

Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen durch Gaschromatographie/ Massenspektrometrie mit Wasserstoff als Trägergas und der Agilent HydroInert-Ionenquelle

Autorin

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Die Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) ist ein fester Bestandteil der Analytik halbflüchtiger organischer Substanzen in Umweltmatrices. Veranlasst durch die zunehmende Verknappung von Helium (He) befassten sich Unternehmen näher mit der Verwendung von Wasserstoff (H₂) als Trägergas. Allerdings wurden bei den meisten GC/MS-Analysen eine verringerte Empfindlichkeit und Hydrogenierung oder Dechlorierung in der Ionenquelle festgestellt. Unter Verwendung von H₂ als Trägergas ermöglicht es die Agilent HydroInert-Ionenquelle, Analysen in einem großen Kalibrierungsbereich (0,1 bis 100 µg/ml) durchzuführen und die Kalibrierungskriterien der Methode 8270 der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) einzuhalten.

Einleitung

Die Gaschromatographie/Massenspektrometrie gilt als die analytische Methode der Wahl für die Analytik halbflüchtiger organischer Substanzen. Regulierungsbehörden haben Methoden und Leistungskriterien für die Messung von halbflüchtigen organischen Substanzen etabliert, die als Schadstoffe in Umwelt- und Industriematrizes vorhanden sind. Die Methode 8270 der US-amerikanischen EPA (Version 8270D und 8270E) enthält beispielsweise eine Liste von über 200 Verbindungen in Feststoffabfall-, Boden-, Luft- und Wasserextrakten, die für die GC/MS-Analyse geeignet sind.^{1,2} Methode 8270 enthält halbflüchtige organische Substanzen aus mehreren Analytklassen, angefangen bei Säuren und Basen über neutrale Verbindungen bis hin zu PAK. Diese Methode enthält auch ausführliche technische Angaben und Anforderungen für die quantitative Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen.

Aufgrund der zunehmenden Verknappung von Helium (He) nahm das Interesse an einer Umstellung auf alternative Trägergase wie Wasserstoff (H₂) in den letzten Jahren erheblich zu. Bei den bestehenden MS-Systemen gibt es allerdings Probleme aufgrund einer Hydrogenierung funktioneller Gruppen wie etwa von Nitroverbindungen oder der Dechlorierung hoch chlorierter Verbindungen. Diese Probleme würden das Massenspektrum eines Peaks im Totalionen-Chromatogramm (TIC) verändern und zu einer möglichen Fehlidentifizierung von Verbindungen führen. Mit einer neu entwickelten Extraktorenquelle für das Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD-System lassen sich diese H₂-bedingten Probleme zugunsten eines verbesserten Ergebnisses mit H₂-Trägergas bei der GC/MS vermeiden. Die HydroInert-Ionenquelle mit H₂-Trägergas wahrt die Charakteristik des Massenspektrums und ermöglicht die Weiterverwendung vorhandener Bibliotheken mit heliumbasierten Massenspektren und quantitativen Methoden.

Diese Application Note zeigt, dass bei Verwendung der HydroInert-Ionenquelle und von H₂ als Trägergas kritische funktionelle Gruppen wie Nitrogruppen und Halogene erhalten bleiben. Die Beibehaltung der Charakteristik des Massenspektrums ist ein Durchbruch für die Verwendung von H₂ als Trägergas mit GC/MS-Systemen, insbesondere für die Umweltanalytik zum Beispiel mit der EPA-Methode 8270. Darüber hinaus wurde eine Methode für EPA 8270 entwickelt, die eine ähnliche Empfindlichkeit wie die Analyse mit He-Trägergas aufweist. Dadurch können die meisten Verbindungen zwischen 0,1 und 100 µg/ml kalibriert werden, und weniger als 20 % der Verbindungen erfordern eine lineare Kurvenanpassung.

Experimentelles

Ein Satz von Standard-Stammlösungen, der 119 Zielsubstanzen und Ersatzsubstanzen enthielt, wurde als repräsentative Mischung aus Säuren, Basen und neutralen Verbindungen sowie Vertretern verschiedener organischer Verbindungsklassen von Nitrophenolen bis hin zu PAK ausgewählt. Die neun Standard-Stammlösungen der Zielanalyten hatten Konzentrationen von 2000 µg/ml (Bestellnummern: SVM-160, SVM-121, SVM-122, SVM-123, SVM-124, SVM-125, SVM-126-1, SVM-127 und US-211). Pyridin wurde ausgehend von einem reinen Standard auf eine Arbeitsstandardlösung von 1000 µg/ml verdünnt. Der Ersatzstandard (Bestellnummer ISM-332) enthielt sechs Verbindungen mit 2000 µg/ml (Tabelle 1). Zur Untersuchung der Wiederfindung sowie zur Kalibrierung wurde eine Mischung interner Standards aus sechs deuterierten PAK (Bestellnummer ISM-560) eingesetzt. Die Standard-Stammlösungen wurden kombiniert und in Dichlormethan verdünnt, um eine Arbeitsstandardlösung mit einer Konzentration von 200 µg/ml herzustellen. Anschließend wurde die Arbeitsstandardlösung verdünnt, um die folgenden nominellen Konzentrationen der Ziel- und Ersatzsubstanzen als Kalibrierungsstandards zu erhalten: 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 5; 10; 20; 35; 50; 75 und 100 µg/ml. Jedem Kalibrierungsstandard wurden interne Standards in einem Konzentrationsniveau von 40 µg/ml hinzugefügt. In Tabelle 1 sind die Verbindungen aufgelistet, die in der Untersuchung verwendet wurden. Die Verbindungsnummern in Tabelle 1 wurden entsprechend der Retentionsreihenfolge der Ziel- und Ersatzsubstanzen vergeben, wobei die internen Standards am Ende der Tabelle außerhalb der Retentionsreihenfolge aufgeführt sind.

Der Tuning-Standard (Bestellnummer GCM-150), eine Mischung aus Benzidin, Pentachlorphenol, 4,4'-Dichlordiphenyltrichlorethan (4,4'-DDT) und Decafluortriphenylphosphin (DFTPP), wurde auf 25 µg/ml verdünnt und verwendet, um die Einstellungen für die MS-Kalibrierung und das Tuning zu erhalten.

Für die Analyse nach der EPA-Methode 8270 wurde eine zusammengesetzte Mischung aus mit Dichlormethan extrahierten Bodenproben hergestellt. Bei der Mischung handelte es sich um einen repräsentativen Matrixrückstand, wie er typischerweise im Labor analysiert wird (von Pace Analytical (Mt. Juliet, TN)).

Tabelle 1. Zielsubstanzen, Ersatzsubstanzen und interne Standards.

Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung	Nr.	Verbindung
1	N-Nitrosodimethylamin	43	4-Chlor-3-methylphenol	85	Pentachlorphenol
2	Pyridin	44	2-Methylnaphthalin	86	Pentachlornitrobenzol
3	2-Picolin	45	Hexachlorcyclopentadien	87	Propyzamid
4	N-Nitroso-N-methylethylamin	46	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	88	Dinoseb
5	Methylmethansulfonat	47	2,4,6-Trichlorphenol	89	Disulfoton
6	2-Fluorphenol	48	2,4,5-Trichlorphenol	90	Phenanthren
7	N-Nitrosodiethylamin	49	2-Fluorbiphenyl (Ersatz)	91	Anthracen
8	Ethylmethansulfonat	50	2-Chlornaphthalin	92	Parathion-Methyl
9	Phenol-d ₆ (Ersatz)	51	1-Chlornaphthalin	93	Dibutylphthalat
10	Phenol	52	2-Nitroanilin	94	Parathion
11	Anilin	53	Dimethylphthalat	95	4-Nitrochinolin-1-oxid
12	Bis(2-chlorethyl)ether	54	2,6-Dinitrotoluol	96	Fluoranthren
13	2-Chlorphenol	55	Acenaphthylen	97	Benzidin
14	1,3-Dichlorbenzol	56	<i>m</i> -Nitroanilin	98	Pyren
15	1,4-Dichlorbenzol	57	Acenaphthen	99	Aramite
16	Benzylalkohol	58	2,4-Dinitrophenol	100	<i>p</i> -Terphenyl-d ₁₄ (Ersatz)
17	1,2-Dichlorbenzol	59	4-Nitrophenol	101	Aramite II
18	2-Methylphenol (<i>o</i> -Cresol)	60	Pentachlorbenzol	102	<i>p</i> -(Dimethylamino)azobenzol
19	Bis(2-chlor-1-methylethyl)ether	61	2,4-Dinitrotoluol	103	Chlorbenzilat
20	1-Nitrosopyrrolidin	62	Dibenzofuran	104	3,3'-Dimethylbenzidin
21	<i>p</i> -Cresol	63	1-Naphthylamin	105	Benzylbutylphthalat
22	N-Nitrosodi- <i>n</i> -propylamin	64	2,3,4,6-Tetrachlorphenol	106	3,3'-Dichlorbenzidin
23	Acetophenon	65	2-Naphthylamin	107	Benzo[<i>a</i>]anthracen
24	4-Nitrosomorpholin	66	Diethylphthalat	108	Chrysen
25	<i>o</i> -Toluidin	67	Thionazin	109	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
26	Hexachlorethan	68	Fluoren	110	Di- <i>n</i> -octylphthalat
27	Nitrobenzol-d ₅ (Ersatz)	69	4-Chlorphenylphenylether	111	7,12-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracen
28	Nitrobenzol	70	5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	112	Benzo[<i>b</i>]fluoranthren
29	N-Nitrosopiperidin	71	4-Nitroanilin	113	Benzo[<i>k</i>]fluoranthren
30	Isophoron	72	2-Methyl, 4,6-dinitrophenol	114	Benzo[<i>a</i>]pyren
31	2-Nitrophenol	73	Diphenylamin	115	3-Methylcholanthren
32	2,4-Dimethylphenol	74	Azobenzol	116	Dibenzo[<i>a,j</i>]acridin
33	Benzoessäure	75	2,4,6-Tribromphenol	117	Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyren
34	Bis(2-chlorethoxy)methan	76	Sulfotep	118	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen
35	2,4-Dichlorphenol	77	Diallat I	119	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene
36	1,2,4-Trichlorbenzol	78	Diallat II	120	1,4-Dichlorbenzol-d ₄ (interner Standard)
37	Naphthalin	79	Phorat	121	Naphthalin-d ₈ (interner Standard)
38	<i>a,a</i> -Dimethylphenethylamin	80	Phenacetin	122	Acenaphthalin-d ₁₀ (interner Standard)
39	<i>p</i> -Chloranilin	81	4-Bromphenylphenylether	123	Phenanthren-d ₁₀ (interner Standard)
40	2,6-Dichlorphenol	82	Hexachlorbenzol	124	Chrysen-d ₁₂ (interner Standard)
41	Hexachlorbutadien	83	Dimethoat	125	Perylen-d ₁₂ (interner Standard)
42	N-Nitrosodibutylamin	84	4-Aminobiphenyl		

Gerätemethoden

Das Agilent 8890 GC-System war mit einer Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert-Säule (Bestellnummer 121-5523UI) konfiguriert, die mit einem Agilent 5977B Inert Plus MS-System mit einer Agilent HydroInert-Ionenquelle verbunden war. In Tabelle 2 sind die in dieser Studie verwendeten GC/MS-Geräte und Verbrauchsmaterialien zusammengestellt. Die GC- und MSD-Methodenparameter (Tabelle 3) wurden zu einer 12-minütigen Methode optimiert, wobei die erforderliche Auflösung für Isomerenpaare erhalten blieb und die Empfehlungen in der EPA-Methode 8270 für Methodenparameter wie z. B. Scanbereich und Scanrate befolgt wurden.

Geräte

Tabelle 2. GC- und MSD-Geräte und Verbrauchsmaterialien.

Parameter	Wert
GC	Agilent 8890 GC-System
MS	Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD
Quelle	Agilent HydroInert-Ionenquelle mit 9-mm-HydroInert-Extraktionslinse
Spritze	Agilent Blue Line Spritze für automatische Probengeber, 10 µl, Spritzenkolben mit PTFE-Spitze (Best.-Nr. G4513-80203)
Säule	Agilent DB-5ms Ultra Inert, 20 m × 0,18 mm, 0,36 µm (Best.-Nr. 121-5523UI)
Einlass-Liner	Agilent Ultra Inert Einlass-Liner, Split, geringer Druckabfall, Glaswolle (Bestellnummer 5190-2295)

Gerätebedingungen

Tabelle 3. GC- und MSD-Gerätebedingungen.

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	1 µl
Einlass	230 °C Split 10:1
Säulentemperaturprogramm	40 °C (0 min halten) 30 °C/min bis 320 °C (2 min halten)
Trägergas und Flussrate	H ₂ , 1,2 ml/min, konstanter Fluss
Transferleitungstemperatur	320 °C
Ionenquellentemperatur	300 °C
Quadrupoltemperatur	150 °C
Scan	35 bis 500 m/z
Tune	etune.u
Gain-Faktor	0,5
Schwellenwert	0
A/D-Proben	4

Methodenentwicklung

Die Umstellung des Trägergases von He auf H₂ bei Analysen unter Anwendung der EPA-Methode 8270 mit einem GC/MS Single Quadrupol-Gerät brachte mehrere Herausforderungen mit sich. Bei den meisten Verbindungen müssen Veränderungen der Empfindlichkeit, der Einlassdruck und die Flussraten sowie die Kapazität und Abmessungen der Säule aufeinander abgestimmt werden, um den erforderlichen Kalibrierungsbereich von 0,1 bis 100 µg/ml zu erreichen. Wenn beispielsweise bei einer typischen Analyse mit der EPA-Methode 8270 mit He-Trägergas statt einer 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm DB-5ms Ultra Inert-Säule eine 20 m × 0,18 mm, 0,18 µm DB-5ms Ultra Inert-Säule für H₂-Trägergas verwendet würde, hätte diese 20-m-Säule ~33 % der Kapazität der 30-m-Säule. Dies würde eine Änderung der Injektionsparameter erforderlich machen, um eine Überladung der Säule zu vermeiden. Bei Verwendung einer 20:1 Splitinjektion wurden jedoch Einschränkungen der Empfindlichkeit festgestellt, da es problematisch war, eine Konzentration von unter 0,5 µg/ml bei der Injektion zu erreichen (25 ng/ml auf der Säule). Dieses Problem ließ sich auch mithilfe von etune.u nicht lösen. Bei einer anderen untersuchten Methode wurde die 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm DB-5ms Ultra Inert-Säule mit einer gepulsten Splitless-Injektion und einer Flussrate von 1,5 ml/min verwendet. Dabei wurde für die meisten Verbindungen der untere Grenzwert einer Konzentration von 0,1 µg/ml erreicht. Allerdings traten bei über ~75 µg/ml Probleme aufgrund eines starken Peak-Frontings auf und wiesen auf eine Überladung hin, was ebenfalls zu einer Zunahme der linearen Anpassungen führte. Für die Methode mit der 30-m-Säule mit atune.u-Tune wurde eine gepulste Splitinjektion mit 10:1 Split getestet, aber die meisten Verbindungen wurden bei 0,1 µg/ml nicht nachgewiesen. Für die in dieser Arbeit angegebene Säule (20 m × 0,18 mm, 0,36 µm DB-5ms Ultra Inert) wurden verschiedene Injektionsparameter und sowohl atune- als auch etune-Algorithmen getestet. Die in Tabelle 3 gelisteten endgültigen Methodenparameter ergaben das beste Gleichgewicht zwischen Säulenkapazität und Empfindlichkeit und ermöglichten es, Kalibrierungsergebnisse im Bereich von 0,1 bis 100 µg/ml zu erzielen. Obwohl atune der bevorzugte Algorithmus wäre, lag die niedrigste Konzentration bei den meisten Verbindungen tendenziell bei 0,2 µg/ml.

Ergebnisse und Diskussion

Beibehaltung der Charakteristik des Massenspektrums

Ein Hauptproblem bei H_2 als Trägergas sind Veränderungen in den Massenspektren von Nitroverbindungen und stark halogenierten Substanzen. Bei Vorhandensein von H_2 und von Metalloberflächen und unter Einwirkung hoher Temperatur werden funktionelle Nitrogruppen zu Aminen hydrogeniert, während hoch chlorierte Verbindungen dechloriert werden; all diese Faktoren sind im Massenspektrometer gegeben.

Im Folgenden werden anhand von Nitrobenzol als Beispiel die Vorteile der HydroInert-Quelle beschrieben. In einem Experiment mit einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse wurde H_2 als Trägergas verwendet, wobei Nitrobenzol eine der Verbindungen in der Mischung (Bestellnummer SVM-122-1) war. Die Hydrogenierung von Nitrobenzol (Molekulargewicht 123 m/z) führt zur Bildung von Anilin (93 m/z). Bei der Überprüfung des Massenspektrums unter dem Peak im Totalionen-Chromatogramm für die Extraktor-Ionenquelle und das H_2 -Trägergas wurde das Massenspektrum in Abb. 1A erhalten. Es liegt eine hohe Abundanz von 93 m/z und niedrige Abundanz von 123 m/z vor, was auf die Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin in der Ionenquelle hinweist. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wird dadurch bestätigt, dass das Massenspektrum bei der Retentionszeit von Nitrobenzol vorliegt, die von Anilin gut getrennt ist. Im Vergleich dazu wurde dieselbe Nitrobenzol enthaltende Mischung mit einer HydroInert-Ionenquelle (mit einer 9-mm-Extraktionslinse) getestet. Hier ist die Verteilung von 123 m/z und 93 m/z im Massenspektrum erwartungsgemäß (Abb. 1B), was darauf hindeutet, dass Nitrobenzol in der Ionenquelle erhalten bleibt und nicht in Anilin umgewandelt wird. Für diesen Vergleich können auch die extrahierten Ionenchromatogramme (EIC) herangezogen werden, die in Abb. 2A (Umwandlung in der Extraktor-Ionenquelle) und Abb. 2B (Retention von Nitrobenzol in der HydroInert-Ionenquelle) gezeigt sind. Zu sehen ist ein verbessertes 123/93-Verhältnis bei Verwendung der HydroInert-Ionenquelle, während die überlagerte Darstellung des EIC mit der Extraktor-Ionenquelle eine signifikante Umwandlung in 93 m/z und ein signifikantes Tailing aufweist.

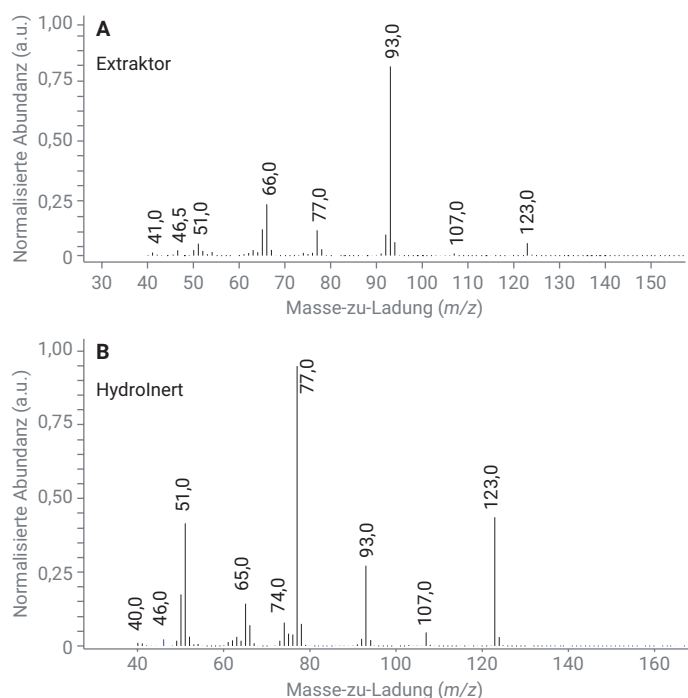


Abb. 1. Massenspektren für den Peak mit Elution bei der Nitrobenzol-Retentionszeit mit H_2 -Trägergas in (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse (Hydrogenierung zu Anilin mit dem abundanten 93 m/z -Ion) und (B) der Agilent HydroInert-Ionenquelle (verbessertes Massenspektrum, das mit Nitrobenzol korreliert).

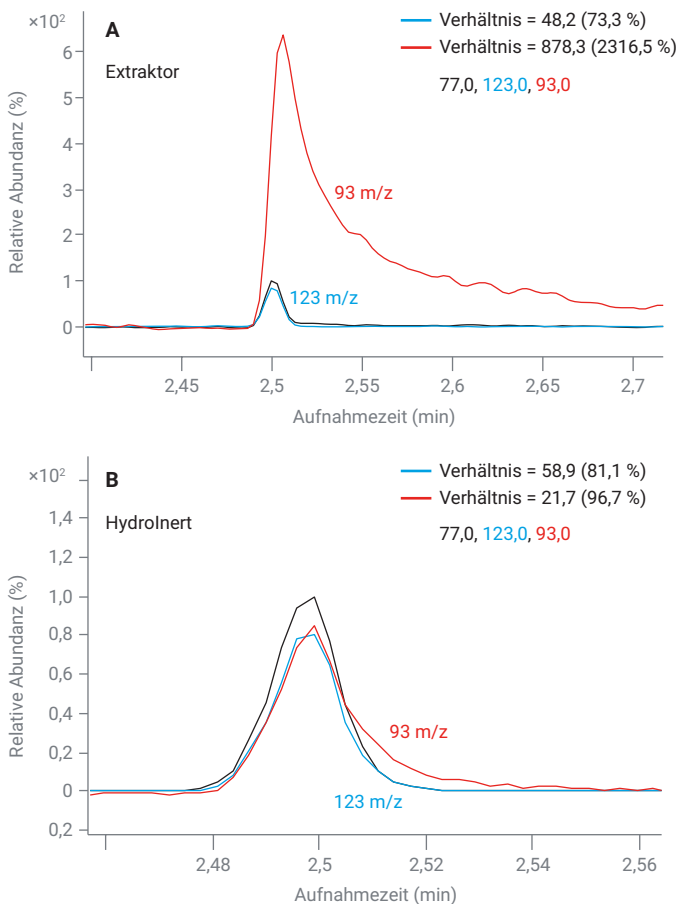


Abb. 2. EIC von Nitrobenzol mit H₂-Trägergas in (A) einer Extraktor-Ionenquelle mit 3-mm-Extraktionslinse (Hydrogenierung zu Anilin mit dem abundanten 93 m/z-Ion) und (B) der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle (verbessertes Verhältnis von 123 zu 93 m/z).

GC/MS-Tuningmischung

Eine kritische Komponente von EPA Methode 8270 sind die mit den Ionenverhältnissen von DFTPP verbundenen Tune-Kriterien. In dieser Methode wurde der etune-Algorithmus für die 10-fache Verstärkung des Signals zum Ausgleich der Splitinjektion verwendet. Für das GC/MS Single Quadrupol-System wurden das DFTPP-Ionenverhältnis aus Tabelle 3 der EPA-Methode 8270E und der EPA-Methode 8270D als Kriterium herangezogen, um die Hydrolnert-Ionenquelle mit H₂-Trägergas zu testen.^{1,2} Die EPA-Methode 8270D umfasst mehr Ionenverhältniskriterien als EPA 8270E und spiegelt die Kriterientabelle von EPA 525 wider. Tabelle 4 enthält eine Zusammenfassung der relativen Abundanzen der DFTPP-Ionenverhältnisse bei 25 µg/ml und der Methodenkriterien und gibt an, ob die gemessenen relativen Abundanzen den Kriterien entsprachen. Es zeigte sich, dass alle gemessenen relativen Abundanzen die Ionenverhältniskriterien sowohl der EPA-Methode 8270E als auch der EPA-Methode 8270D erfüllen.

Tabelle 4. DFTPP-Ionen, Abundanzkriterien aus der EPA-Methode 8270D und 8270E^{1,2}, gemessene relative Abundanz und Ergebnis („Bestanden“/„Nicht bestanden“).

Zielmasse (m/z)	Ionenabundanzkriterien	Gemessene relative Abundanz	Bestanden/ Nicht bestanden
51	*10 bis 80 % von 198 m/z	38,5 %	Bestanden
68	< 2 % von 69 m/z	1,0 %	Bestanden
69	Vorhanden	36,5 %	Bestanden
70	< 2 % von 69 m/z	0,4 %	Bestanden
127	*10 bis 80 % von 198 m/z	54,4 %	Bestanden
197	< 2 % von 198 m/z	0,0 %	Bestanden
198	Basispeak oder vorhanden *oder > 50 % von 442 m/z	51,6 %	Bestanden
199	5 bis 9 % von 198 m/z	5,0 %	Bestanden
275	10 bis 60 % des Basispeaks	30,4 %	Bestanden
365	> 1 % des Basispeaks	4,9 %	Bestanden
441	< 150 % von 443 m/z vorhanden, *aber < 24 % von 442	83,1 %, *15,7 %	Bestanden
442	Basispeak oder vorhanden *oder > 50 % von 198 m/z	100 % (Basispeak)	Bestanden
443	15 bis 24 % von 442 m/z	18,9 %	Bestanden

* Unterschied zwischen der EPA-Methode 8270D und der EPA-Methode 8270E im Hinblick auf die Anforderungen.

Damit die EPA-Methode 8270 unabhängig vom Trägergas funktioniert, ist die Sauberkeit von Einlass und Säule von großer Bedeutung. Zur Überprüfung auf Stattfinden eines Abbaus im Einlass und des Zustands der Säule werden DDT, Pentachlorphenol und Benzidin verwendet. Ein verstärkter DDT-Abbau weist auf die Notwendigkeit einer Wartung des Einlasses hin, während ein zunehmender Tailing-Faktor bei Benzidin und Pentachlorphenol ein Zeichen dafür ist, dass die Säule getrimmt oder gewechselt werden muss. Die Verwendung von H₂ als Trägergas könnte eventuell Bedenken hinsichtlich verstärkter Reaktionen von aktiven Substanzen wie DDT im Einlass aufkommen lassen. Die diesbezügliche Empfehlung lautet, die Einlasstemperatur auf 230 bis 250 °C zu senken oder einen Einlass mit programmierbarer Temperatursteuerung zu verwenden, wie beispielsweise den Multimode-Einlass, um die aktive Substanz zu schützen und die Temperatur dennoch auf 320 °C erhöhen zu können, um die PAK zu eluieren. In dieser Studie wurde der im Labor gebräuchlichste Einlass, der Split/Splitless-Einlass, bei einer Temperatur von 230 °C verwendet.

Bei der Überprüfung der Ergebnisse der GC/MS-Tuningmischung hinsichtlich des Abbaus von DDT und Tailing-Faktoren der Verbindungen betrug der DDT-Abbau 0,2 %, der Pentachlorphenol-Tailing-Faktor 1,2 und der Benzidin-Tailing-Faktor 1,3. Alle Werte erfüllen die in der EPA-Methode 8270 vorgegebenen Kriterien (DDT-Abbau < 20 % und Tailing-Faktoren < 2,0).

Kalibrierungskriterien

Die anfängliche Kalibrierung bei dieser 12-Minuten-Methode bestand aus 13 Stufen im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 100 µg/ml. Abb. 3 ist ein Totalionen-Chromatogramm der Zielanalyten, Ersatzsubstanzen und internen Standards.

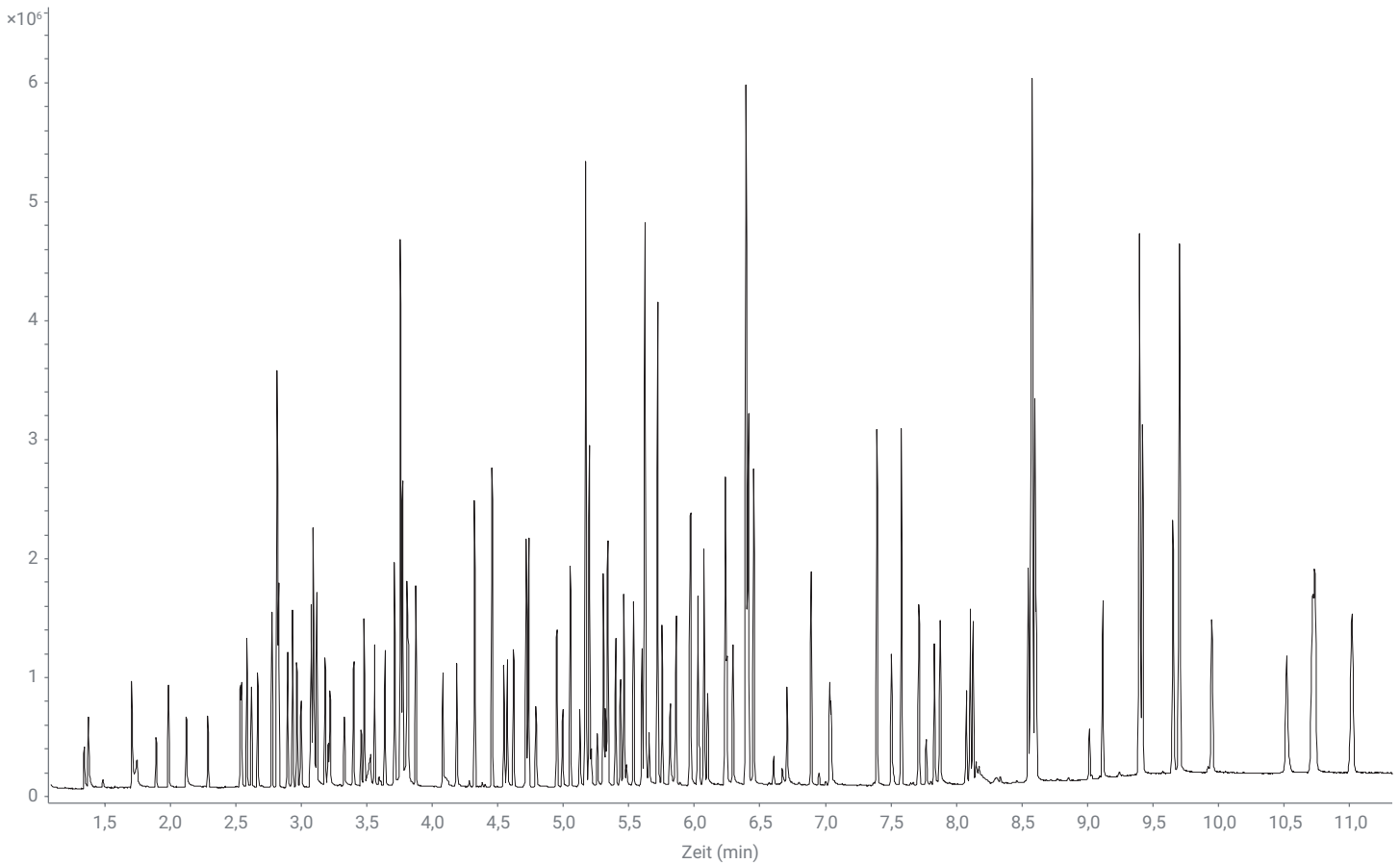


Abb. 3. Totalionen-Chromatogramm des 20- $\mu\text{g}/\text{ml}$ -Kalibrierungsstandards mit 119 Zielanalyten und Ersatzsubstanzen und sechs internen Standards unter Verwendung von H_2 als Trägergas und der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle.

Auflösung kritischer Paare

Die Auflösung kritischer Paare von über 50 % wurde mit dieser kürzeren Methode mit einer anderen Säule für Phenanthren und Anthracen (EIC 178 m/z), Benz[a]anthracen und Chrysen (EIC 228 m/z) und Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen (EIC 252 m/z) verifiziert. Alle drei Isomerenpaare sind in Abb. 4 bei einer Konzentration im mittleren Bereich von

5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ gezeigt: Phenanthren und Anthracen (Abb. 4A) weisen eine Basislinienauflösung auf, Benz[a]anthracen und Chrysen (Abb. 4B) weisen nahezu eine Basislinienauflösung auf und Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen (Abb. 4C) sind zu über 50 % aufgelöst, was bedeutet, dass die Kriterien der EPA-Methode 8270 erfüllt sind.

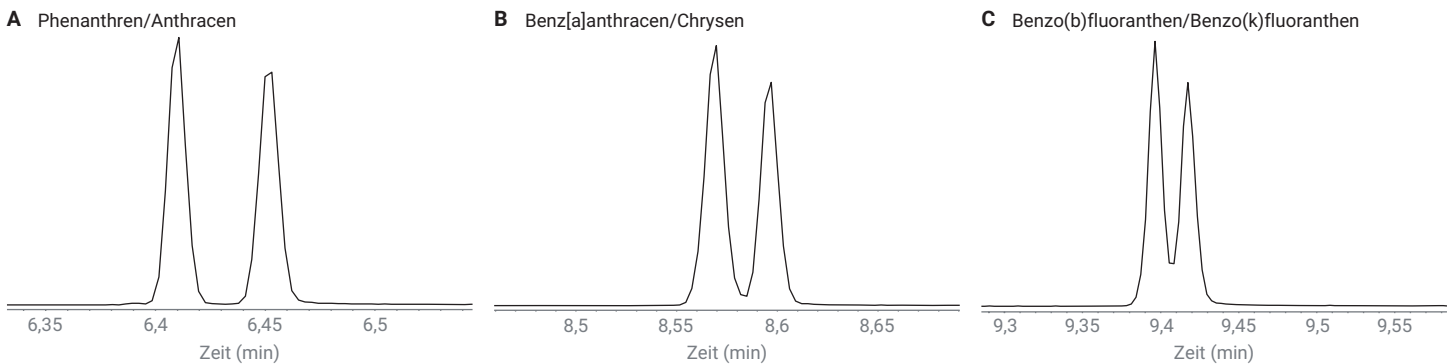


Abb. 4. EIC von Standards mit mittlerem Konzentrationsniveau (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) für kritische Isomerenpaare: (A) Phenanthren und Anthracen (EIC 178 m/z); (B) Benz[a]anthracen und Chrysen (EIC 228 m/z); (C) Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen (EIC 252 m/z).

Vergleich des Response-Faktors zwischen Wasserstoff und Helium als Trägergas

Bei der Umstellung einer Analyse von He auf H₂ als Trägergas ist die Beibehaltung der Response-Faktoren (RF) und der Empfindlichkeit bei Single Quadrupol-Systemen ein wichtiger Gesichtspunkt. In Tabelle 5 sind die RF der Richtkriterien der EPA-Methode 8270E (Tabelle 4), die RF aus einer GC/MS-Analyse mit He als Trägergas bei Verwendung einer Splitless-Injektion, dann bei Verwendung einer gepulsten Splitinjektion und die RF aus einer GC/MS-Analyse mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H₂ als Trägergas aufgeführt. Da bei der H₂-Methode eine Splitinjektion verwendet wird, ermöglicht die gepulste Splitinjektion mit He einen guten Vergleich, während die Daten zur Verwendung von He und einer Splitless-Injektion die herkömmliche Analyse darstellen. Die RF aus der EPA-Methode 8270E (Tabelle 4) sind Richtkriterien und keine Voraussetzung für das Bestehen der Methode, idealerweise sollten die erhaltenen RF aber ähnlich wie diese Richtwerte ausfallen. Bei der GC/MS-Analyse mit He (Splitless-Injektion) haben zwei Verbindungen, Hexachlorethan und N-Nitrosodi-*n*-propylamin, RF unterhalb der Richtkriterien. Die RF dieser Verbindungen sind jedoch auch bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle und H₂ niedrig, ebenso wie die RF-Werte von fünf weiteren Verbindungen, die unter den Richtkriterien liegen, vier davon innerhalb von 0,1 Punkten. Beispielsweise betrug der GC/MS-RF für Bis(2-chlorethyl)ether bei Verwendung der Hydrolnert-Ionenquelle und H₂ 0,6, bei einem Richtwert von 0,7. Bei den Ergebnissen der GC/MS mit He und gepulster Splitinjektion stimmen alle RF mit den Richtwerten der EPA überein oder liegen darüber, dieser Datensatz enthält aber keine Angaben zu den RF für sieben der in Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen. Insgesamt wurden bei der GC/MS mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H₂ nur für sieben der 72 in Tabelle 5 genannten Verbindungen RF-Werte erhalten, die niedriger waren als die EPA-Richtwerte. Bei fünf dieser Verbindungen lagen die Werte innerhalb von 0,1 Punkten des RF-Richtwerts, bei den übrigen beiden Verbindungen innerhalb von 0,3 Punkten oder weniger des Richtwerts.

Tabelle 5. RF für ausgewählte Verbindungen aus Tabelle 4 der EPA-Methode 8270E², Single Quadrupol-GC/MS-Analyse mit He-Trägergas³, Single Quadrupol-GC/MS-Analyse mit He und gepulster Splitinjektion⁴ und Single Quadrupol-GC/MS-Analyse mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H₂-Trägergas.

Verbindung	Response-Faktoren			
	Aus EPA 8270E	He, GC/MS ³	He, GC/MS, Gepulste Splitinjektion ⁴	H ₂ , Hydrolnert, GC/MS
Acenaphthen	0,9	1,3	1,1	1,1
Acenaphthylen	0,9	1,9	2,0	1,4
Acetophenon	0,01	1,2	--	0,4
Anthracen	0,7	1,1	1,1	1,0
Benzo(a)anthracen	0,8	1,4	1,3	1,5
Benzo(a)pyren	0,7	1,2	1,0	0,9
Benzo(b)fluoranthen	0,7	1,4	1,0	1,2
Benzo(g,h,i)perylen	0,5	1,1	1,1	1,0
Benzo(k)fluoranthen	0,7	1,2	1,1	1,2
Bis(2-chlorethoxy)methan	0,3	0,4	0,4	0,3
Bis(2-chlorethyl)ether	0,7	0,8	1,1	0,6
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	0,01	0,8	0,5	0,5
4-Bromphenylphenylether	0,1	0,3	0,2	0,2
Butylbenzylphthalat	0,01	0,6	0,5	0,3
4-Chloranilin	0,01	0,4	0,4	0,4
4-Chlor-3-methylphenol	0,2	0,3	0,2	0,2
2-Chlornaphthalin	0,8	2,4	1,2	1,0
2-Chlorphenol	0,8	0,8	1,2	0,7
4-Chlorphenylphenylether	0,4	0,7	0,6	0,5
Chrysen	0,7	1,2	1,2	1,1
Dibenzo(a,h)anthracen	0,4	1,1	1,0	1,0
Dibenzofuran	0,8	1,7	1,7	1,5
Di- <i>n</i> -butylphthalat	0,01	1,3	1,2	0,8
3,3'-Dichlorbenzidin	0,01	0,5	--	0,4
2,4-Dichlorphenol	0,2	0,3	0,3	0,2
Diethylphthalat	0,01	1,4	1,3	1,0
Dimethylphthalat	0,01	1,4	1,3	1,0
2,4-Dimethylphenol	0,2	0,3	0,3	0,3
4,6-Dinitro-2-methylphenol	0,01	0,2	--	0,1
2,4-Dinitrophenol	0,01	0,2	--	0,1
2,4-Dinitrotoluol	0,2	0,4	0,3	0,2
2,6-Dinitrotoluol	0,2	0,3	0,3	0,2
Di- <i>n</i> -octylphthalat	0,01	1,3	1,4	0,8
Fluoranthen	0,6	1,2	1,2	1,2
Fluoren	0,9	1,3	1,3	1,2
Hexachlorbenzol	0,1	0,3	0,3	0,3
Hexachlorbutadien	0,01	0,2	0,2	0,2
Hexachlorcyclopentadien	0,05	0,3	0,4	0,1
Hexachlorethan	0,3	0,2	0,5	0,1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,5	1,2	1,0	1,2
Isophoron	0,4	0,6	0,5	0,4

Verbindung	Response-Faktoren			
	Aus EPA 8270E	He, GC/MS ³	He, GC/MS, Gepulste Splitinjektion ⁴	H ₂ , Hydrolnert, GC/MS
2-Methylnaphthalin	0,4	0,7	0,7	0,7
2-Methylphenol	0,7	0,7	1,0	0,6
4-Methylphenol	0,6	1,0	1,1	0,3
Naphthalin	0,7	1,1	1,0	1,0
2-Nitroanilin	0,01	0,4	0,3	0,2
3-Nitroanilin	0,01	0,3	0,3	0,2
4-Nitroanilin	0,01	0,3	0,3	0,2
Nitrobenzol	0,2	0,3	0,3	0,2
2-Nitrophenol	0,1	0,2	0,2	0,1
4-Nitrophenol	0,01	0,2	--	0,1
N-Nitroso-di-n-propylamin	0,5	0,4	0,7	0,4
N-Nitrosodiphenylamin	0,01	2,1	0,6	0,9
2,2'-Oxybis-(1-chlorpropan)	0,01	0,5	1,1	0,5
Pentachlorphenol	0,05	0,2	--	0,1
Phenanthren	0,7	1,2	1,1	1,1
Phenol	0,8	0,9	1,4	0,7
Pyren	0,6	1,3	1,3	1,2
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,01	0,4	--	0,3
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,01	0,4	0,3	0,2
2,4,5-Trichlorphenol	0,2	0,3	0,4	0,3
2,4,6-Trichlorphenol	0,2	0,3	0,4	0,2

Kalibrierungsergebnisse

Es wurde eine Mehrpunktkalibrierung mit maximal 13 Konzentrationsniveaus durchgeführt und der relative RF für jede Verbindung und jedes Kalibrierungsniveau bestimmt. Zur Erstellung einer Kalibrierungskurve für jede Verbindung wurden der Mittelwert des RF sowie die relative Standardabweichung (RSD) berechnet. Die prozentuale relative Standardabweichung des RF-Mittelwerts muss < 20 % betragen (bevorzugtes Kriterium für das Bestehen). Wenn dieser Wert mit mindestens sechs Kalibrierungsniveaus nicht erreichbar ist, ist ein R²-Wert > 0,990 für eine lineare Kurvenanpassung erforderlich, oder es kann eine quadratische Anpassung verwendet werden. Die Genauigkeit für den niedrigsten Datenpunkt muss innerhalb von 30 % der geschätzten Konzentration liegen, mit mindestens sechs Punkten für die Kurvenanpassung. Die Ergebnisse für die erste Kalibrierung mit H₂ als Trägergas und der Hydrolnert-Ionenquelle sind in Tabelle 6 dargestellt.

Von 119 Verbindungen erforderten 14 eine lineare Anpassung und 1 eine quadratische Anpassung. Tabelle 6 enthält eine Zusammenfassung der Kalibrierungsergebnisse für die 119 Ziel- und Ersatzsubstanzen mit Angabe der prozentualen relativen Standardabweichung des RF-Mittelwerts und des niedrigsten und höchsten Konzentrationsniveaus, wenn die Werte vom vollen Kalibrierungsbereich (0,1 bis 100 µg/ml) abweichen. Über 87 % der Verbindungen erfüllen das Kalibrierungskriterium einer prozentualen relativen Standardabweichung des RF-Mittelwerts von unter 20 %. Es ist absehbar, dass es zu einer Zunahme der Anzahl von Verbindungen kommen wird, die eine lineare Anpassung erfordern, da H₂ reaktiver als He ist und der Einfluss auf eine niedrigere Temperatur eingestellt ist, um die Bildung von Salzsäure bei höheren Temperaturen und Wasser im Einlass zu vermeiden. Die Verwendung eines Multimode-Einlasses kann zu einer Verbesserung der Ergebnisse für schwere Phthalate und PAK führen.

Über Empfindlichkeitsverluste mit H₂-Trägergas und bestehenden Massenspektrometersystemen wurde bereits ausführlich berichtet. Aus diesem Grund lag besonderes Augenmerk auf dem Kalibrierungsbereich, und es wurde bestätigt, dass bei den meisten Verbindungen der gleiche Kalibrierungsbereich wie bei früheren Analysen mit He erreicht werden konnte. Was den Aspekt der Empfindlichkeit anbelangt, waren 96 Verbindungen in einer vorherigen Anwendung der EPA-Methode 8270 mit He-Trägergas auf einem GC/MS-System analysiert worden.³ Werden die gleichen Verbindungen mit der Hydrolnert-Ionenquelle und H₂ als Trägergas (ebenfalls per GC/MS) analysiert, ergaben 15 Verbindungen einen kleineren Kalibrierungsbereich; dieser war bei sechs Verbindungen nur um ein Konzentrationsniveau niedriger (beginnend bei 200 ng/ml statt bei 100 ng/ml), während der Kalibrierungsbereich bei vier Verbindungen bei 500 ng/ml begann. Für Benzoesäure weist die Hydrolnert-Ionenquelle mit H₂ als Trägergas den gleichen Kalibrierungsbereich (0,8 bis 100 µg/ml) auf wie bei Verwendung von He als Trägergas auf einem GC/MS-System. Bei 2,4-Dinitrophenol waren die Kalibrierungskriterien mit H₂ und der Hydrolnert-Ionenquelle erfüllt, mit einem durchschnittlichen RF für den Bereich von 0,5 bis 100 µg/ml, während bei den mit Helium erfassten Daten für denselben Kalibrierungsbereich eine lineare Anpassung erforderlich war. Auch der Kalibrierungsbereich für Pentachlorphenol stimmte beim Vergleich der Ergebnisse bei Verwendung von He und H₂ überein (0,5 bis 100 µg/ml), aber die H₂-Daten erforderten eine lineare Anpassung. Positiv war, dass für einige Verbindungen bei Verwendung von H₂ und der Hydrolnert-Ionenquelle größere Kalibrierungsbereiche erhalten wurden, zum Beispiel für 4-Nitrophenol und 2-Methyl-4,6-dinitrophenol, jeweils mit einem zusätzlichen Kalibrierungsniveau von 100 bzw. 200 ng/ml. Außerdem erforderten diese beiden Verbindungen keine lineare Kurvenanpassung, sondern erfüllten die Kalibrierungskriterien mit einer prozentualen relativen Standardabweichung des RF-Mittelwerts von 18,7 % für 4-Nitrophenol und 19,7 % für 2-Methyl-4,6-dinitrophenol. Insgesamt waren die Kalibrierungsbereiche für 24 von 119 Verbindungen im Vergleich zum Standardbereich (0,1 bis 100 µg/ml) kleiner. Bei Verwendung von H₂ als Trägergas mit der Hydrolnert-Ionenquelle wird der Empfindlichkeitsbereich bei mehr als 84 % der zuvor getesteten 96 halbflüchtigen organischen Substanzen beibehalten.

Tabelle 6. Ergebnisse der initialen Kalibrierung für 119 Ziel- und Ersatzsubstanzen bei Verwendung von H₂ als Trägergas und der Agilent Hydrolnert-Ionenquelle für die EPA-Methode 8270.

Bezeichnung	Retentionszeit (min)	RF Mittelwert	Relative Standardabweichung des RF Mittelwerts	Kurvenanpassung R ²	Kurvenanpassung	Niedriger Standard (µg/ml)	Hoher Standard (µg/ml)
						Standardbereich: 0,1 bis 100 µg/ml	
N-Nitrosodimethylamin	1,339	0,273	7,41				
Pyridin	1,372	0,459	15,39			0,5	
2-Picolin	1,705	0,561	5,89				
N-Nitroso-N-methylethylamin	1,741	0,232	7,23				
Methylmethansulfonat	1,890	0,256	15,04				
2-Fluorphenol	1,983	0,568	5,20				
N-Nitroso-N-diethylamin	2,120	0,258	7,13				
Ethylmethansulfonat	2,286	0,374	13,02				
Phenol-d ₆	2,532	0,667	4,93				
Phenol	2,541	0,664	6,32				
Anilin	2,583	0,968	7,50				
Bis(2-chlorethyl)ether	2,617	0,616	10,72				
2-Chlorphenol	2,665	0,661	8,50				
1,3-Dichlorbenzol	2,774	0,773	6,96				
1,4-Dichlorbenzol	2,825	0,804	7,53				
Benzylalkohol	2,892	0,442	12,90				
1,2-Dichlorbenzol	2,931	0,756	7,53				
2-Methylphenol (o-Cresol)	2,965	0,559	9,73				
Bis(2-chlor-1-methylethyl)ether	2,998	0,545	11,21				
1-Nitrosopyrrolidin	3,068	0,260	6,02				
p-Cresol	3,074	0,333	7,00				
N-Nitrosodi-n-propylamin	3,089	0,370	12,94				
Acetophenon	3,092	0,445	6,48				
4-Nitrosomorpholin	3,095	0,107	8,43				
o-Toluidin	3,116	0,487	8,39				
Hexachlorethan	3,180	0,112	8,62				
Nitrobenzol-d ₅	3,201	0,097	10,05				
Nitrobenzol	3,216	0,197	6,59				
Nitrosopiperidin	3,325	0,132	8,87				
Isophoron	3,395	0,433	7,86				
2-Nitrophenol	3,455	0,112	11,43				
2,4-Dimethylphenol	3,480	0,295	6,34				
Benzoessäure	3,519	0,117		0,9946	Linear	0,8	
Bis(2-chlorethoxy)methan	3,558	0,345	8,69				
2,4-Dichlorphenol	3,637	0,243	13,22				
1,2,4-Trichlorbenzol	3,710	0,356	10,34				
Naphthalin	3,773	0,978	8,27				
a,a-Dimethylphenethylamin	3,782	0,360		0,9976	Linear	0,2	
4-Chloranilin	3,807	0,401	8,01				
2,6-Dichlorphenol	3,816	0,232	16,62				
Hexachlorbutadien	3,873	0,177	19,36				

Bezeichnung	Retentionszeit (min)	RF Mittelwert	Relative Standardabweichung des RF Mittelwerts	Kurvenanpassung R ²	Kurvenanpassung	Niedriger Standard (µg/ml)	Hoher Standard (µg/ml)
						Standardbereich: 0,1 bis 100 µg/ml	
N-Nitrosobutylamin	4,079	0,172	9,34			0,2	
4-Chlor-3-methylphenol	4,185	0,204	10,56				
2-Methylnaphthalin	4,321	0,656	6,20				
Hexachlorcyclopentadien	4,455	0,136		0,9928	Linear		
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	4,458	0,308	19,22				
2,4,6-Trichlorphenol	4,545	0,241	13,05				
2,4,5-Trichlorphenol	4,570	0,288	13,13				
2-Fluorbiphenyl	4,618	0,613	9,30				
1-Chlornaphthalin	4,715	1,018	9,32				
2-Chlornaphthalin	4,733	1,003	9,15				
2-Nitroanilin	4,791	0,226	14,72				
Dimethylphthalat	4,948	1,005	10,34				
2,6-Dinitrotoluol	4,994	0,153	17,84			0,2	
Acenaphthylen	5,051	1,362	9,04				
m-Nitroanilin	5,124	0,178	10,30				
Acenaphthen	5,196	1,083	9,75				
2,4-Dinitrophenol	5,212	0,074	15,34		Linear	0,5	
4-Nitrophenol	5,260	0,143	18,74				
Pentachlorbenzol	5,305	0,428	14,62				
2,4-Dinitrotoluol	5,321	0,200	16,37				75
Dibenzofuran	5,339	1,486	9,57				
1-Naphthylamin	5,396	0,655	19,57				
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	5,436	0,177		0,9912	Linear	0,5	
2-Naphthylamin	5,463	0,908	8,77				
Diethylphthalat	5,536	0,978	12,37			0,2	
Thionazin	5,599	0,142	16,65				
Fluoren	5,620	1,242	9,88				
5-Nitro-o-toluidin	5,623	0,209	19,75				
4-Chlorphenylphenylether	5,623	0,530	15,50				
4-Nitroanilin	5,626	0,206		0,9943	Linear	0,2	
2-Methyl, 4,6-dinitrophenol	5,654	0,098	19,68			0,2	
Diphenylamin	5,717	0,943	9,95				
Azobenzol	5,754	0,397	5,84				
2,4,6-Tribromphenol	5,814	0,083	19,91				
Sulfotep	5,863	0,082		0,9976	Quadratisch	0,2	
Diallat I	5,963	0,144	7,38				
Phorat	5,969	0,210	11,43				
Phenacetin	5,972	0,224	12,11				
4-Bromphenylphenylether	6,026	0,197	8,23				
Diallat II	6,038	0,050	10,31				
Hexachlorbenzol	6,072	0,245	16,95				
Dimethoat	6,099	0,141	16,58				
4-Aminobiphenyl	6,235	0,611	10,94				

Bezeichnung	Retentionszeit (min)	RF Mittelwert	Relative Standardabweichung des RF Mittelwerts	Kurvenanpassung R ²	Kurvenanpassung	Niedriger Standard (µg/ml)	Hoher Standard (µg/ml)
						Standardbereich: 0,1 bis 100 µg/ml	
Pentachlorphenol	6,235	0,101		0,9911	Linear	0,5	
Pentachlornitrobenzol	6,247	0,054	19,27			0,5	
Propylamid	6,293	0,204	14,45				
Dinoseb	6,390	0,089	19,44				
Disulfoton	6,402	0,317		0,9966	Linear	0,5	
Phenanthren	6,411	1,091	14,31				
Anthracen	6,453	1,009	11,90				
Parathion-Methyl	6,708	0,124	10,22				
Dibutylphthalat	6,889	0,840	16,44				
Parathion	7,032	0,089	12,62				
4-Nitrochinolin-1-oxid	7,044	0,064	19,82				
Fluoranthren	7,395	1,188	8,54				
Benzidin	7,504	0,544	9,47				
Pyren	7,580	1,207	8,59				
Aramite	7,710	0,044	18,03			0,2	
<i>p</i> -Terphenyl-d ₁₄	7,716	0,422	14,16				
Aramite II	7,770	0,044	12,41			0,2	
<i>p</i> -(Dimethylamino)azobenzol	7,834	0,195		0,9919	Linear	0,5	
Chlorbenzilat	7,876	0,294	10,53				
3,3'-Dimethylbenzidin	8,107	0,466	17,39				
Benzylbutylphthalat	8,128	0,343		0,9926	Linear	0,5	
3,3'-Dichlorbenzidin	8,549	0,364		0,9939	Linear	0,5	
Benzo[<i>a</i>]anthracen	8,570	1,443		0,9985	Linear	0,2	
Chrysen	8,600	1,047	11,58				
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	8,612	0,502	17,43				
Di- <i>n</i> -octylphthalat	9,118	0,832	16,61				
7,12-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracen	9,397	0,376		0,9947	Linear	0,8	
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	9,400	1,198	17,62				
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	9,421	1,170	16,60				
Benzo[<i>a</i>]pyren	9,657	0,874	17,50				
3-Methylcholanthren	9,954	0,328		0,9905	Linear	0,8	
Dibenzo[<i>a,j</i>]acridin	10,523	0,594		0,9908	Linear	0,8	
Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyren	10,720	1,210	19,76				
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	10,738	1,016	19,11				
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	11,020	1,024	17,29				

Als weiteres Beispiel für die Beibehaltung des vollständigen Kalibrierungsbereichs wurde, wie Abb. 5 zeigt, der lineare Bereich für Nitrobenzol in He-Trägergas (Abb. 5A) und in H₂-Trägergas mit der HydroInert-Ionenquelle (Abb. 5B) verglichen. Die prozentualen relativen Standardabweichungen des RF-Mittelwerts der Ergebnisse mit He als Trägergas und mit H₂ als Trägergas und der HydroInert-Ionenquelle sind mit 6,33 % für He und 6,59 % für H₂ bemerkenswert ähnlich. Anhand der Qualifizierungen und des Roh-Spektrums für Nitrobenzol in diesem Datensatz lässt sich die Übereinstimmung der Massenspektren und der Ionenfragmentverhältnisse bei Verwendung der HydroInert-Ionenquelle mit H₂ als Trägergas verifizieren. Abb. 6 zeigt (A) das EIC mit dem Nitrobenzol-Basispeak, (B) eine überlagerte Darstellung des EIC mit dem Basispeak mit den

EIC von Qualifizierungen und (C) das Roh-Massenspektrum bei Kalibrierungsniveau 8 (10 µg/ml). In Abb. 6B sind die EIC der Qualifizierungen so skaliert, dass sie in der Höhe übereinstimmen. Oben rechts in der Abbildung sind die Verhältnisse zwischen dem Qualifizierung und dem Basispeak und die Genauigkeit des Verhältnisses zu den Referenzverhältnissen der quantitativen Methode angegeben. Das Referenzverhältnis von 93 zu 77 *m/z* bei dieser quantitativen Methode beträgt 31. In Abb. 6B beträgt das 93/77-Verhältnis 35,1 und liegt damit innerhalb von 20 % des erwarteten Verhältnisses, und eine signifikante Umwandlung von Nitrobenzol zu Anilin wurde nicht festgestellt. Der Erhalt von Nitrobenzol und die Vermeidung einer Hydrogenierung ist auch im Roh-Spektrum in Abb. 6C zu sehen, in dem 93 *m/z* nicht höher als 123 und als 77 *m/z* ist.

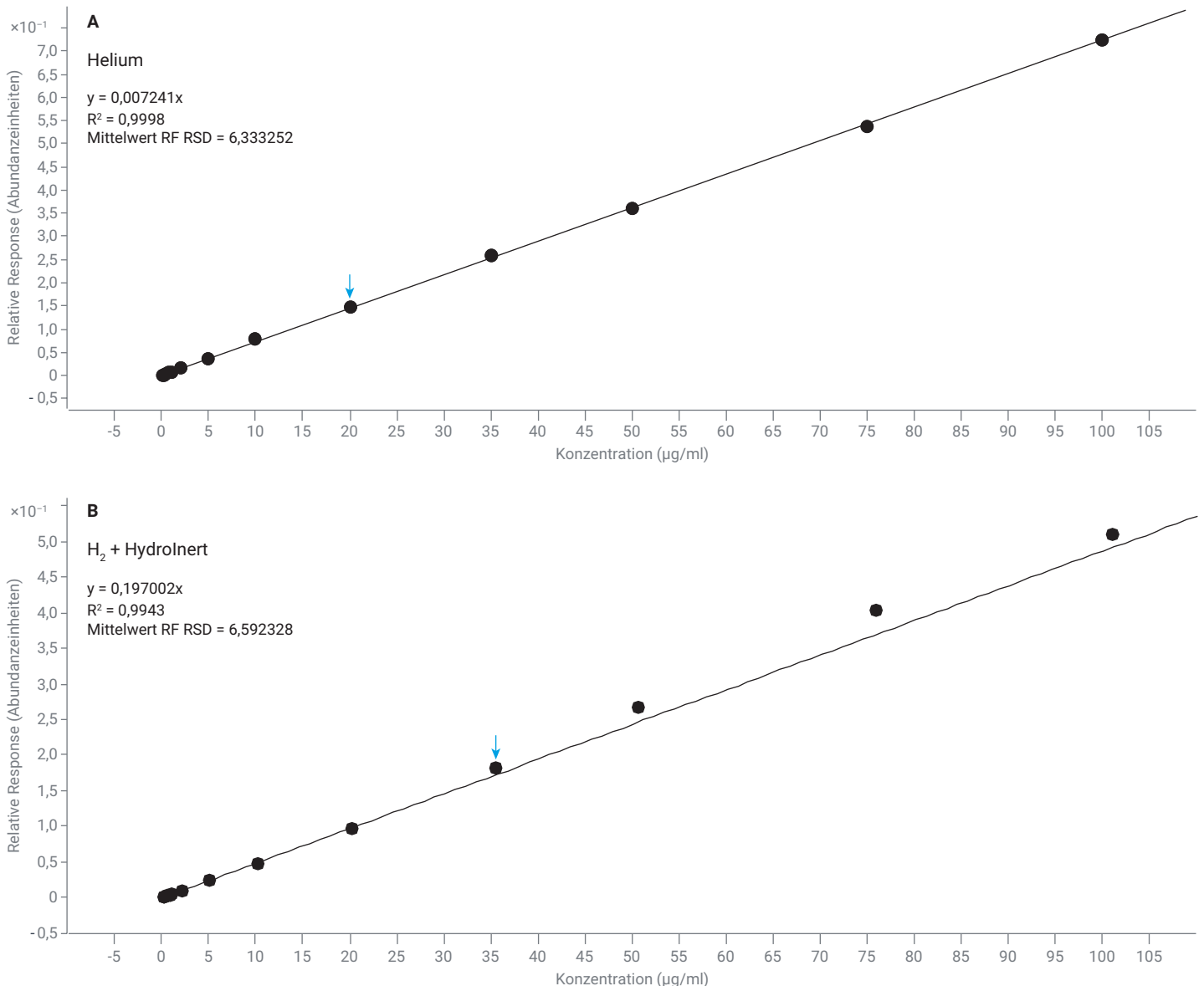


Abb. 5. Linearer Bereich von Nitrobenzol (0,1 bis 100 µg/µl) auf einem GC/MS-System in (A) He- und in (B) H₂-Trägergas mit der Agilent HydroInert-Ionenquelle.

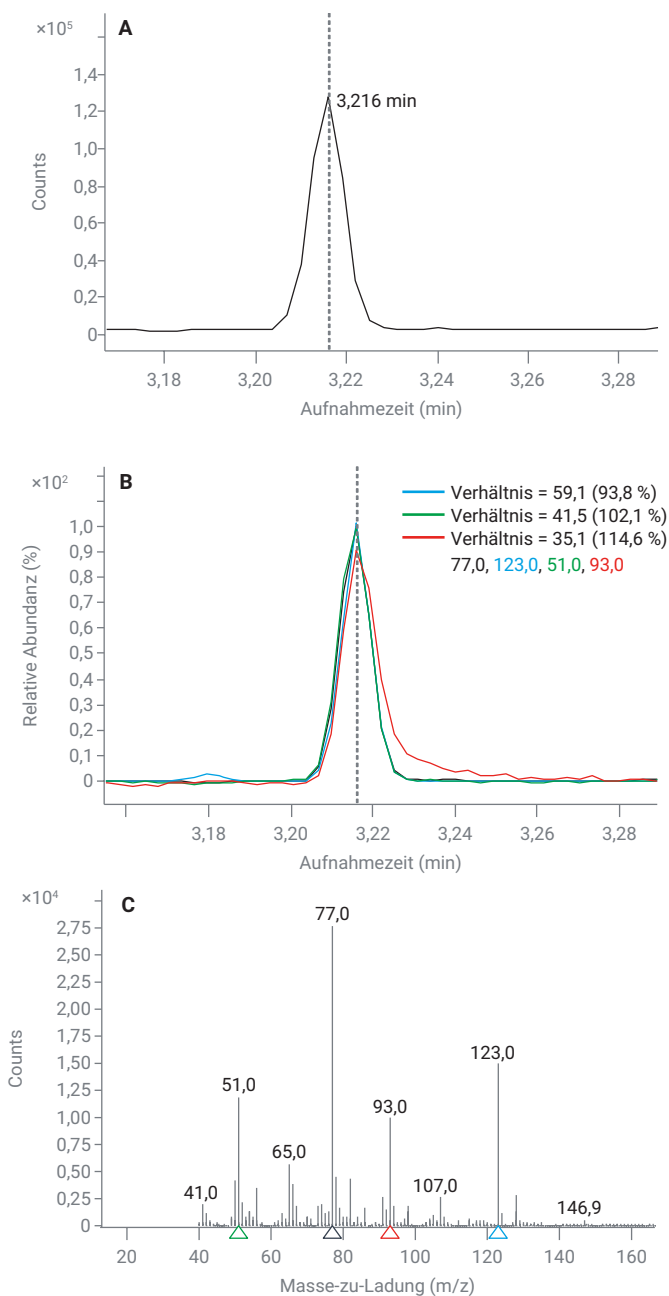


Abb. 6. Daten zu Nitrobenzol als Verbindung für den 10-µg/ml-Standard; (A) extrahiertes Ionenchromatogramm (EIC 77 m/z) des Basispeaks; (B) überlagerte Darstellung des Basispeaks (77 m/z) und der EIC der drei besten Qualifizierungen (123, 51, 93 m/z); (C) Roh-Massenspektrum für den Nitrobenzol-Peak bei 3,216 Minuten.

Reproduzierbarkeit in einer Bodenprobenmatrix

Die umfangreiche Mischung von Verbindungen aus der EPA-Methode 8270 wurde auch auf eine Konzentration von 15 µg/ml verdünnt und als Standard zur Verifizierung der Kalibrierung verwendet, da 15 µg/ml kein Kalibrierungspunkt war. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit von GC/MS-Analysen mit der Hydrolert-Ionenquelle und H₂ als Trägergas wurde eine Sandwichinjektion des Standards mit 1 µl einer Matrixlösung von zusammengesetzten Bodenproben als Simulation einer angereicherten Matrixprobe durchgeführt. Diese Injektion wurde neunmal wiederholt. Tabelle 7 enthält die folgenden Daten für jede Verbindung: den berechneten Konzentrationsmittelwert der neun Wiederholungen des 15 µg/ml-Standards zur Verifizierung der Kalibrierung in Bodenprobenmatrix sowie die prozentuale relative Standardabweichung der neun Wiederholungsinjektionen in Bodenprobenmatrix. Betrachtet man die berechneten Konzentrationsmittelwerte der 15-µg/ml-Probe in der Matrix, gibt es lediglich zwei Verbindungen außerhalb des Bereichs von $\pm 20\%$ für die Verifizierung der Kalibrierung, beide mit niedrigeren Konzentrationen: 5-Nitro-o-toluidin und Dibutylphthalat. Die beiden Verbindungen liegen innerhalb von 25% des Spikewerts von 15 µg/ml, und die Matrix kann eine geringfügige Signalunterdrückung verursachen. Die prozentualen relativen Standardabweichungen der Wiederholungsinjektionen in Bodenprobenmatrix liegen alle unter 7%, was bedeutet, dass die Methode belastbar ist und konsistente Ergebnisse liefert.

Tabelle 7. Konzentrationsmittelwert (neun Wiederholungsinjektionen) des Kalibrierungsverifizierungsstandards mit 15 µg/ml in einer Bodenprobenmatrix und prozentuale relative Standardabweichung der neun Wiederholungsinjektionen.

Bezeichnung	Berechneter Konzentrationsmittelwert in der Matrix mit 15 µg/ml Zusatz	Prozentuale relative Standardabweichung von neun Wiederholungen
N-Nitrosodimethylamin	15,6	2,21%
Pyridin	17,6	3,16%
2-Picolin	14,9	1,35%
N-Nitroso-N-methylethylamin	15,8	1,26%
Methylmethansulfonat	15,0	2,05%
2-Fluorphenol	15,9	1,82%
N-Nitroso-N-diethylamin	15,6	2,53%
Ethylmethansulfonat	15,0	2,14%
Phenol-d ₅	15,6	1,91%
Phenol	15,1	1,00%
Anilin	15,7	1,62%
Bis(2-chlorethyl)ether	15,0	1,49%
2-Chlorphenol	15,1	1,54%
1,3-Dichlorbenzol	15,0	1,11%
1,4-Dichlorbenzol	14,4	1,31%
Benzylalkohol	15,2	2,39%
1,2-Dichlorbenzol	15,3	1,86%
2-Methylphenol (o-Cresol)	15,6	1,43%
Bis(2-chlor-1-methylethyl)ether	14,4	1,91%
1-Nitrosopyrrolidin	14,9	2,73%

Bezeichnung	Berechneter Konzentrationsmittelwert in der Matrix mit 15 µg/ml Zusatz	Prozentuale relative Standardabweichung von neun Wiederholungen
p-Cresol	14,2	1,08%
N-Nitrosodi-n-propylamin	14,6	2,71%
Acetophenon	14,7	2,35%
4-Nitrosomorpholin	14,4	2,40%
o-Toluidin	14,4	1,26%
Hexachlorethan	15,0	4,80%
Nitrobenzol-d ₅	15,0	1,53%
Nitrobenzol	14,8	1,87%
Nitrosopiperidin	14,5	2,32%
Isophoron	14,7	2,52%
2-Nitrophenol	15,4	3,43%
2,4-Dimethylphenol	14,3	1,79%
Benzoesäure	14,3	6,81%
Bis(2-chlorethoxy)methan	14,8	1,73%
2,4-Dichlorphenol	14,9	1,64%
1,2,4-Trichlorbenzol	15,0	1,31%
Naphthalin	14,4	1,50%
a,a-Dimethylphenethylamin	14,0	2,25%
4-Chloranilin	15,5	1,80%
2,6-Dichlorphenol	17,9	1,34%
Hexachlorbutadien	13,5	3,66%
N-Nitrosobutylamin	14,2	2,45%
4-Chlor-3-methylphenol	15,1	2,29%
2-Methylnaphthalin	14,7	1,59%
Hexachlorcyclopentadien	12,6	3,44%
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	14,9	2,77%
2,4,6-Trichlorphenol	15,3	1,92%
2,4,5-Trichlorphenol	15,3	1,91%
2-Fluorbiphenyl	15,5	1,47%
1-Chlornaphthalin	14,9	1,65%
2-Chlornaphthalin	15,3	1,64%
2-Nitroanilin	15,4	1,75%
Dimethylphthalat	15,8	1,42%
2,6-Dinitrotoluol	13,1	3,81%
Acenaphthylen	15,0	1,03%
m-Nitroanilin	12,4	2,93%
Acenaphthen	14,5	1,52%
2,4-Dinitrophenol	12,3	5,97%
4-Nitrophenol	12,8	2,57%
Pentachlorbenzol	16,2	1,84%
2,4-Dinitrotoluol	15,6	2,45%
Dibenzofuran	14,9	1,23%
1-Naphthylamin	14,1	1,28%
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	12,7	3,86%
2-Naphthylamin	14,7	1,26%
Diethylphthalat	14,4	2,21%
Thionazin	14,0	2,99%
Fluoren	14,2	1,72%
4-Chlorphenylphenylether	14,4	2,41%
5-Nitro-o-toluidin	11,4	4,16%

Bezeichnung	Berechneter Konzentrationsmittelwert in der Matrix mit 15 µg/ml Zusatz	Prozentuale relative Standardabweichung von neun Wiederholungen
4-Nitroanilin	14,9	3,37%
2-Methyl, 4,6-dinitrophenol	13,6	2,93%
Diphenylamin	15,2	0,66%
Azobenzol	14,8	2,76%
2,4,6-Tribromphenol	15,5	3,74%
Sulfotep	13,1	4,28%
Diallat I	15,6	3,38%
Phorat	14,9	2,14%
Phenacetin	16,1	2,66%
4-Bromphenylphenylether	14,8	2,08%
Diallat II	14,9	3,70%
Hexachlorbenzol	16,9	2,73%
Dimethoat	12,7	2,42%
Pentachlorphenol	13,4	4,84%
4-Aminobiphenyl	16,0	2,40%
Pentachlornitrobenzol	16,7	6,40%
Propyzamid	15,2	2,86%
Dinoseb	13,0	3,24%
Disulfoton	14,2	4,39%
Phenanthren	14,5	0,88%
Anthracen	15,0	2,01%
Parathion-Methyl	15,5	3,70%
Dibutylphthalat	11,5	3,70%
Parathion	15,7	2,21%
4-Nitrochinolin-1-oxid	16,9	2,04%
Fluoranthren	15,0	0,95%
Benzidin	14,0	2,76%
Aramite	13,9	3,71%
Aramite II	13,3	3,59%
Pyren	14,8	1,62%
p-Terphenyl-d ₁₄	15,3	1,98%
p-(Dimethylamino)azobenzol	14,0	2,05%
Chlorbenzilat	14,9	1,92%
3,3'-Dimethylbenzidin	14,6	2,11%
Benzylbutylphthalat	13,8	2,51%
3,3'-Dichlorbenzidin	15,8	1,90%
Benzo[a]anthracen	13,7	0,98%
Chrysen	14,5	1,31%
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	15,2	1,89%
Di-n-octylphthalat	14,3	1,30%
7,12-Dimethylbenz[a]anthracen	12,2	1,40%
Benzo[b]fluoranthren	14,7	1,50%
Benzo[k]fluoranthren	15,4	2,94%
Benzo[a]pyren	15,4	2,07%
3-Methylcholanthren	14,6	2,77%
Dibenzo[a,j]acridin	13,0	1,58%
Indeno[1,2,3-cd]pyren	15,8	1,44%
Dibenz[a,h]anthracen	15,5	2,18%
Benzo[g,h,i]perylen	15,5	1,56%

Fazit

Für das Agilent 5977B Inert Plus GC/MSD-System wurde eine Methode zur Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen unter Verwendung von H₂-Trägergas und der Agilent HydroInert-Ionenquelle entwickelt, mit der eine Hydrogenierung und Dechlorierung von Zielanalyten verhindert werden. In Bezug auf die GC/MS-Tuningmischung, die DFTPP-Tuningkriterien und die initiale Kalibrierung über den normalen Arbeitsbereich von 0,1 bis 100 µg/ml in einem einzigen 12-minütigen Lauf wurden die Kriterien aus der EPA-Methode 8270D/E erfüllt, wobei weniger als 15 der 119 getesteten Verbindungen eine lineare Kurvenanpassung erforderten. Die Beibehaltung der Charakteristik des Massenspektrums ist ein Durchbruch für die Verwendung von H₂ als Trägergas mit GC/MS-Systemen, insbesondere für die Umweltanalytik, zum Beispiel mit der EPA-Methode 8270.

Literatur

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D, *United States Environmental Protection Agency*, Version 4, Februar **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E, *United States Environmental Protection Agency*, Version 4, Juni **2018**.
3. Smith Henry, A. Analysis of Semivolatile Organic Compounds with Agilent Sintered Frit Liner by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5994–0953EN, **2019**.
4. Ciotti, R. EPA 8270E with Pulsed Split Injection and Retention Time Locking on an 8890GC with a 5977 Series MSD, *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5994–1500EN, **2020**.

www.agilent.com

DEE83360322

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Gedruckt in den USA, 23. Juni 2022
5994-4890DEE