

CHROM. 7313

Note

Nachweis und Bestimmung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin in chlor-substituierten Phenoxyalkansäuren

2. Mitteilung

K. S. BRENNER*, K. MÜLLER und P. SATTEL

Untersuchungslaboratorium der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (B.R.D.)

(Eingegangen am 10. Dezember 1973)

In unserer ersten Mitteilung¹ wurde über eine Methode zur Bestimmung von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (Dioxin) in Chlorphenoxyalkansäuren berichtet, die darauf beruht, dass das durch extractive Destillation angereicherte Dioxin gaschromatographisch an einer [®]Dexsil-Kapillarsäule bestimmt wird. Da das Interesse an chlorierten Dioxinen unvermindert anhält², wird ergänzend über den Vergleich unserer Methode mit einer anderen Methode berichtet und die Apparatur, die zur Belegung der Kapillarsäule mit [®]Dexsil dient, wird beschrieben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatur zur Belegung der Kapillarsäule mit [®]Dexsil

Zur Erreichung einer hohen Trennbodenzahl ist eine gleichmässige und definierte Filmdicke über die gesamte Kapillarrohrlänge Voraussetzung, wie einige jüngst erschienene Arbeiten zeigen³⁻⁷.

Die von uns entwickelte Apparatur arbeitet nach der "Pfropfenmethode"^{7,8}, bei welcher der Imprägnierlösungspfropfen mit gleichmässiger Geschwindigkeit durch die Kapillare gedrückt wird. Zur Erzielung der gleichmässigen Wanderungsgeschwindigkeit und zu deren Kontrolle dient die folgende Apparatur, deren Schema Fig. 1 zeigt.

Aus einer N₂-Druckflasche wird über ein Reduzierventil Stickstoff entnommen und mittels eines 25 atü-Manometers (Skalendurchmesser 100 mm; Güteklasse 1.0% F) wird der benötigte Vordruck eingestellt. Ein Feindruckminderer (Type 24/03-03 der Firma Dreyer, Rosenkranz + Droop AG, Hannover; Kenndaten: Minderdruck $p_m = 0.02-4$ Kp/cm²; Vordruck $p_v > p_m + 0.4$ Kp/cm², max. 10) sorgt für einen konstanten Vordruck vor einem Feinstdosierventil (Firma Nuclear Prod. Co., Cleveland, Ohio; Typ SS-1 SA für sehr feine Einstellung, Typ SS-2 SA für gröbere Einstellung). Durch den Einbau des als Regeleinheit wirkenden Feindruck-

* Herrn Professor Dr. E. O. Fischer anlässlich der Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1973 gewidmet (Br.).

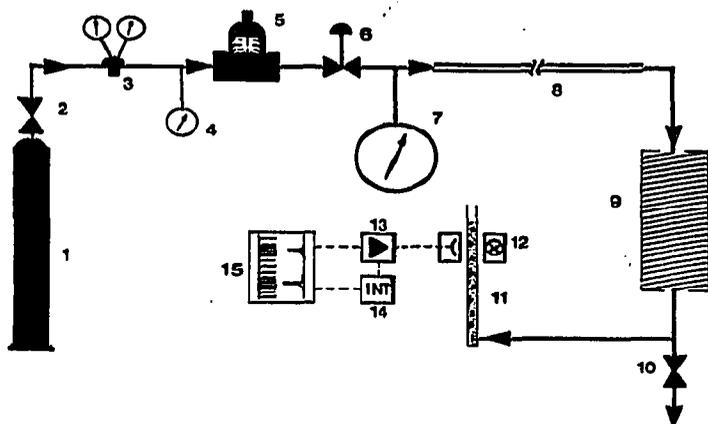


Fig. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur zur Belegung der Kapillarsäule mit [®]Dexsil. 1 = N₂-Druckflasche; 2 = Hauptventil; 3 = Reduzierventil mit Manometern; 4 = 25 atü-Manometer; 5 = Feindruckminderer; 6 = Feinstdosierventil; 7 = Feinmanometer; 8 = Plastikapillare; 9 = zu belegende Säule; 10 = Auslassventil für überschüssige Präparierlösung; 11 = Messkapillare; 12 = Lichtschranke; 13 = Verstärker; 14 = Integrations-Stufe; 15 = Schreiber.

minderers konnten konstante Druckverhältnisse und deshalb eine konstante Pfropfengeschwindigkeit erreicht werden.

Mit Hilfe des Feinstdosierventils und des nachgeschalteten Feinmanometers (Typ Wiegand; Güteklasse 0.1% F, Bereich bis 25 atü, Skalendurchmesser 200 mm) wird die benötigte N₂-Durchflussgeschwindigkeit am Ende der zu präparierenden Kapillare eingestellt. Über das Feinmessmanometer können Druckschwankungen während der Präparation verfolgt und gemessen werden. Strömungsänderungen werden mit Hilfe eines Mikroblasenzählers (siehe unten) gemessen.

Zur Präparation der Kapillare wird die abgemessene Menge an gelöster Trennphase als Pfropfen aus dem Plastrohr⁸ in den Säulenanfang eingespült. Zu diesem Zweck wird das gefüllte Plastrohr in den vorher eingestellten N₂-Strom eingeschaltet.

Zur Kontrolle des gesamten Präpariervorgangs wurde weiterhin ein Mikroblasenzähler konstruiert, dessen Schema und Schaltungen die Fig. 2 und 3 zeigen.

Der Blasenähler zählt mittels einer kleinen Lichtschranke (bestehend aus fokussierendem Lämpchen und Photodiode) die aus dem Ende der Kapillare austretenden Gasbläschen in einem mit Flüssigkeit gefüllten Röhrchen. Dabei wird jede Gasblase als Impuls gezählt; mittels eines Kompensationsschreibers werden die Bläschen als Folge von Strichen aufgezeichnet.

Die Kontrolle der Gleichmässigkeit der Pfropfenwanderung in der zu präparierenden Kapillarsäule erfolgt visuell oder durch Ausmessen der Strichfolge im Diagramm. Daneben kann die Impulsfolge elektronisch integriert und Änderungen können an Abweichungen vom Mittelwert erkannt werden. Mit Hilfe eines Doppelschreibers lassen sich auch beide Signale nebeneinander aufzeichnen, so dass die Gleichmässigkeit der Pfropfenwanderung oder Störungsperioden während der Präparation verfolgt werden können. Zur genaueren Messung unterschiedlicher

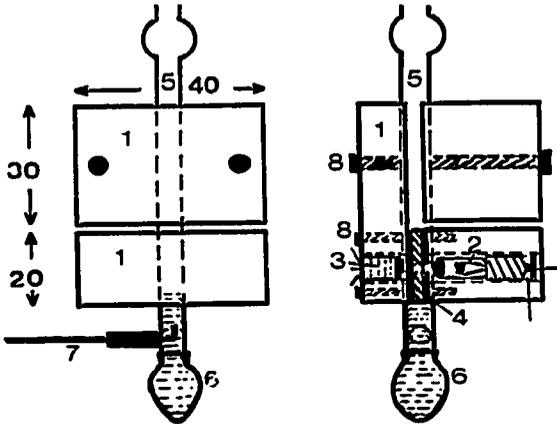


Fig. 2. Mikroblassenzähler. 1 = Hart-PVC-Blöcke; 2 = fokussierendes Lämpchen; 3 = Photodiode; 4 = Blendscheibe; 5 = Messkapillare, gefüllt mit Wasser + 0.1% Tensid; 6 = Gummikappe; 7 = V2A-Messleitung (I.D. 0.5 mm), mit Zweikomponentenkleber eingekittet; 8 = Verschraubungen.

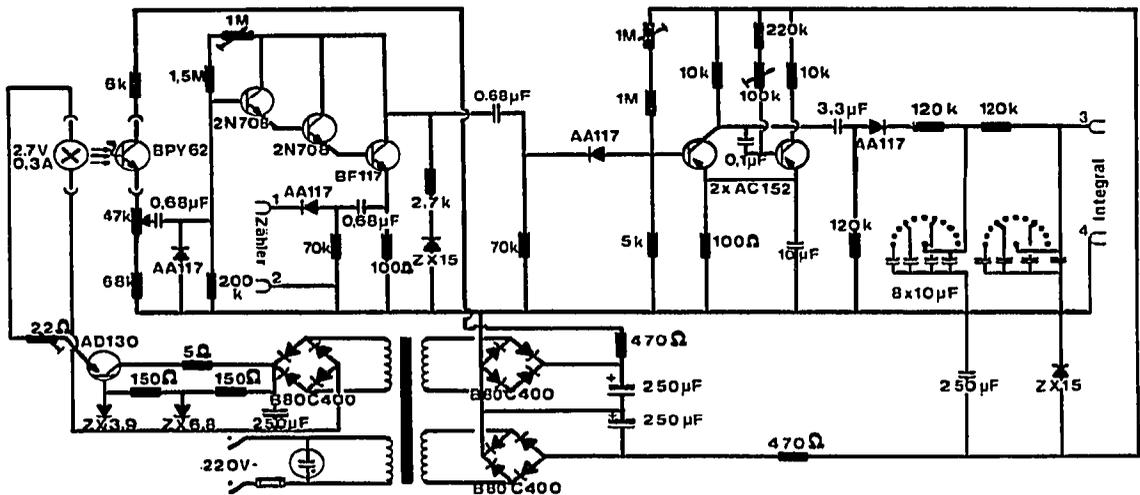


Fig. 3. Schaltplan für den Mikroblassenzähler.

Gasströme ist vorgesehen, dass die Messkapillare mit Messkapillareinsätzen anderer Durchmesser austauschbar ist. Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass die gleichmässige Wanderung des Lösungspfropfens durch die Kapillare, während der sich der Pfropfen zum Teil verbraucht, ausschlaggebend für einen gleichmässigen Trennphasenfilm über die ganze Länge der Säule ist. Werden nur wenige Meter der verwendeten 60 m Säule nicht oder nur ungleichmässig benetzt, so ist die Säule wegen der hohen Siedepunkte und Polaritäten der untersuchten Substanzen unbrauchbar.

Die von Novotný *et al.*⁹ vorgeschlagene Formel zur Berechnung der Filmdicke hat sich bei den geschilderten Arbeiten bewährt:

$$d_F = \frac{c}{100} \cdot \frac{r}{2} \cdot \sqrt{u \cdot \frac{\eta}{\sigma}}$$

wobei

- d_F = Filmdicke (cm)
- c = Volumenkonzentration an Trennphase in Hexan (%)
- r = innerer Radius der Kapillare (cm)
- u = Wanderungsgeschwindigkeit des Imprägnierpfropfens in der Säule (cm/sec)
- η = Viskosität der Präparierlösung (cP)
- σ = Oberflächenspannung der Präparierlösung (dyn/cm)

Die Berechnung der Filmdicke d_F erfordert eine sorgfältige Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit u . Zu diesem Zweck wird zunächst u' in einer 6 m langen durchsichtigen Plastikapillare gemessen und mit Hilfe des Radienverhältnisses r/r' auf die Metallkapillare umgerechnet.

Beispielsweise erhält man mit 10%iger Lösung von [®]Dexsil 300, das frei von niedrig siedenden Bestandteilen sein muss, mit $\sigma \sim 25$ dyn/cm und $\eta \sim 2.5$ cP und einer experimentell bestimmten Wanderungsgeschwindigkeit von $u = 0.8$ cm/sec eine Filmdicke von $\sim 4.5 \mu^*$.

Vergleichende analytische Ergebnisse

Unsere Methode zur Bestimmung von Dioxin in chlorierten Phenoxyalkansäuren unterscheidet sich hinsichtlich der Anreicherung, Vorreinigung und des Säulenmaterials von den Methoden von Elvidge¹⁰, Woolson und Thomas¹¹, Firestone *et al.*¹², Edmunds *et al.*¹³. Die im Dioxin-Panel des DAPA (Deutscher Arbeitskreis für Pflanzenschutzanalytik) entwickelte Methode zur Bestimmung von Dioxin in 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T-Säure)¹⁴, über die demnächst ausführlich berichtet wird, umfasst folgende Schritte: Extraktion der in Dimethylformamid-Acetonitril-Wasser gelösten Probe mit *n*-Hexan, Behandlung der Hexanextrakte mit Ammoniak und Wasser, säulenchromatographische Vorreinigung an Aluminiumoxyd, Dünnschichtchromatographie an Kieselgel und Gaschromatographie der eluierten Dioxin-Zone an SE-30 auf Chromosorb W AW DMCS.

Mit dieser Methode ("DAPA"-Methode) verglichen wir unsere Methode (Methode A) unter Verwendung von dioxinfreier 2,4,5-T-Säure, der bekannte Mengen Dioxin zugesetzt wurden. Weiterhin wurden diese Proben analysiert, durch Anwendung der Kombinationen: (1) Vorreinigung und Anreicherung nach DAPA-Methode, Gaschromatographie an [®]Dexsil-Säule. (2) Anreicherung durch extraktive Destillation, Vorreinigung nach DAPA-Methode, Gaschromatographie an [®]Dexsil-Säule. In Tabelle I sind die Ergebnisse zusammengefasst.

* In der Zwischenzeit liefert die Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co., GmbH, Überlingen, B.R.D., mit [®]Dexsil 300 GC belegte Kapillar-Säulen. Die 50 m Säulen, mit 0.5 mm innerem Durchmesser werden unter der Ident.-Nummer 655790 geführt.

TABELLE I

VERGLEICH VON ANALYSENERGEBNISSEN VERSCHIEDENER METHODEN

Methode	2,4,5-T-Säure ohne Dioxinzusatz	2,4,5-T-Säure + 0.5 ppm D	2,4,5-T-Säure + 0.1 ppm D	2,4,5-T-Säure + 0.05 ppm D
DAPA-Methode	< 0.01	0.43 0.41	0.08 0.11	0.04 0.03
DAPA-Methode mit [®] Dexsil-Säule (1)		0.40 0.41	0.12	0.05
Methode A		0.47		0.06
Kombination Methode A/DAPA-Methode (2)		0.49		0.06

Die unter Verwendung der Dexsil-Säule erzielten Ergebnisse sind befriedigend und bestätigen überdies die Brauchbarkeit der DAPA-Methode. Die Anwendung unserer Methode (ohne Vorreinigung) auf eine technische 2,4,5-T-Säure gelang nicht befriedigend; nach Anreicherung durch extractive Destillation erwies sich eine Vorreinigung durch Chromatographie als empfehlenswert.

Die Nachweisgrenze von 1 ppm der in unserer 1. Mitteilung¹ erwähnten Methode der direkten Dioxinbestimmung (ohne Vorreinigung und Anreicherung) in mit Diazomethan veresterter 2,4,5-T-Säure konnte durch Einsatz eines ECD nicht gesenkt werden, da die grossen 2,4,5-T-Säuremengen den ECD zu stark beeinflussen. Es wurde auch versucht, Dioxin in freier 2,4,5-T-Säure zu bestimmen. Hierzu wurde eine 10 cm lange, mit 10% KOH auf Kieselgur gefüllte Vorsäule vor eine 2 m SE-30-Glassäule geschaltet. Es gelang zwar, 1–5 ppm Dioxin nachzuweisen; die Trennsäule wurde jedoch nach 2–3 Einspritzungen durch nicht in der Vorsäule adsorbierte Verunreinigungen zu stark kontaminiert. Die Versuche wurden deshalb nicht fortgesetzt.

DANK

Den Herren G. Schlicher und P. Dietrich danken wir für die experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- 1 K. S. Brenner, K. Müller und P. Sattel, *J. Chromatogr.*, 64 (1972) 39.
- 2 NIEHS-Konferenz, April 1973, Governors Inn, N.C.
- 3 J. Merle d'Aubigne, C. Landault und G. Guiochon, *Chromatographia*, 4 (1971) 309.
- 4 K. Grob und G. Grob, *Chromatographia*, 5 (1972) 3.
- 5 K. Grob und H. J. Jaeggi, *Chromatographia*, 5 (1972) 382.
- 6 G. Alexander und G. A. F. M. Rutten, *Chromatographia*, 6 (1973) 231.
- 7 J. P. J. van Dalen, *Chromatographia*, 5 (1972) 354.
- 8 R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Band II, Bibliograph. Inst., Mannheim, 2. Aufl., 1966.
- 9 M. Novotný, K. D. Bartle und L. Blomberg, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 469.

- 10 D. A. Elvidge, *Analyst (London)* 96 (1971) 721.
- 11 E. A. Woolson und R. F. Thomas, *161st National Meeting A.C.C., Los Angeles, März 1971*, Paper Nr. 20.
- 12 D. Firestone, J. Ress, N. L. Brown, R. P. Barron und J. N. Damico, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 85.
- 13 J. W. Edmunds, D. F. Lee und C. M. L. Nickels, *Pestic. Sci.*, 4 (1973) 101.
- 14 H. Vogel, Report on the Work of the Dioxin Panel 1970/71.