

Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen mit dem Gaschromatographen Agilent Intuvo 9000

Autor

Matthew Giardina, Ph.D.,
Applikationschemiker,
Abteilung für
Gasphasentrennungen,
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Die Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie ist ein „Arbeitstier“ für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen in Umweltproben. Das Agilent Intuvo 9000 GC-System bedeutet einen erheblichen Fortschritt für die Gaschromatographie und bietet eine Reihe von Vorteilen für die Analyse halbflüchtiger Verbindungen. Diese Application Note zeigt die Leistungsfähigkeit des Intuvo 9000 GC für die Analyse von halbflüchtigen Verbindungen auf der Basis der Spezifikationen der Methode 8270D der USEPA. Diese Untersuchung enthält auch eine Bewertung des Intuvo Systems für wiederholte Injektionen eines zusammengesetzten Bodenextrakts zur Messung der Standzeit des Geräts unter Bedingungen, die einem Umweltlabor mit hohem Durchsatz entsprechen.

Einführung

Die Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) gilt weithin als analytische Methode der Wahl für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen (SVOCs).¹ Eine Reihe von Verbindungen aus der Klasse der halbflüchtigen organischen Substanzen werden als Umweltschadstoffe angesehen. Staatliche Regulierungsbehörden haben für die Messung halbflüchtiger organischer Substanzen in mehreren umweltrelevanten und industriellen Matrices Methoden erarbeitet und Leistungskriterien aufgestellt. Die Methode 8270D der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA enthält beispielsweise eine Liste von 243 Verbindungen, die für die Analyse mittels GC/MS in Feststoffabfall sowie in Boden-, Luft- und Wasserextrakten geeignet sind.² Die Methode 8270D enthält detaillierte Spezifikationen und Anforderungen für die quantitative Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen.

Die Langlebigkeit und die Datenqualität des Agilent 7890 GC haben den Standard für die Analytik halbflüchtiger organischer Substanzen gesetzt und diese Geräte werden auch weltweit in Labors für Umweltanalytik verwendet. Mit der Entwicklung neuer Technologien ist der Nachweis, dass die nächste Generation von GC-Geräten den Anforderungen an die Analytik halbflüchtiger organischer Substanzen für die Umweltanalytik entspricht, von großer Bedeutung.

Das Agilent Intuvo 9000 GC-System ist ein weiterer Schritt in der Entwicklung der Gaschromatographie und enthält eine Reihe von Designinnovationen, durch die es ideal für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen ist. Die Intuvo Flow Technology (IFT) beinhaltet die Verwendung eines leicht zu installierenden und auszutauschenden Intuvo Säulen- und Guard Chips, der als Vorsäule dient, um eine Kontamination der Säule und des Flusswegs durch Fremdpartikel und nicht flüchtige Substanzen zu verhindern.

Die direkte Heizungstechnik reduziert den Energieverbrauch und erleichtert ein schnelleres Abkühlen der Säule für kürzere Zykluszeiten.

Diese Application Note zeigt, dass der Intuvo 9000 GC zuverlässig die strengen Leistungsspezifikationen der Methode 8270D der USEPA erreicht, und dabei die gleichen Retentionszeiten sowie eine äquivalente Auflösung und Response der Analyten wie beim Leistungsstandard-System 7890 GC beibehält. Darüber hinaus wird die Robustheit des Systems durch wiederholte Injektion eines zusammengesetzten Bodenextrakts gezeigt.

Experimentelles

Standards und Proben

Eine Stammlösung von Standards, die 77 Ziel- und Ersatzsubstanzen enthielt, wurde von AccuStandard (New Haven, Connecticut, USA) bezogen. Der Standard wurde ausgewählt, um eine repräsentative Mischung von Säuren, Basen und neutralen Verbindungen zu gewährleisten. Die Stammlösung der Standards wurde mit Dichlormethan verdünnt, das sechs interne Standards enthielt, die von Supelco (Bellefonte, Pennsylvania, USA) bezogen wurden. Die nominellen Konzentrationen der Ziel- und Ersatzsubstanzen in den Kalibrierungsstandards betrugen 0,1; 0,2; 0,8; 1; 1,6; 2; 5; 10; 15; 20; 35; 50; 75 und 100 µg/ml. Die Konzentration der internen Standards in jedem Kalibrierungsstandard betrug 40 µg/ml. Tabelle 1 führt die Verbindungen auf, die in der Untersuchung verwendet wurden. Die Verbindungsnummer in Tabelle 1 wurde entsprechend der Retentionsreihenfolge der Ziel- und Ersatzsubstanzen vergeben, wobei die internen Standards am Ende der Tabelle außerhalb der Retentionsreihenfolge aufgeführt sind. Es wurden Nummern für die Verbindungen vergeben, um die Komplexität der Abbildungen zu reduzieren.

Der Tuning Standard, der eine Mischung aus Benzidin, Pentachlorphenol, 4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan (4,4'-DDT) und Decafluortriphenylphosphin (DFTPP) enthielt, wurde von AccuStandard bezogen. Der Tuning Standard wurde mit Dichlormethan auf eine Endkonzentration von 25 µg/ml verdünnt.

Eine zusammengesetzte Mischung von Bodenproben, die mit Dichlormethan für Methode 8270 extrahiert wurden, wurde von ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, Tennessee, USA) zur Verfügung gestellt. Die für die zusammengesetzte Mischung ausgewählten Extrakte enthielten die umfangreichsten Matrixrückstände, die üblicherweise in deren Labor anzutreffen sind.

Gerätemethoden

Das Agilent Intuvo 9000 GC-System war mit einem einzelnen MS-Flussweg zum Anschluss an einen Agilent 5977B MSD mit einer inerten Electron Impact Ionenquelle und einer 30 m Intuvo DB-5ms Ultra Inert-Säule konfiguriert. Um vergleichbare Daten zu erhalten, wurde auch ein Agilent 7890 GC an einen 5977B MSD mit einer inerten Electron Impact Ionenquelle und einer 30 m Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert-Säule angeschlossen. Am Intuvo 9000 GC sowie am 7890 GC wurden die gleichen Parameter für die Methoden verwendet, mit Ausnahme des Intuvo Guard Chips, der am 7890 GC nicht vorhanden war. Tabelle 2 führt die Gerätebedingungen auf, die in der Untersuchung verwendet wurden.

Tabelle 1. Zielsubstanzen, Ersatzsubstanzen und interne Standards.

Nr.	Verbindung
1	N-Nitrosodimethylamin
2	Pyridin
3	2-Fluorphenol (Ersatz)
4	Phenol-d ₅ (Ersatz)
5	Phenol
6	Anilin
7	Bis(2-Chloroethyl)ether
8	2-Chlorphenol
9	1,3-Dichlorbenzol
10	1,4-Dichlorbenzol
11	Benzylalkohol
12	1,2-Dichlorbenzol
13	2-Methylphenol
14	Bis(2-Chlorisopropyl)ether
15	4-Methylphenol
16	N-Nitroso-di-n-propylamin
17	Hexachlorethan
18	Nitrobenzol-d ₅ (Ersatz)
19	Nitrobenzol
20	Isophoron
21	2-Nitrophenol
22	2,4-Dimethylphenol
23	Benzoessäure
24	Bis(2-Chlorethoxy)methan
25	2,4-Dichlorphenol
26	1,2,4-Trichlorbenzol
27	Naphthalin
28	4-Chloranilin
29	Hexachlorbutadien
30	4-Chlor-3-methylphenol
31	2-Methylnaphthalin
32	Hexachlorcyclopentadien
33	2,4,6-Trichlorphenol

Nr.	Verbindung
34	2,4,5-Trichlorphenol
35	2-Fluorbiphenyl (Ersatz)
36	2-Chlornaphthalin
37	2-Nitroanilin
38	Dimethylphthalat
39	2,6-Dinitrotoluol
40	Acenaphthylen
41	3-Nitroanilin
42	Acenaphthen
43	2,4-Dinitrophenol
44	4-Nitrophenol
45	2,4-Dinitrotoluol
46	Dibenzofuran
47	Diethylphthalat
48	4-Chlorphenylphenylether
49	Fluoren
50	4-Nitroanilin
51	4,6-Dinitro-2-methylphenol
52	N-Nitrosodiphenylamin
53	Azobenzol
54	2,4,6-Tribromphenol (Ersatz)
55	4-Bromphenylphenylether
56	Hexachlorbenzol
57	Pentachlorphenol
58	Phenanthren
59	Anthracen
60	Carbazol
61	Di-n-butylphthalat
62	Fluoranthren
63	Benzidin
64	Pyren
65	p-Terphenyl-d ₁₄ (Ersatz)
66	Butylbenzylphthalat

Nr.	Verbindung
67	3,3'-Dichlorbenzidin
68	Benzo[a]anthracen
69	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
70	Chrysen
71	Di-n-Octylphthalat
72	Benzo[b]fluoranthren
73	Benzo[k]fluoranthren
74	Benzo[a]pyren
75	Indeno[1,2,3-cd]pyren
76	Dibenzo[a,h]anthracen
77	Benzo[g,h,i]perylene
78	1,4-Dichlorbenzol-d ₄ (interner Standard)
79	Naphthalin-d ₈ (interner Standard)
80	Acenaphthalin-d ₁₀ (interner Standard)
81	Phenanthren-d ₁₀ (interner Standard)
82	Chrysen-d ₁₂ (interner Standard)
83	Perylen-d ₁₂ (interner Standard)

Ergebnisse und Diskussion

Äquivalenz mit dem Agilent 7980 GC

Zusätzlich zu den vielen Innovationen im Flussweg und bei der Säulenheiztechnologie, die im Intuvo 9000 GC enthalten sind, wurde das System so konzipiert, dass es in Bezug auf chromatographische Retention und Response zum 7890 GC äquivalente Leistungen liefert. Dies ist insbesondere für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen in der Umweltanalytik wichtig, bei der der 7890 GC den Leistungsmaßstab gesetzt hat.

Um zunächst die Äquivalenz nachzuweisen, wurde ein Standard mit Ziel- und Ersatzsubstanzen in einer Konzentration von 20 µg/ml und einem internen Standard in einer Konzentration von 40 µg/ml hergestellt und in einen 7890 GC, angeschlossen an einen 5977B MSD und eine 30 m Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Säule, sowie in einen Intuvo 9000 GC, angeschlossen an einen 5977B MSD und eine 30 m Intuvo DB-5ms Ultra Inert-Säule injiziert. Für diese Analyse wurden die gleichen Säulentemperaturprogramme sowie Detektorbedingungen verwendet (Tabelle 2). Abbildung 1 zeigt die normalisierten Totalionen-Chromatogramme, die von den beiden Systemen erhalten wurden. Die Chromatogramme sind nahezu ununterscheidbar mit nur geringfügigen Unterschieden in Regionen mit hoher Peakdichte (12,5 und 16,5 Minuten).

Tabelle 2. Allgemeine GC/MS-Parameter.

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	1 µl
Einlass	Split/Splitless 300 °C Pulsiert Splitless 60 psi bis 0,5 Minuten Spülen mit 50 ml/min bei 0,5 Minuten Septumspülung mit Umschalten des Flusses mit 3 ml/min
Liner	Agilent Ultra Inert einseitig konischer Splitlos-Liner mit Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2293)
Intuvo Guard Chip (G4587-60565)	2 Minuten bei 60 °C, 20 °C/min bis 260 °C, 6 °C/min bis 330 °C, halten für 1,333 Minuten (Standards) oder 10,333 Minuten (Bodenextrakt)
Säule	Agilent J&W DB-5ms-Säule und Intuvo DB-5ms UI 30 m x 0,25 mm, 0,5 µm (Best.-Nr. 122-5536UI für 7890 und 122-5536UI-HINT für Intuvo)
Fluss	2 ml/min konstanter Fluss
Säulentemperatur	2 Minuten bei 40 °C, 20 °C/min bis 260 °C, 6 °C/min bis 330 °C, halten für 1,333 Minuten (Standards) oder 10,333 Minuten (Bodenextrakt)
Übertragungsleitungs-temperatur	330 °C
Drawout-Platte	6 mm (optional)
Ionenquellentemperatur	330 °C
Quadrupoltemperatur	200 °C
Scan	35 bis 550 m/z
Gain-Faktor	1
Schwellenwert	50
A/D-Proben	2

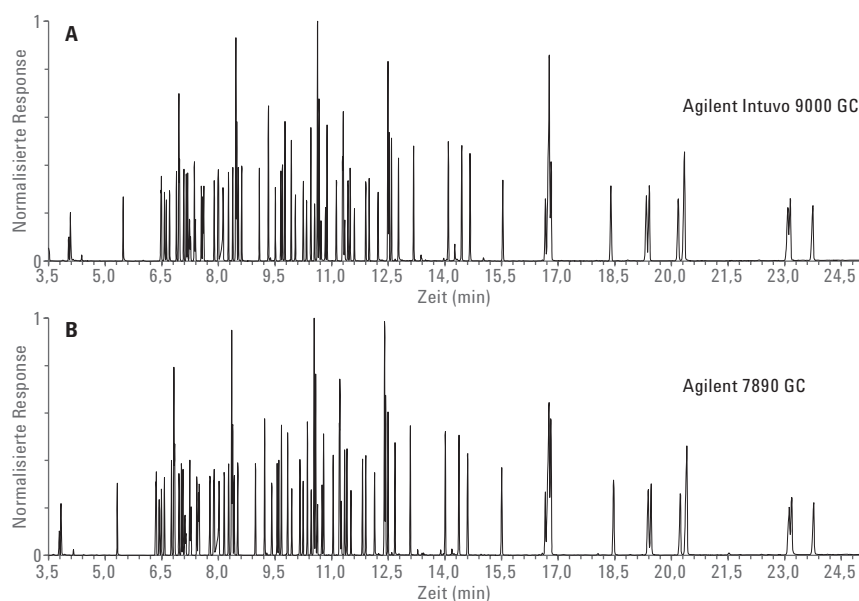


Abbildung 1. Vergleich der Chromatogramme halbflüchtiger organischer Substanzen, die mit einem Agilent Intuvo 9000 GC (A) und einem Agilent 7890 GC (B) aufgenommen wurden.

Um einen quantitativeren Vergleich der Retention zu erhalten, zeigt Abbildung 2 die Darstellung der relativen Retentionszeiten (d. h. die Verhältnisse der Retentionszeiten von Ziel- und Ersatzsubstanzen zu den Retentionszeiten der internen Standards) für den Intuvo 9000 GC und den 7890 GC. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Geräten war ziemlich gut. Die durchschnittliche Differenz der relativen Retentionszeiten zwischen den beiden Geräten lag bei 0,0006.

Abbildung 2 zeigt, dass die beiden zuerst eluierenden Verbindungen, N-Nitrosodimethylamin und Pyridin, eine größere Differenz der relativen Retentionszeit aufweisen. Dies ist eine Folge eines kleinen Vorsäulenvolumens, das durch den Intuvo Guard Chip eingeführt wird. Abbildung 3 zeigt die Totalionen-Chromatogramme für N-Nitrosodimethylamin und Pyridin mit vergrößerter Achse für den 7890 GC und den Intuvo 9000 GC. Wie erwartet verursacht das zusätzliche Volumen eine geringfügige Erhöhung der Retentionszeit im Vergleich zum 7890 GC. Die Auswirkung auf die Peakform war jedoch vernachlässigbar.

Die Methode 8270D schreibt vor, dass für nahe zusammen eluierende Strukturisomere das Tal zwischen den beiden Peaks nicht höher als 50 % der durchschnittlichen Maximalhöhe der Isomere sein darf, um sie als getrennte Analyten zu betrachten. Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren werden im Allgemeinen als Maß dafür ausgewählt, wie gut ein System Isomere auflösen kann. Abbildung 4 zeigt die erzielte Auflösung auf dem 7890 GC und dem Intuvo GC. In beiden Fällen lag das Tal zwischen den Isomerenpeaks weit unterhalb von 50 %.

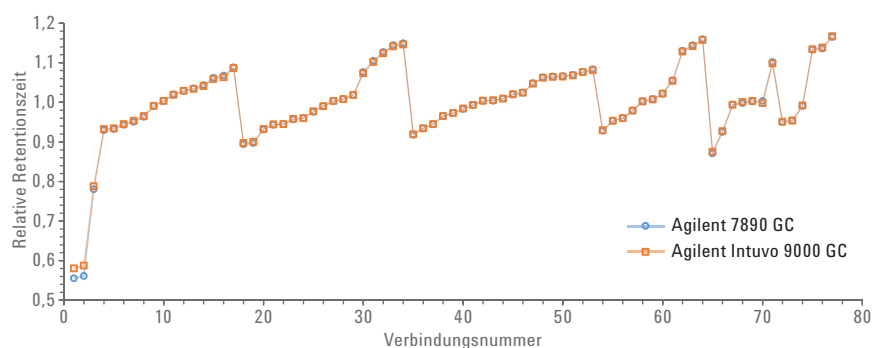


Abbildung 2. Vergleich der relativen Retentionszeiten halbflüchtiger organischer Substanzen auf einem Agilent Intuvo 9000 GC und einem Agilent 7890 GC.

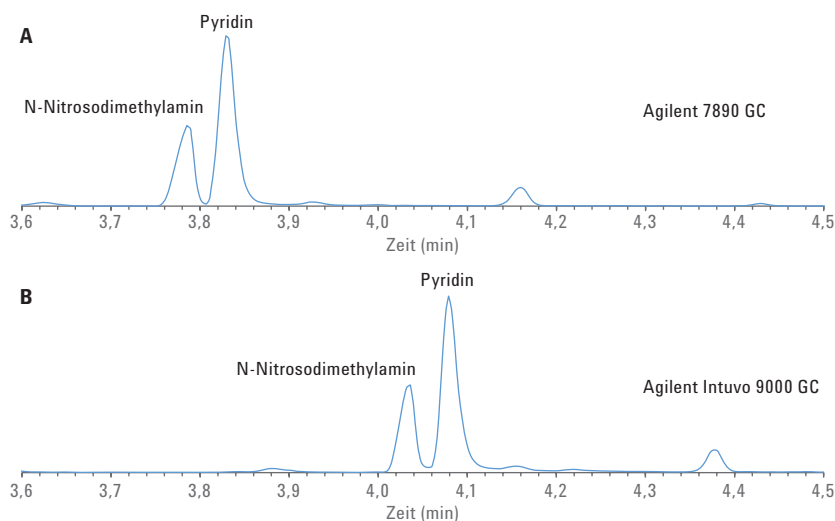


Abbildung 3. Vergleich der zuerst eluierenden halbflüchtigen organischen Substanzen auf einem Agilent 7890 GC (A) und einem Agilent Intuvo 9000 GC (B).

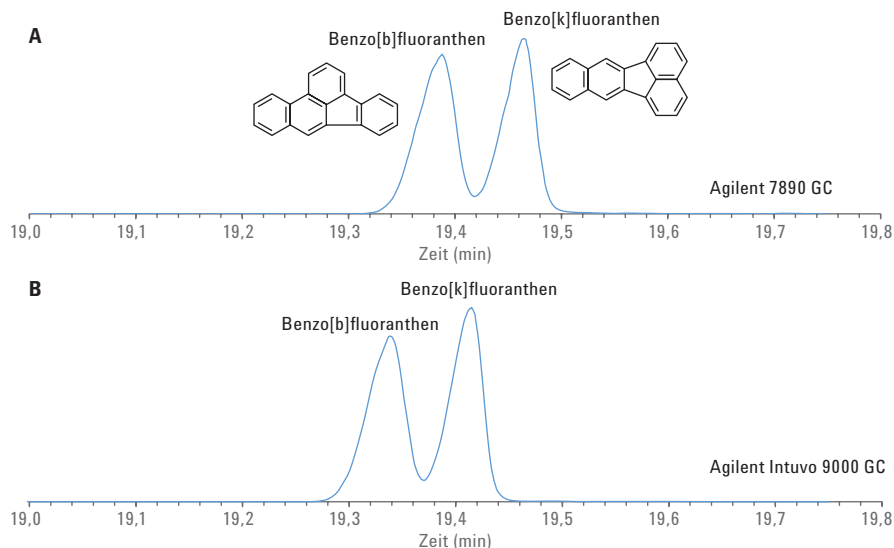


Abbildung 4. Auflösung von Isomeren auf einem Agilent 7890 GC (A) und einem Agilent Intuvo 9000 GC (B).

Wie bei vielen GC-Methoden basiert die Quantifizierung nach Methode 8270D auf der relativen Response in Bezug auf die internen Standards. Abbildung 5 zeigt einen Vergleich der Response-Faktoren für den 7890 GC und den Intuvo 9000 GC für eine Injektion des Standards mit 20 µg/ml. Auch hier war die Übereinstimmung sehr gut. Die durchschnittliche Differenz bei den Response-Faktoren für alle Zielsubstanzen lag bei 4,6 %.

Wir weisen bezüglich Abbildung 5 darauf hin, dass die jeweilige relative Response der zuletzt eluierenden polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen und Benzo[g,h,i]perylen beim Intuvo 9000 GC im Vergleich zum 7890 GC geringfügig größer war. Dies zeigt, dass das thermische Profil entlang des Flusswegs des Intuvo 9000 GC konsistent ist, wodurch die PAK mit höheren Siedepunkten durch den Flussweg gelangen können und Wiederfindung und Peakform erhalten bleiben (Abbildung 1).

Eignung für Methode 8270D

Für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen mittels GC/MS ist es von äußerster Wichtigkeit, vor der Erfassung von Daten zu überprüfen, ob das System für die quantitative Analyse geeignet ist, insbesondere, wenn die Daten für eine regulatorische Berichterstellung verwendet werden. Die Methode 8270D verlangt die Verwendung eines Tuning- oder Kontrollstandards zur Leistungsüberprüfung der GC/MS. Der Standard besteht aus einer Mischung von DFTTP, 4,4'-DDT, Pentachlorphenol und Benzidin, um das Tuning des MS-Systems und die Inertheit zu prüfen.

DFTTP wird dabei zur Prüfung der Eignung von Ionisierung und Detektion des Massenspektrometers verwendet. 4,4'-DDT wird verwendet, um die Inertheit des Systems durch die Bestimmung der Abbauprodukte 4,4'-DDD und 4,4'-DDE zu bestimmen. Benzidin wird als Sensor für basische Aktivität und Pentachlorphenol als Sensor für saure Aktivität verwendet.

Können die in der Methode aufgestellten Mindestleistungskriterien nicht erfüllt werden, ist das System für die Analyse nicht geeignet.

Abbildung 6 zeigt ein Chromatogramm des Tuning-Standards in einer Konzentration von 25 µg/ml. Methode 8270D schlägt eine Konzentration von 50 µg/ml vor mit dem Vorbehalt, dass für Geräte mit größerer Empfindlichkeit niedrigere Konzentrationen verwendet werden können. In diesem Fall wurde 25 µg/ml ausgewählt, um die Säule nicht zu überladen und die Messung der Peaksymmetrie nicht zu verfälschen.

Der Tailing-Faktor (TF) wurde als Maß für die Säure-/Basenaktivität von Pentachlorphenol und Benzidin verwendet. Auf der Grundlage der Anforderungen von Methode 8270D darf der bei 10 % der Peakhöhe gemessene TF für die extrahierten Quantifizierungen nicht größer als 2 sein. Für Pentachlorphenol und Benzidin lagen die gemessenen Tailing-Faktoren bei 1,0 bzw. 0,8.

Die prozentuale Zersetzung von 4,4'-DDT wurde verwendet, um die Inertheit des Systems zu bestimmen. Gemäß Methode 8270D darf die kombinierte Flächensumme der extrahierten Ionen für 4,4'-DDD und 4,4'-DDE 20 % nicht überschreiten. Der prozentuale Zerfall betrug beim Intuvo 9000 GC 1,4 %.

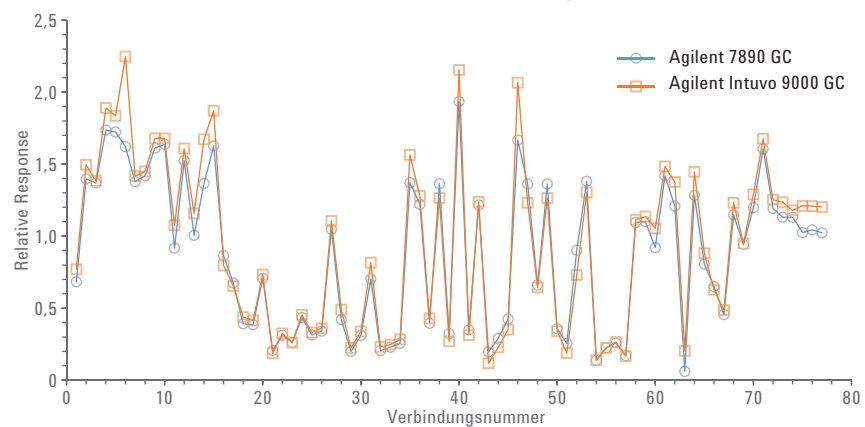


Abbildung 5. Vergleich der relativen Response halbflüchtiger organischer Substanzen auf einem Agilent Intuvo 9000 GC und einem Agilent 7890 GC.

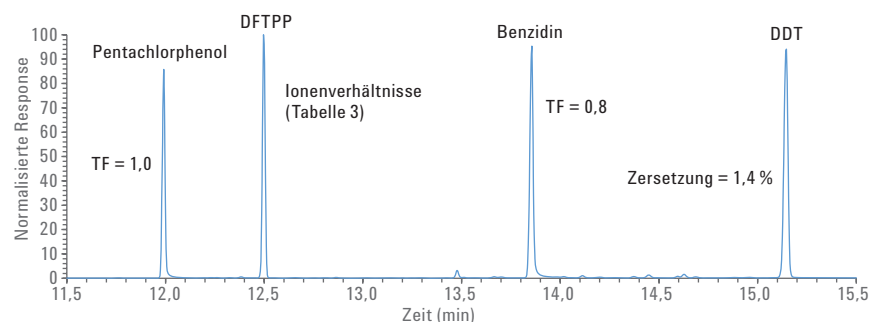


Abbildung 6. Chromatogramm einer Tuning-Mischung für Methode 8270D auf einem Agilent Intuvo 9000 GC.

Tabelle 3 führt die für DFTPP gemessenen Ionenverhältnisse zusammen mit den spezifizierten Verhältnissen und Bereichen für Methode 8270D auf. Alle gemessenen Verhältnisse lagen deutlich innerhalb der erforderlichen Grenzen.

Der Intuvo 9000 GC bestand zuverlässig die Systemeignungskriterien wie in Methode 8270D spezifiziert.

Anforderungen an die Kalibrierung

Die Kalibrierung ist unter Umständen die schwierigste Anforderung, die es bei der Methode 8270D zu erfüllen und aufrechtzuerhalten gilt. Die Liste der Zielverbindungen umfasst eine Reihe von säurehaltigen, basischen und neutralen Molekülen. Die Kalibrierungsart und der Kalibrierungsbereich für einen ausgewählten Analyten ist im Wesentlichen abhängig von der Empfindlichkeit des Geräts und der Verbindungsart. Einige Verbindungen sind empfindlicher gegenüber Oberflächenaktivität, thermischen Bedingungen oder der Detektionseffizienz. Daher werden verschiedene Methoden der Kalibrierung für die Quantifizierung akzeptiert.

Die einfachste und am häufigsten verwendete Kalibrierung basiert auf dem durchschnittlichen Response-Faktor. Nach den Vorgaben der Methode müssen mindestens fünf Standardkonzentrationen verwendet werden und die relative Standardabweichung (RSD) der Response-Faktoren darf höchstens $\pm 20\%$ betragen. Abbildung 7 zeigt die für 57 der 77 Verbindungen in einem Bereich von 0,1 bis 100 $\mu\text{g/ml}$

mit 14 Kalibrierungsstufen erreichte prozentuale relative Standardabweichung (mit Ausnahme von Nummer 23, Benzoessäure, deren Kalibrierung mit acht Konzentrationsstufen von 4 bis 100 $\mu\text{g/ml}$ durchgeführt wurde). Insgesamt wurden für die Kalibrierung 14 Kalibrierungsstufen verwendet, um den linearen Bereich jedes Analyten genau zu bestimmen. Die durchschnittliche relative Standardabweichung für die 57 Verbindungen lag bei 4,98 %.

Tabelle 3. DFTPP-Tuning-Test.

Zielsubstanz-masse	Relativ zur Masse	Unterer Grenzwert in %	Oberer Grenzwert in %	Rel. abn in %	bestanden/ nicht bestanden
51	442	10	80	31,1	bestanden
68	69	0	2	0	bestanden
70	69	0	2	0,4	bestanden
127	442	10	80	39,4	bestanden
197	442	0	2	0	bestanden
198	442	50	100	84	bestanden
199	198	5	9	6,1	bestanden
275	442	10	60	22,4	bestanden
365	198	1	100	4,2	bestanden
441	442	0	24	15,4	bestanden
442	442	100	100	100	bestanden
443	442	15	24	18,7	bestanden

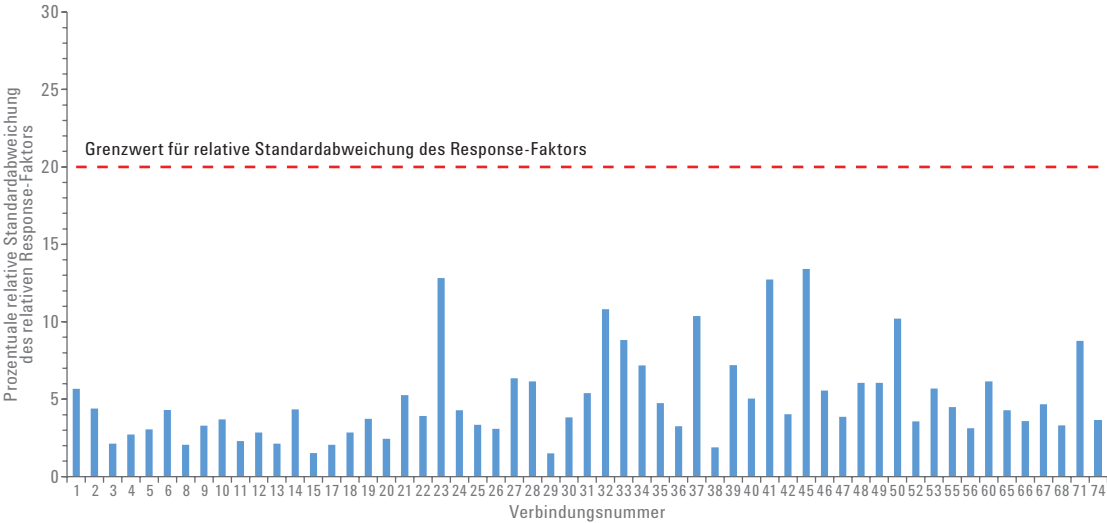


Abbildung 7. Prozentuale relative Standardabweichung für durchschnittlichen Response-Faktor für Kalibrierung bis zu 100 $\mu\text{g/ml}$.

Verschiedene Verbindungen mit höherer Empfindlichkeit, wie beispielsweise PAK, neigen dazu, die stationäre Phase zu überladen und den Detektor bei hoher Konzentration zu sättigen. In diesen Fällen wurde der obere Kalibrierungsgrenzwert auf 50 µg/ml gesenkt, um die Kalibrierungskriterien mit den durchschnittlichen Response-Faktoren zu erfüllen. Abbildung 8 zeigt die für 14 der 77 Verbindungen in einem Bereich von 0,1 bis 50 µg/ml mit 12 Kalibrierungsstufen bestimmte prozentuale relative Standardabweichung (mit Ausnahme von Nummer 69, Benz[a]anthracen, dessen Kalibrierung mit 10 Kalibrierungsstufen von 0,8 bis 50 µg/ml durchgeführt wurde). Die durchschnittliche relative Standardabweichung für die 14 Verbindungen lag bei 4,10 %.

Einige aktive oder instabile Verbindungen haben eine Tendenz zu Response-Faktoren, die in Abhängigkeit von der Konzentration schwanken. Für diese Analyten erlaubt Methode 8270D das Fitting der Kalibrierungskurve. Die Methode schreibt vor, dass der Korrelationskoeffizient (R) größer als 0,99 sein muss und die berechnete Konzentration des Standards mit der geringsten Konzentration innerhalb von ±30 % der tatsächlichen Konzentration liegen muss. Tabelle 4 führt die Ergebnisse der Kalibrierungen für die verbleibenden sechs der 77 Verbindungen auf, bei denen eine gewichtete lineare Regression mit kleinsten Quadraten mit einem Gewichtungsfaktor von 1/x verwendet wurde. Die vorgegebenen Kriterien für die Kalibrierung wurden in allen Fällen erfüllt. Wir weisen darauf hin, dass der Kalibrierungsbereich so ausgewählt wurde, dass ein möglichst breiter dynamischer Bereich erzielt wurde und gleichzeitig die Kriterien für die Kalibrierung mit einem linearen Modell erfüllt wurden. Die prozentuale Abweichung des Standards mit der geringsten Konzentration läge näher bei Null, wenn der dynamische Bereich eingegrenzt oder ein Modell höherer Ordnung für die Kalibrierung verwendet würde.

Matrixstudie

Um die Robustheit des Intuvo 9000 GC zu beurteilen, wurde ein iterativer Zyklus von Matrixinjektionen und Leistungsprüfungen durchgeführt. In der Regel führen Labors für Umweltanalytik in regelmäßigen Abständen eine vorbeugende Wartung durch

(beispielsweise Liner-Wechsel, Kürzen der Säule). Dies geschieht, um durch die Vermeidung einer Kontamination der Säule und Quelle die Systemeignung und die Integrität der Kalibrierung über einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten. In dieser Untersuchung wurde jedoch eine Teststrategie verfolgt, bei der

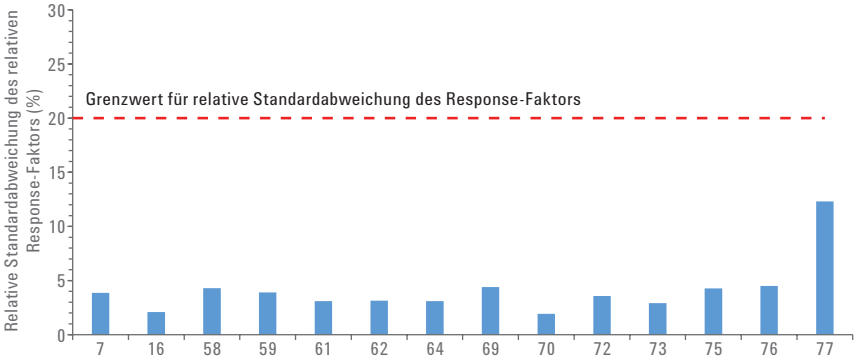


Abbildung 8. Prozentuale relative Standardabweichung für durchschnittlichen Response-Faktor für Kalibrierung bis zu 50 µg/ml.

Tabelle 4. Ergebnisse der Kalibrierung mit gewichteter Regression mit kleinsten Quadraten.

Verbindungsnummer	Verbindung	R ²	Kalibrierungsbereich (µg/ml)	Prozentuale Differenz des Standards mit geringster Konzentration (±30 % erforderlich)
43	2,4-Dinitrophenol	0,9984	1,6–100	23,9
44	4-Nitrophenol	0,9994	0,8–100	22,9
51	4,6-Dinitro-2-methylphenol	0,9991	0,8–100	-1,3
54	2,4,6-Tribromphenol	0,9997	0,8–100	12,4
57	Pentachlorphenol	0,9992	0,8–100	23,4
63	Benzidin	0,9966	4–100	16,5

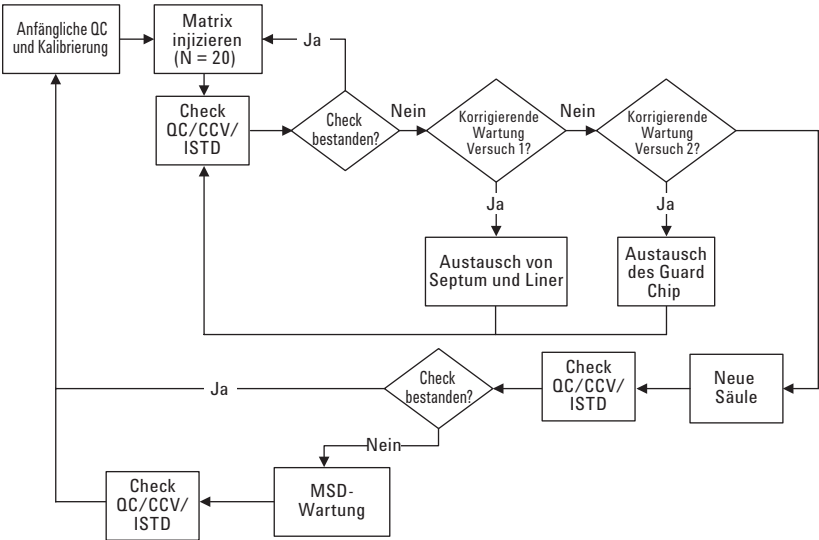


Abbildung 9. Testverfahren der Matrixstudie.

Matrixproben injiziert wurden, bis die Bedingungen hinsichtlich der Systemeignung oder der Kalibrierung nicht mehr erfüllt wurden; erst danach wurden korrigierende Wartungsmaßnahmen zur Wiederherstellung der Leistung durchgeführt. Abbildung 9 zeigt einen Ablaufplan, der das Testverfahren darstellt.

Für die Untersuchung wurden nach jeweils 20 Matrixinjektionen Leistungsüberprüfungen durchgeführt. Die Überprüfung umfasste drei Messungen, die sich auf die in Methode 8270D aufgeführten Spezifikationen beziehen:

- **QC:** Korrekte Tuning-Verhältnisse für DFTPP, Tailing-Faktoren für Benzin und Pentachlorphenol kleiner als 2 und prozentuale Zersetzung von 4,4'-DDT von weniger als 20 %.
- **CCV:** Drift für mittleren Kalibrierungspunkt liegt innerhalb von ± 20 % für mehr als 10 % der Zielsubstanzen.
- **ISTD:** Prüfung, ob der Bereich der Drift der Peakfläche für den internen Standard innerhalb von ± 50 % liegt.

Zu Beginn der Untersuchung wurde das System mit den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen und den in Tabelle 2 aufgeführten Parametern für Methode 8270D kalibriert. Die Matrixprobe wurde von ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, TN, USA) zur Verfügung gestellt und bestand aus mehreren Bodenproben, die mit Dichlormethan extrahiert und gemischt wurden. Der zusammengesetzte Extrakt war repräsentativ für die umfangreichsten Matrixproben, die in deren Labor anzutreffen sind. Abbildung 10 zeigt, dass der Extrakt trüb war und erhebliche Mengen an Matrixrückständen enthielt.



Abbildung 10.
Dichlormethan-Bodenextrakt.

Ergebnisse der Untersuchung QC-Ergebnisse

Im Laufe der Untersuchung wurden insgesamt 680 Matrixinjektionen durchgeführt. Nach jeweils 20 Probenaufgaben war die Beladung mit der Matrix so groß, dass fast ein vollständiger Zerfall von 4,4'-DDT verursacht wurde. Entsprechend dem Testprotokoll wurden Liner und Septum ausgetauscht und das System erneut getestet. Nach dem Liner-Wechsel fiel der prozentuale Zerfall auf unter 20 % (Abbildung 11).

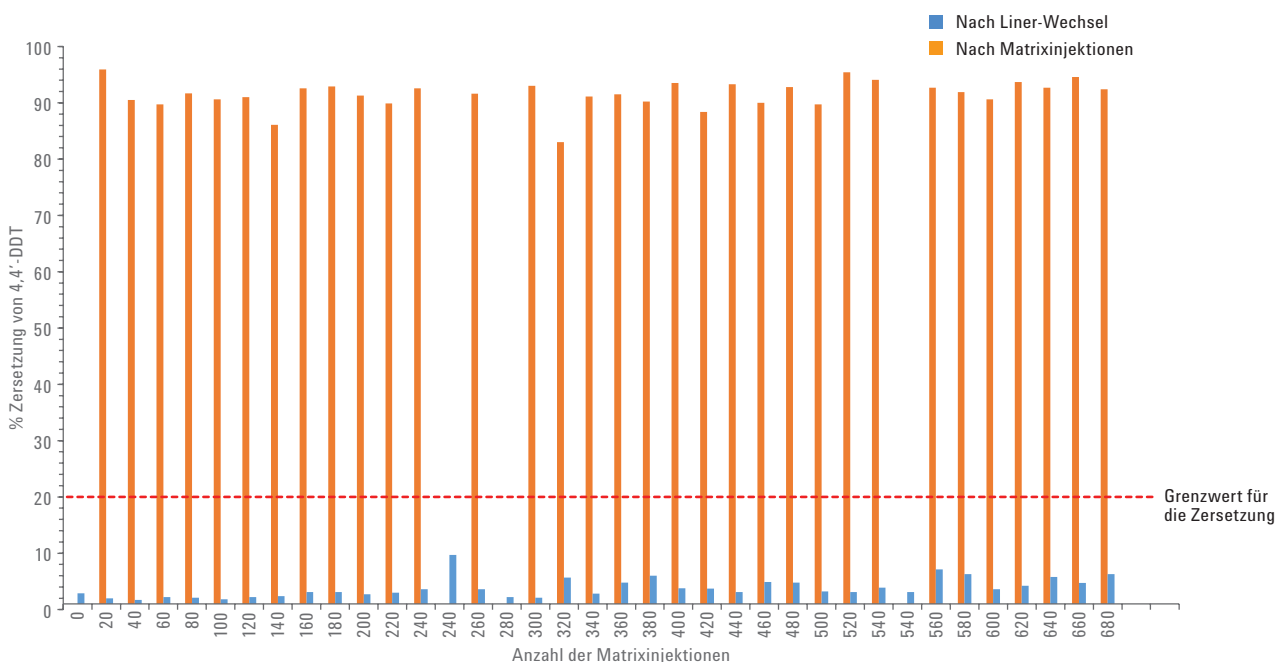


Abbildung 11. Zersetzung und Wiederfindung von DDT nach Liner-Wechsel (blau) und nach Matrixinjektion (orange).

Abbildung 12 zeigt einen Liner nach 20 Injektionen des Bodenextrakts. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich eine Schicht aus Bodenrückständen auf der Glaswolle abgelagert hat. Diese Rückstände haben vermutlich den Zerfall des 4,4'-DDT verursacht, da ein Liner-Wechsel den Zerfall auf unter 20 % senkte. Die Glaswollepackung war für den Schutz des Systems vor Kontamination durch Fremdpartikel ausreichend.



Abbildung 12. Mit Glaswolle gepackter Liner nach 20 Matrixinjektionen.

Außer 4,4'-DDT enthält die QC-Probe Pentachlorphenol und Benzidin. Abbildung 13 zeigt die nach Liner-Wechsel gemessenen Tailing-Faktoren für Benzidin und Pentachlorphenol. Von den Matrixinjektionen 180 bis 240 stieg der Tailing-Faktor für Benzidin von 1,0 auf 1,8 an, also nahezu auf den Grenzwert von 2. Der Liner-Wechsel reichte nicht aus, um den Tailing-Faktor zu reduzieren. Entsprechend dem Untersuchungsprotokoll wurde der Intuvo Guard Chip ausgetauscht und das System erneut getestet. Der Tailing-Faktor von Benzidin fiel auf 1,2. Nach 520 Injektionen stieg der Tailing-Faktor für Benzidin auf 1,7. In diesem Fall genügte ein Liner-Wechsel, um den Tailing-Faktor auf 1 zu reduzieren.

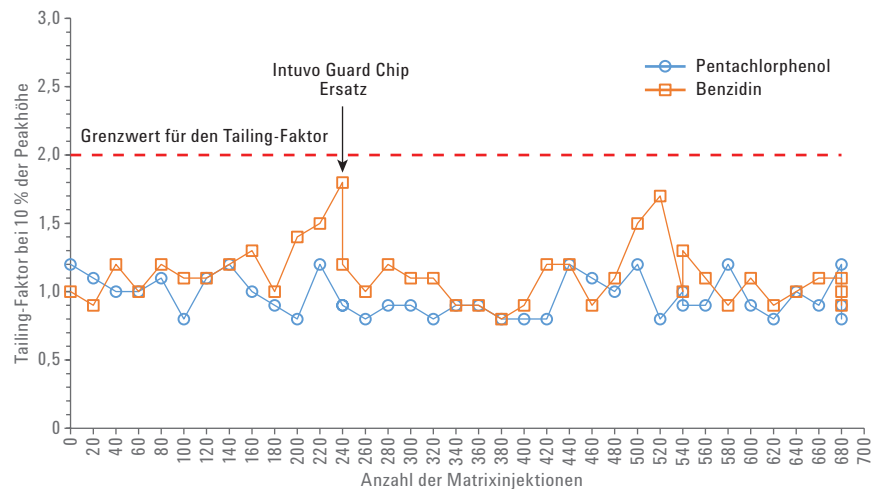


Abbildung 13. Messung der Tailing-Faktoren nach Liner-Wechsel für Pentachlorphenol und Benzidin.

CCV-Ergebnisse

Gemäß Methode 8270D muss nach jeweils 12 Stunden die Kalibrierung überprüft werden, indem ein Standard aus der Mitte des Kalibrierungsbereichs injiziert wird. Die berechnete Konzentration muss innerhalb von $\pm 20\%$ der tatsächlichen Konzentration liegen, damit die Kalibrierung gültig ist. Bestehen mehr als 20 % der Verbindungen den $\pm 20\%$ -Kalibrierungstest nicht, ist das System für die Analyse ungeeignet und korrigierende Maßnahmen müssen durchgeführt werden. In dieser Untersuchung wurde ein strengerer Grenzwert für korrigierende Maßnahmen bei der Ausfallrate von 10 % der 77 Ziel- und Ersatzsubstanzen festgelegt (d. h., nur 7 Verbindungen dürfen den CCV-Test nicht bestehen). Abbildung 14

zeigt das CCV-Ergebnis. Nach jeweils 20 Matrixinjektionen überschreitet die Anzahl an Verbindungen, die den Kalibrierungstest nicht bestehen, den Grenzwert von 10 %. Nach einem Liner-Wechsel fiel die Anzahl an Verbindungen, die den Kalibrierungstest nicht bestanden, auf unter 10 %.

Abbildung 14 zeigt auch den Austausch des Intuvo Guard Chips nach 240 Matrixinjektionen, der durch den Tailing-Faktor von Benzidin

ausgelöst wurde (Abbildung 13). Wie in Abbildung 14 gezeigt, bestand eine Verbindung, Hexachlorcyclopentadien, den CCV-Test auch nach dem Austausch des Intuvo Guard Chips nicht. Obwohl der prozentuale Fehler von -31,3 % auf -26,7 % fiel, war der Austausch des Intuvo Guard Chips keine ausreichende Maßnahme, um den prozentualen Fehler auf unter 20 % zu reduzieren. Die Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber der Matrix kann als Indikator

dafür verwendet werden, wie häufig der Intuvo Guard Chip ausgetauscht werden muss. Abbildung 15 zeigt eine Aufzeichnung der CCV-Tests für Hexachlorcyclopentadien in Abhängigkeit von der Anzahl der Matrixinjektionen.

Aufgrund dieser Daten kann für den vorbeugenden Wartungszyklus abgeschätzt werden, dass ein Intuvo Guard Chip jeweils nach 60 Matrixinjektionen ausgetauscht werden muss. Da der Extrakt erhebliche

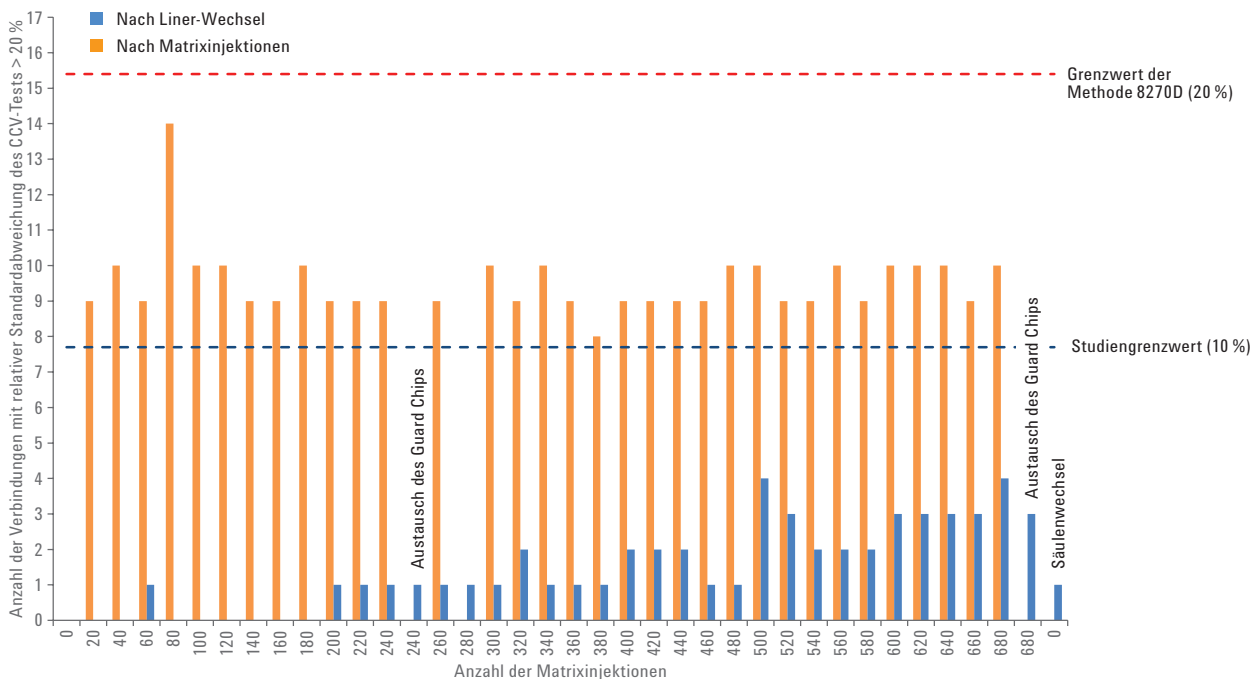


Abbildung 14. Anzahl der Verbindungen, die den CCV-Test nicht bestehen, nach Liner-Wechsel (blau) und nach Matrixinjektionen (orange).

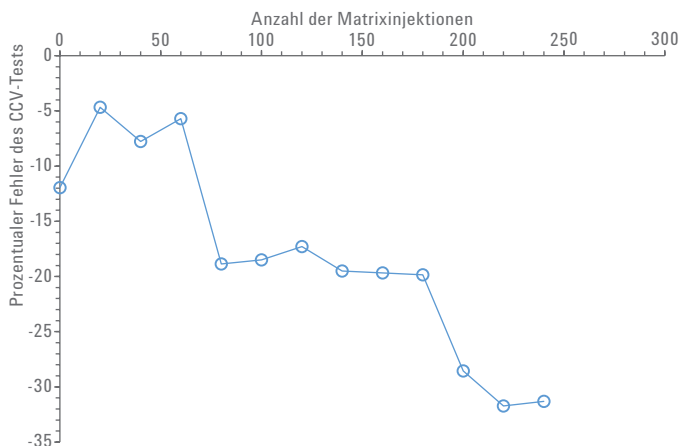


Abbildung 15. Prozentualer Fehler des CCV-Tests für Hexachlorcyclopentadien.

Mengen an Matrixrückständen enthielt, kann angenommen werden, dass diese Frequenz für den Austausch des Intuvo Guard Chips für die meisten Bodenmatrizes ausreichend ist.

Um das Ausmaß der Systemkontamination durch die hohe Matrixbeladung zu messen, wurden die Matrixinjektionen weiter durchgeführt. Obwohl der Schwellenwert von 10 % innerhalb der 680 Injektionen nicht erreicht wurde, wurde die Untersuchung beendet. Abbildung 14 zeigt, dass durch einen Liner-Wechsel nach der 680. Injektion die Anzahl der Verbindungen, die den CCV-Test nicht bestehen, von 10 auf vier fiel. Der Austausch des Intuvo Guard Chips resultierte in einer weiteren Reduktion von vier auf drei Verbindungen, die den CCV-Test nicht bestanden. Ein Säulenwechsel erbrachte eine vollständige Systemwiederherstellung. Die einzige Verbindung, die den Test nach Säulenwechsel nicht bestand war Benzidin, das eine Response ergab, die größer war als bei der Kalibrierung zu Beginn (Abbildung 16). Dies weist darauf hin, dass die Ursache für das Nichtbestehen des CCV-Tests die Säule war, und nicht der Flussweg oder die Ionenquelle.

ISTD-Ergebnisse

Methode 8270D fordert, dass die Variation der Fläche der internen Standards einen Faktor von 2 nicht überschreiten darf. Ist dies dennoch der Fall, ist das System für die Analyse nicht geeignet und korrigierende Maßnahmen müssen durchgeführt werden. Typischerweise ist ein Response-Verlust des internen Standards die Folge einer Kontamination der Ionenquelle. Abbildung 17 zeigt die normalisierte Fläche der internen Standards über 680 Injektionen nach Liner-Wechsel. Während der gesamten Untersuchung lag die Fläche der internen Standards innerhalb des spezifizierten Bereichs.

Vergleich mit einem Agilent 7890A GC-System

Zum Vergleich wurden drei ähnliche Matrixstudien auf dem Agilent 7890A

GC-System, angeschlossen an einen 5977 MSD, unter Verwendung des in Abbildung 9 gezeigten Protokolls durchgeführt. Tabelle 5 führt die Ergebnisse auf. Interessanterweise verhält sich das Agilent 7890A GC-System kombiniert mit einem 5977 MSD deutlich anders als das Intuvo 9000 GC-System. Für die Säulen 1 und 3 war die Ursache für das Nichtbestehen eine Kombination daraus,

dass die Response-Werte der internen Standards (ISTD) auf unter 50 % fielen (was durch eine Ionenquellenreinigung behoben wurde) und dass mehr als 10 % der Verbindungen den CCV-Test nicht bestanden (was nicht durch Wartung des Einlasses oder das Kürzen der Säule behoben wurde). Für Säule 2 war die Ursache für das Nichtbestehen, dass mehr als 10 % der Verbindungen die CCV-Test nicht bestanden.

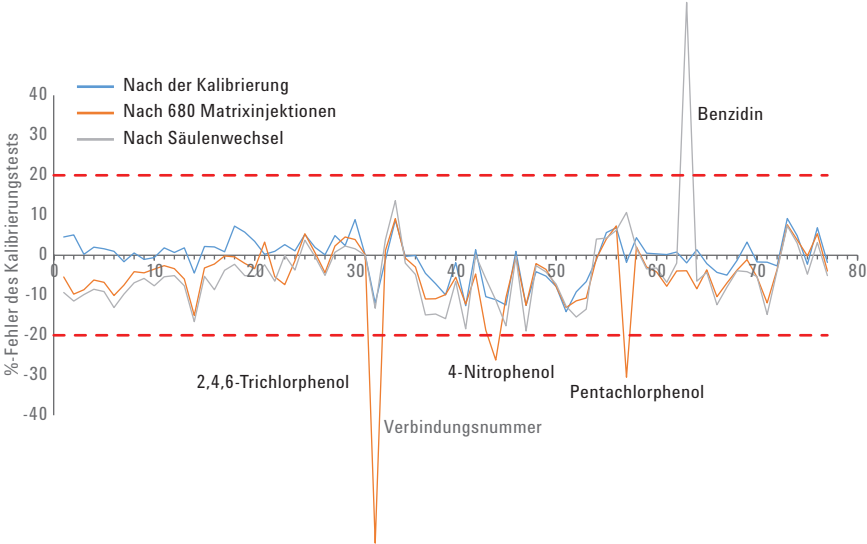


Abbildung 16. Kalibrierungstests nach anfänglicher Kalibrierung, nach 680 Matrixinjektionen und nach Säulenwechsel.

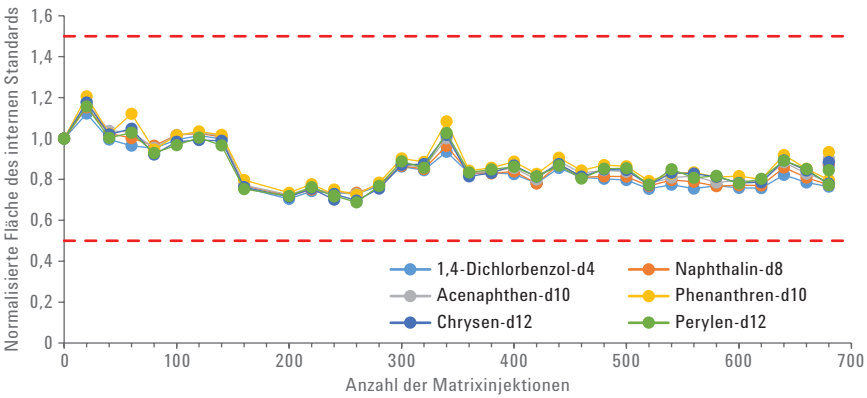


Abbildung 17. Normalisierte Peakfläche der internen Standards über 680 Matrixinjektionen hinweg.

Tabelle 5. Untersuchungsergebnisse des Agilent 7890A GC-Systems in Kombination mit einem Agilent 5977 MSD.

Säulen-nummer	Anzahl der ausgetauschten Liner und Septen	Anzahl der ausgetauschten Einlassdichtungen	Anzahl der Säulenverkürzungen (jeweils 30,5 cm)	Gesamtanzahl der Matrixinjektionen
1	12	2	6	240
2	4	2	5	80
3	6	3	4	120

Ein weiterer Unterschied bei der Durchführung der Wartung des 7890 GC im Vergleich zum Intuvo 9000 GC besteht darin, dass der Intuvo Guard Chip am Intuvo 9000 GC schneller und sicherer ausgetauscht werden kann als das Kürzen der Säule am 7890 GC erfolgt. Zusätzlich erforderte das Kürzen der Säule am 7890 GC eine erneute Anpassung des Retentionszeitfensters, nachdem ein ausreichender Anteil der Säule entfernt wurde. Dies war beim Austausch des Intuvo Guard Chips nicht der Fall. Abbildung 18 zeigt die Änderung der Retentionszeit nach dem Austausch eines Intuvo Guard Chips am Intuvo 9000 GC im Vergleich zum Kürzen der Säule um 30,5 cm am Agilent 7890 GC-System. Die Verschiebung der Retentionszeiten sind nach dem Kürzen der Säule am 7890 GC deutlich sichtbar im Gegensatz zum Austausch des Intuvo Guard Chips am Intuvo 9000 GC, bei dem die überlagerten Darstellungen nahezu identisch sind.

Abschließende Bemerkungen

Diese Untersuchung zeigt die Eignung des Agilent Intuvo 9000 GC-Systems für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen. Der Intuvo 9000 GC erfüllt zuverlässig die in der USEPA-Methode 8270D spezifizierten Leistungsanforderungen. Der Intuvo 9000 GC lieferte im Vergleich zum Agilent 7890 GC äquivalente Ergebnisse in Bezug auf Retentionszeit und relativer Response. Weiterhin zeigte die wiederholte Injektion von Bodenextrakt die Widerstandsfähigkeit des Intuvo 9000 GC gegenüber erheblichen Matrixmengen. Er war darüber hinaus auch leichter zu warten als der 7890 GC. Der Austausch des Intuvo Guard Chips war in Bezug auf die Wartungszeit auch zweckmäßiger als das Kürzen der Säule und erforderte keine Anpassung der Retentionszeiten.

Danksagung

Der Autor dankt John Romesburg für seinen wichtigen Beitrag zu dieser Untersuchung, ESC Lab Sciences für die Bereitstellung von Matrixextrakten und Michael Szelewski für sein Fachwissen in der Umweltanalytik.

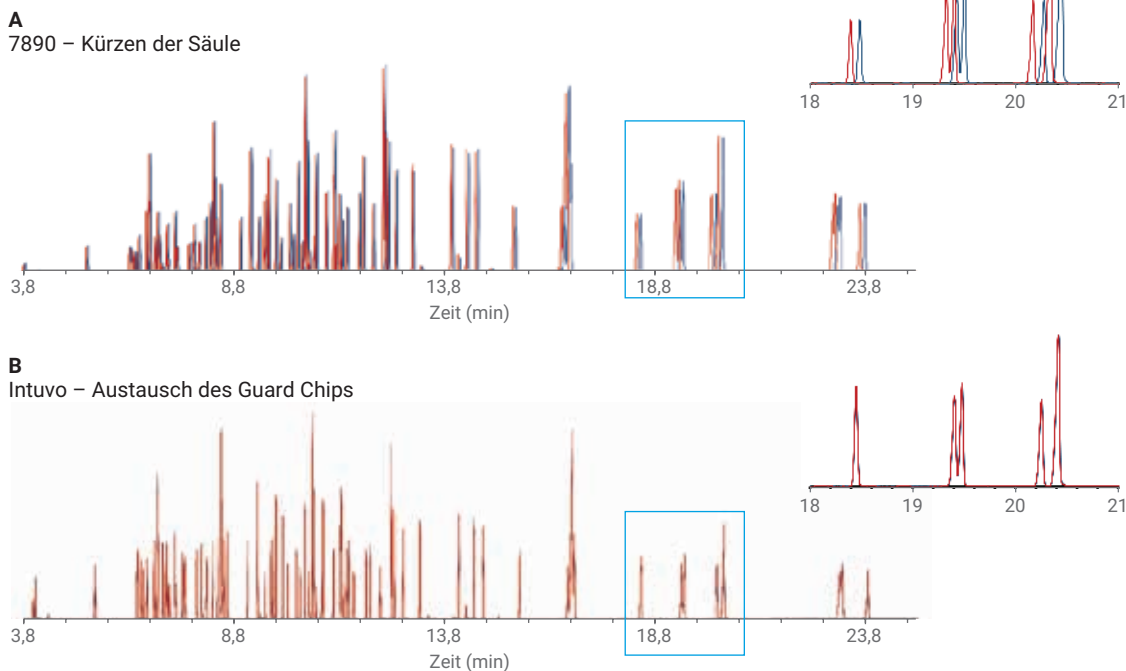


Abbildung 18. Vergleich des Kürzens der Säule am 7890 GC mit dem Austausch des Guard Chips am Intuvo 9000 GC.

Literatur

1. Padilla-Sánchez, J.
A.; Plaza-Bolaños, P.;
Frenich, A. G. Applications
and Strategies Based on Gas
Chromatography-Low-Resolution
Mass Spectrometry (GC-LRMS)
for the Determination of Residues
and Organic Contaminants in
Environmental Samples. In *Advanced
Techniques in Gas Chromatography-
Mass Spectrometry (GC-MS-MS
and GC-TOF-MS) for Environmental
Chemistry*; Ferrer, I.; Thurman, M.
Eds.; Elsevier Oxford, 2013; Vol. 61,
S. 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds
by Gas Chromatography/Mass
Spectrometry (GC/MS); Methode
8270D; *United States Environmental
Protection Agency*, Version 4,
Februar 2007.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2016, 2018
Gedruckt in den USA, 17. Oktober 2018
5991-7256DEE