgreich für die Extraktion von PCB aus Sediment angewendet wurde [11]. Der Modifizier wurde vor der Extraktion direkt zur Probe gegeben. Eine statische Extraktion vor dem dynamischen Extraktionsschritt gewährleistet, daß der Modifizier nicht zu Extraktionsbeginn aus der Extraktionskammer gespült wird, sondern auf die Probe einwirken kann [12]. Die Einführung einer statischen Phase führte bei gering dotierten Proben bei einem kleinen Elutionsvolumen von 15 mL – bei noch nicht optimiertem Trapping – zu einer Verbesserung der Wiederfindung um durchschnittlich etwa 10 Prozent (Tab. 1). An dieser Stelle hängt die geringe Wiederfindung der leichten PCB mit Verlusten beim Trapping und die insgesamt nicht vollständige Wiederfindung mit dem noch nicht ausreichenden Elutionsvolumen zusammen. Beide Faktoren wurden später optimiert. Die Einstellung des Flusses von 1–2 mL/min bezogen auf das verdichtete Lösungsmittel erfolgte mit einem manuell einstellbaren Restriktor aus Peek-Tubing. Diese Flußgeschwindigkeit ist geeignet, um die

PCB nach der Extraktion, während das Kohlendioxid entspannt wird, auf einer mit silanisierten Glasperlen gefüllten Kühlfalle auszufrieren [13]. Dies ist eine praktikable Alternative zum Auffangen der Analyten in Flüssigkeiten [14] oder auf Festphasen [15]. Dieser Fluß ermöglicht es auch, das entspannte Kohlendioxid zusätzlich in den als Vorlage aufgefangenen schwerflüchtigen Modifizier einzuleiten, wodurch auch die leichteren PCB vollständig aufgefangen werden und sich ein extremes Absenken der Kühlfalltemperatur erübrigt. Das Elutionsvolumen wurde anschließend im Grenzwertbereich der Klärschlammverordnung [17] von 0,2 mg/kg Trockenmasse je PCB-Einzelverbindung auf 24 mL komprimiertes CO₂ optimiert. Mit zwei Boden- und einer Klärschlammprobe wurden im Konzentrationsbereich von 0,1–0,3 mg/kg Kalibrierungen über das Gesamtverfahren aus SFE, Nachreinigung und Gaschromatographie aufgenommen. Bei vollständiger Wiederfindung über den gesamten Konzentrationsbereich sollte die resultierende Gerade mit der Kalibriergeraden aus der Gaschromatographie deckungsgleich verlaufen. Dies traf für die Bodenproben zu, während beim Klärschlamm aufgrund von Matrixeffekten eine zu geringe Steigung zu beobachten war. Die Matrixeffekte konnten nicht durch Erhöhen des Elutionsvolumens, sondern nur durch Wiederholen der Extraktion kompensiert werden. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Geraden bei ein- und zweifacher Extraktion der dotierten Klärschlammproben.

Für die mikrowellenunterstützte Extraktion wird die Probe mit einem organischen Lösungsmittel versetzt und in ein druckfestes, für mikrowellen durchlässiges Extraktionsgefäß gegeben. Die Erwärmung der Probe erfolgt durch die Bestrahlung mit Mikrowellen. Im Extraktionsgefäß baut sich dabei ein Druck auf. Das verwendete Mikrowellenextraktionssystem ist speziell für die Arbeit mit organischen Lösungsmitteln ausgelegt und besitzt die entsprechenden Sicherheitseinrichtungen. In jedem Extraktionsgefäß befindet sich eine Berstscheibe aus PFA (Perfluoralkoxy), durch die im Fall eines Überdrucks Lösungsmitteldämpfe über einen PFA-Schlauch aus dem Ofenraum abgeleitet werden können. Außerdem befindet sich im Ofenraum ein Sensor, der beim Eindringen von Lösungsmittel das sofortige Abschalten der Heizung veranlaßt. In einem der Extraktionsgefäße, dem Referenzgefäß, werden Druck und Temperatur kontinuierlich gemessen. Geregelt wird diejenige Größe, deren Voreinstellung beim Aufheizen zuerst erreicht wird. Bei der mikrowellenunterstützten Extraktion ist die Auswahl des Lösungsmittelgemisches von besonderer Bedeutung. Da eine durch Mikrowellen anregbare Komponente enthalten sein muß, sind reine Kohlenwasserstoffe, wie sie für Soxhletextraktionen eingesetzt werden, nicht geeignet. LOPEZ-AVILA und Young [16] untersuchten das Aufheizverhalten ver-

Tab. 1 Wiederfindung der PCB nach SFE ohne und mit 10-minütiger statischer Phase ohne Optimierung von Trapping und Elutionsvolumen. Proben wurden mit 80 µg/kg je PCB-Einzelverbindung versetzt (Wiederfindung in µg/kg mit Standardabweichung aus 3 Wiederholungen, in Klammern: Wiederfindung in %)

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
ohne stat. Phase:	40 ± 5 (50)	44 ± 8 (55)	53 ± 5 (66)	54 ± 2 (67)	63 ± 7 (79)	57 ± 3 (72)
10 min stat. Phase:	47 ± 7 (59)	53 ± 4 (66)	61 ± 3 (76)	63 ± 4 (79)	64 ± 4 (79)	65 ± 4 (81)

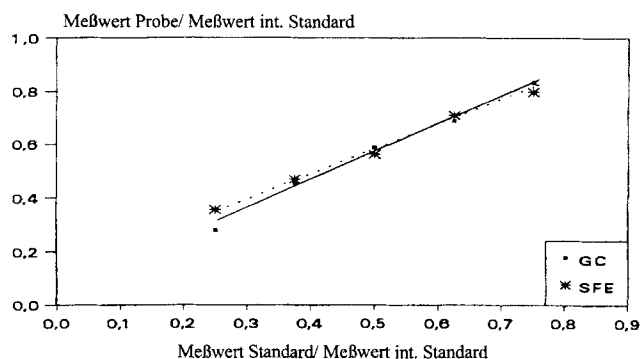
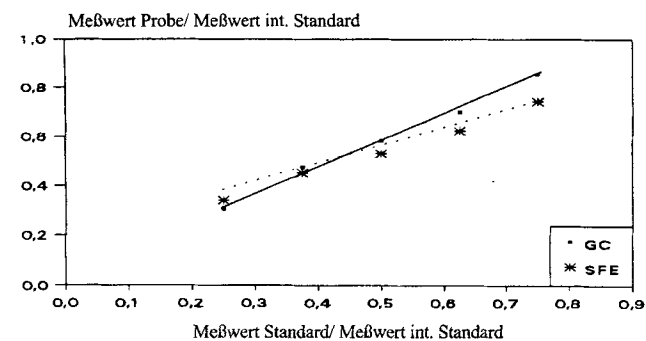


Abb. 1 Kalibrierung über das Gesamtverfahren aus SFE, Cleanup und Gaschromatographie am Beispiel eines mit PCB versetzten kommunalen Klärschlammes. Oben: Durch Matrixeffekt bedingte verminderte Wiederfindung bei hohen Kalibrierkonzentrationen. Unten: Aufhebung des Matrixeffekts durch Wiederholen der Extraktion

schiedener Lösungsmittel und unterschiedlicher Volumina bis maximal 30 mL im Mikrowellenofen. Hierbei zeigte sich, daß die Zeit bis zum Erreichen der Maximaltemperatur für Volumina von weniger als 30 mL deutlich länger ist. Einige Lösungsmittelgemische wie beispielsweise Toluol : Methanol 3:1 weisen eine ungünstig lange Aufheizzeit auf. Die Auswahl eines für die Extraktion von PCB geeigneten Lösungsmittelgemischs erfolgte anhand einer gering mit PCB belasteten Bodenprobe. Als Lösungsmittel wurden Hexan/Aceton im Mischungsverhältnis 1:1 und 3:1 sowie ein Gemisch aus Methanol/Toluol 9:1 eingesetzt. Das Volumen betrug 30 mL und wurde in einem weiteren Versuch mit Hexan/Aceton 3:1 auf 56 mL erhöht. Es zeigt sich, daß nach der mikrowellenunterstützten Extrak-

tion höhere Gehalte bestimmt wurden als nach der Soxhletextraktion. Die Erhöhung des Lösungsmittelvolumens veränderte das Extraktionsergebnis nicht [7]. Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungsmittelgemischen zeigten sich weniger in den Extraktionsergebnissen, als vielmehr am Gehalt an mitextrahierten Begleitstoffen. Das Gemisch mit der geringsten Polarität (Hexan/Aceton 3:1) ist im Hinblick auf möglichst geringe Störungen durch Begleitstoffe am besten geeignet. Weitere Versuche wurden deshalb durchweg mit 30 mL dieser Mischung durchgeführt. Diese Extraktion erwies sich bei Boden und Klärschlamm als effizienter als die Soxhletextraktion. Nach Reinigung der Extrakte an Silbernitrat-Kieselgel waren die mit ECD erhaltenen Chromatogramme frei von Störungen. Die Extrakte wurden zusätzlich mittels GC-MS überprüft, um Mehrbefunde durch Koelutionen ausschließen zu können.

Die Nachreinigung (Cleanup) der mit den verschiedenen Extraktionsverfahren gewonnenen Extrakte wurde einheitlich in Anlehnung an die in der Klärschlammverordnung [17] genannte Methode mit einem Cleanup über eine Säule aus Aluminiumoxid und Silbernitrat-Kieselgel durchgeführt. Die Elution erfolgte mit *n*-Hexan. Durch die Zugabe eines internen Standards vor dem Cleanup werden Schwankungen ausgeglichen, so daß bei der Kalibrierung über das Gesamtverfahren Verfahrensvariationskoeffizienten erhalten werden, die mit denen der Gaschromatographie vergleichbar sind. In Tabelle 2 sind die Verfahrensvariationskoeffizienten der gaschromatographischen Methode denen des gesamten Analysenverfahrens mit SF-Extraktion für zwei Böden und einen kommunalen Klärschlamm gegenübergestellt.

Zur Quantifizierung der in den Proben enthaltenen PCB wurde die Gaschromatographie eingesetzt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß es sich bei den PCB um technische Gemische mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden handelt. Die Quantifizierung der komplexen Gemische erfolgt anhand der 6 Indikatorverbindungen PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 (Nomenklatur nach Ballschmiter) nach gaschromatographischer Auftrennung des Gemisches auf Kapillarsäulen mit unpolare bzw. schwach polare Phase, wobei auf eine ausreichende Trennung des Peakpaars PCB 31/28 hin optimiert wird. Abbildung 2 zeigt das Chromatogramm eines Klärschlammextraktes aus dem die Elutionsrei-

Tab. 2 Gegenüberstellung der Verfahrensvariationskoeffizienten der gaschromatographischen Methode (ECD) und der Kalibrierungen über das Gesamtverfahren mit SFE für drei verschiedene Matrices (Angaben in %, Kalibrierbereich 40–120 ng/mL bzw. 0,1–0,3 mg/kg, 5 äquidistante Meßpunkte)

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
Gaschromatograph:	6,1	4,5	5,6	3,4	2,8	1,4
Gesamtverfahren:						
Boden 1 (lehmig):	4,1	4,0	1,5	1,3	3,9	0,8
Boden 2 (humos):	4,1	4,1	4,3	3,1	2,0	3,3
Klärschlamm						
(Doppelextraktion):	5,9	3,7	3,7	3,3	5,2	1,0

henfolge der PCB zu entnehmen ist. Die Detektion der PCB kann mit dem für chlorhaltige Verbindungen besonders empfindlichen Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder mit massenspektrometrischer Detektion (MS) im "Selected Ion Monitoring" (SIM) erfolgen, bei dem in Zeitfenstern nur jeweils 3 ausgewählte Ionen für jede zu quantifizierende Verbindung erfaßt werden. Die Verfahrensvariationskoeffizienten der Kalibrierung ermöglichen die Abschätzung des Fehlers, der bei der gaschromatographischen Bestimmung auftritt. Für den ECD wurden günstigere Verfahrenskenndaten ermittelt, so daß dieser Detektor für die Quantifizierung benutzt und das MS nur in Zweifelsfällen herangezogen wurde. Die Verfahrensvariationskoeffizienten für die Kalibrierung des ECD sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Vergleichende Untersuchungen der drei Extraktionsmethoden wurden mit jeweils einem Boden und industriellem Klärschlamm durchgeführt, die bezüglich der PCB-Einzelverbindungen mit etwa 0,1 mg/kg bezogen auf die Trockenmasse (m_T) belastet waren. Die Ergebnisse mit Standardabweichungen aus drei Parallelbestimmungen sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt. SFE und die klassische Soxhletextraktion liefern vergleichbare Extraktionsausbeuten. Dabei lagen die Er-

gebnisse bei der SFE für Boden unter denen der Soxhletextraktion und beim Klärschlamm etwas höher. Die mikrowellenunterstützte Extraktion lieferte bei beiden Matrices das deutlich beste Extraktionsergebnis. Gegenüber der Soxhletextraktion halbiert sich der Lösungsmittelverbrauch. Die bei der SFE beobachteten Matrixeffekte sind bei der Bearbeitung von Umweltproben, bei denen die Zusammensetzung der Matrix erfahrungsgemäß sehr stark variiert, ein Nachteil gegenüber Soxhlet- und mikrowellenunterstützter Extraktion.

Die gaschromatographischen Analysen wurden in Zusammenarbeit mit dem Bodenseewerk Perkin Elmer GmbH durchgeführt.

Wir danken der CEM GmbH für die Bereitstellung des Mikrowellenextraktionssystems MES-1000.

Beschreibung der Versuche

Als Lösungsmittel wurden *n*-Hexan, Dichlormethan, Isooctan und Toluol in der Qualität „zur Rückstandsanalyse“ eingesetzt (Baker, Gross Gerau), als Chromatographiematerialien Kieselgel (0,063–0,2 mm, Merck, Darmstadt) modifiziert mit Silbernitrat (Fluka, Neu-Ulm) und Aluminiumoxid (Aktivität I, basisch, Merck) der Qualität „reinst“. Die PCB-Bezugslösungen, PCB 28, 31, 52, 101, 138, 153, 180, Arochlor A40 und A60 in Isooctan, und internen Standards PCB 209 (ECD) und Tetrachlornaphthalin (MS) wurden durchweg von der Firma Dr. Ehrenstorfer (Augsburg) bezogen.

Vorbehandlung der Proben

Bodenproben mit Wassergehalten von weniger als 10% wurden bei 40 °C im Umlufttrockenschrank zur Gewichtskonstanz und Klärschlammproben bis zu einem Restdruck von 0,001 bar gefriergetrocknet. Die Proben wurden durch Verreiben im Mörser zerkleinert.

Herstellung von dotierten Proben

Das Probenmaterial wurde getrocknet (s. o), durch Absieben von groben Bestandteilen befreit (Maschenweite 2 mm) und im Mörser verrieben. Zum Dotieren wurde jeweils die für eine Extraktion erforderliche Menge der Probe eingewogen und mit PCB-Stammlösung versetzt. Zum Entfernen des Lösungs-

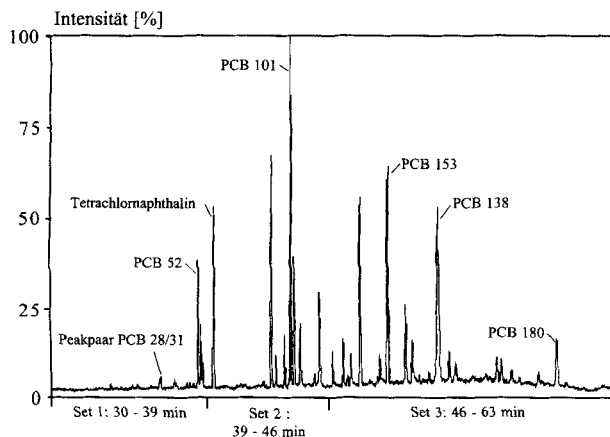


Abb. 2 Chromatogramm einer GC-MS-Analyse (SIM-Modus) des gereinigten Extraktes nach mikrowellenunterstützter Extraktion eines industriellen Klärschlammes. Die Zeitachse ist in Fenster (Sets) unterteilt, in denen jeweils nur 3 Massenspektren der gesuchten PCB erfaßt werden.

Tab. 3 Vergleich der Extraktionsmethoden für ausgewählte PCB am Beispiel einer Bodenprobe (Angaben in mg/kg m_T mit Standardabweichung aus 3 Wiederholungen)

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
Soxhlet:	0,027 ± 0,003	0,238 ± 0,026	0,347 ± 0,035	0,170 ± 0,011	0,198 ± 0,016	0,045 ± 0,003
SFE:	0,026 ± 0,006	0,193 ± 0,017	0,299 ± 0,028	0,152 ± 0,017	0,165 ± 0,017	0,033 ± 0,004
Mikrowelle:	0,032 ± 0,005	0,344 ± 0,034	0,461 ± 0,050	0,226 ± 0,017	0,247 ± 0,020	0,052 ± 0,004

Tab. 4 Vergleich der Extraktionsmethoden für ausgewählte PCB am Beispiel einer industriellen Klärschlammprobe (Angaben in mg/kg m_T mit Standardabweichung aus 3 Wiederholungen)

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
Soxhlet:	0,005 ± 0,001	0,036 ± 0,004	0,130 ± 0,012	0,135 ± 0,011	0,182 ± 0,014	0,081 ± 0,005
SFE:	0,007 ± 0,002	0,038 ± 0,007	0,145 ± 0,022	0,149 ± 0,018	0,206 ± 0,009	0,086 ± 0,010
Mikrowelle:	0,006 ± 0,001	0,049 ± 0,003	0,167 ± 0,006	0,186 ± 0,007	0,260 ± 0,009	0,121 ± 0,009

Tab. 5 Bedingungen für die gaschromatographische Analyse der PCB

Gaschromatograph:	Autosystem (Perkin Elmer, Überlingen) mit ECD und Q-Mass 910
Säulen:	DB5 60m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Film und DB1701 60 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Film (J & W Scientific)
Injektor:	Split-Splitless, 300 °C
Injektion:	2 µL, 0,8 min splitless
Temperaturprogramm ECD:	70 °C (1 min), mit 8 °C/min auf 170 °C (0,1 min), mit 2 °C/min auf 280 °C (13 min)
Temperaturprogramm MS:	80 °C (1 min), mit 5 °/min auf 170 °C (1 min), mit 2 °C/min auf 250 °C (13 min)
Trägergas:	Helium ECD Qualität (Messer Griesheim, Kassel), Vordruck 240 kPa für ECD, 190 kPa für MS
Elektroneneinfangdetektor (ECD):	310 °C
Make-up Gas für ECD:	Argon-Methan 95 : 5 ECD Qualität (Messer Griesheim), Fluß 36 mL/min
MS-Ionisierungseinheit:	300 °C
MS-Transferleitung:	180 °C
Auswertung ECD:	mit internem Standard PCB 209
Auswertung MS:	SIM-Modus mit internem Standard Tetrachlornaphthalin

mittels wurde die Probe 3 h bei 40 °C im Trockenschrank belassen und vor der Extraktion mindestens 24 h im Exsikkator aufbewahrt.

Soxhlet Extraktion

Von der Probe wurden 2 g auf 1 mg genau in eine Extraktionshülse eingewogen und mit PCB 209 als internem Standard versetzt. Die Extraktion erfolgte mit 100 mL *n*-Hexan über etwa 100 Zyklen (ca. 7 h). Der Extrakt wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und auf ein Volumen von 2 mL eingestellt.

SFE

Die Versuche wurden mit der Extraktionseinheit „Prepmaster“ in Kombination mit dem Trapping-Modul „Accu Trap“ (Suprex, Duisburg) durchgeführt. Als überkritisches Lösungsmittel wurde Kohlenstoffdioxid (Airproducts, Hattingen, SFE-Reinheitsgrad mit He-Druckpolster) verwendet. Vor der Extraktion wurde die Probe (Boden 2 g, Klärschlamm 1 g) in die Extraktionskammer (3 mL) auf 1 mg genau eingewogen, mit dem Modifier Toluol (Boden: 0,5 mL, Klärschlamm: 1 mL) versetzt und freier Raum mit Glasperlen aufgefüllt. Es wurde unter den folgenden Extraktionsbedingungen gearbeitet: Statische Extraktionsphase bei 64 °C und 350 bar für 10 min,

gefolgt von einer dynamischen Extraktion bei den gleichen Bedingungen unter Durchsatz von 24 mL überkritischem Kohlenstoffdioxid. Die Temperatur des Restriktors aus Peek-Tubing betrug 50 °C, es wurde ein Fluß von 1 bis 2 mL/min bezogen auf das verdichtete Lösungsmittel eingestellt. Die PCB wurden bei -10 °C auf silanisierendem Kieselgel ausgefroren und nach Beendigung der Extraktion mit 2 mL Isooctan von der auf 10 °C erwärmten Kühlfalle eluiert. Nach Zugabe des internen Standards wurde der Extrakt auf 2 mL eingestellt. Zur Kompensation von Matrixeffekten wurde die Extraktion wiederholt und die Extrakte vor dem Cleanup vereinigt.

Mikrowellenunterstützte Extraktion

Die Extraktionen im Mikrowellenofen wurden mit dem Mikrowellenextraktionssystem MES-1000 durchgeführt (CEM, Kamp-Lintford). Zur Extraktion wird die Probe in das Extraktionsgefäß eingewogen und mit dem Lösungsmittelgemisch versetzt. Die Temperatur wurde auf 80 °C und der Druck auf 2 bar eingestellt. Die Temperatur wurde zuerst erreicht, der resultierende Druck war vom Lösungsmittelgemisch abhängig (Hexan : Aceton 3:1, 1,3 bar; Hexan : Aceton 1:1, 1,3 bar; Methanol : Toluol 9:1, 0,7 bar). Nach 20 min wurde die Extraktion beendet, das Extraktionsgefäß mußte vor dem Öffnen 20 min auf Raumtemperatur abkühlen. Vom Extrakt wur-

den 25 mL abpipettiert, mit internem Standard versetzt, am Rotationsverdampfer eingengt und auf ein Volumen von 2 mL eingestellt.

Nachreinigung

Das Kieselgel wurde 16 h bei 200 °C ausgeheizt. Anschließend wurde eine 10%ige Mischung von Silbernitrat in Kieselgel hergestellt, indem das Silbernitrat in deionisiertem Wasser gelöst und mit dem Kieselgel vermischt wurde, bis keine Klumpen mehr sichtbar waren. Durch Aufheizen von 70 °C auf 125 °C innerhalb von 5 h und anschließendem Belassen bei 125 °C für 15 h wurde das Gemisch reaktiviert. Die Nachreinigung der Extrakte erfolgte über eine Säule (120 mm × 6 mm ID) aus 1 g Silbernitrat-Kieselgel überschichtet mit 1 g Aluminiumoxid. Eluiert wurde mit 35 mL *n*-Hexan, der Extrakt am Rotationsverdampfer eingengt und auf 2 mL eingestellt.

Gaschromatographie

Die Bedingungen für die gaschromatographischen Analysen sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Die Kalibrierung des Gaschromatographen wurde mit einem internen Standard durchgeführt (Tab. 5). Der Konzentrationsbereich wurde nach Überprüfung der Varianzhomogenität für Wiederholungsmessungen der Kalibrierstandards höchster und niedrigster Konzentration auf 40 – 120 ng/mL festgelegt. Für diesen Konzentrationsbereich wurden die Koeffizienten der Kalibriergeraden sowie die weiteren Verfahrenskenndaten der Kalibrierung bestimmt, von denen der Verfahrensvariationskoeffizient die Abschätzung des Fehlers der gaschromatographischen Methode und eine Aussage über die Vergleichbarkeit verschiedener Analysenverfahren ermöglicht.

Literatur

- [1] M. H. Widmer, Marktübersicht „Chromatographie und Extraktion mit überkritischen mobilen Phasen“, Nachr. Chem. Tech. Lab. **39** (1991) M2-M13
 [2] S. Bowadt, S. B. Hawthorne, J. Chromatogr. A **703**

- (1995) 549
 [3] F. Höfler, J. Ezzell, B. Richter, LaborPraxis **4** (1995) 58
 [4] E. Hasty, R. Revesz, Am. Lab. **27** (1995) 66
 [5] V. Lopez-Avila, J. Benedicto, C. Charan, R. Young, W. F. Beckert, Environ. Sci. Technol. **29** (1995) 2709
 [6] V. Lopez-Avila, R. Young, J. Benedicto, P. Ho, R. Kim, W. F. Beckert, Anal. Chem. **67** (1995) 2096
 [7] B. Enders, G. Schwedt, GIT Fachz. Lab. **3** (1996) 172
 [8] H. Petersen „Grundlagen der statistischen Versuchsplanung Bd. 2“, Ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg/Lech (1981)
 [9] K. Doerffel, K. Eckschlagler „Optimale Strategien in der Analytik“, 1. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1981), S. 119 ff
 [10] B. Enders, „Weiterentwicklung von Probenvorbereitungsverfahren zur Analytik umweltrelevanter Kohlenwasserstoffe in festen Proben“, Dissertation TU Clausthal zugl. Cutec-Schriftenreihe Nr. **22** (1995) 37 ff
 [11] L. J. Mulcahey, J. L. Hedrick, L. T. Taylor, Anal. Chem. **63** (1991) 2225
 [12] F. Höfler, LaborPraxis **5** (1992) 506
 [13] M. Ashraf-Khorassani, R. K. Houck, J. M. Levy, J. Chromatogr. Sci. **30** (1992) 361
 [14] J. J. Langenfeld, M. D. Burford, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, J. Chromatogr. **594** (1992) 297
 [15] S. Bowadt, B. Johansson, F. Pelusio, B. R. Larsen, C. Rovida, J. Chromatogr. A **662** (1994) 424
 [16] V. Lopez-Avila, R. Young, Anal. Chem. **66** (1994) 1097
 [17] Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992, Bundesgesetzblatt Jahrgang 1992, Teil 1

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Georg Schwedt
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der TU-Clausthal
 Paul-Ernst-Str. 4
 D-38678 Clausthal-Zellerfeld