

# Analyse von Trinkwasser mit dem Agilent 8860 GC und dem 7697A Headspace-Probengeber

## Autoren

Ian Eisele  
Agilent Technologies, Inc.  
Wilmington, DE, USA

Youjuan Zhang  
Agilent Technologies  
(Shanghai) Co. Ltd.  
Shanghai, VR China

## Zusammenfassung

Die Flexibilität des Agilent 8860 GC wird anhand einer Analyse demonstriert, die mehrere Arten der Detektion und der Probenzuführung erfordert. Flüchtige halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe in Wasser werden mit einem Headspace-Probengeber zugeführt und mit einem FID und einem ECD detektiert, während phosphororganische Pestizide durch einen flammenphotometrischen Detektor (FPD) detektiert werden. Ein einzelner 8860 GC kann so konfiguriert werden, dass sich beide Analysen damit durchführen lassen.

## Einführung

Flüchtige halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe können auf verschiedene Weise ins Grundwasser gelangen. Benzol kann beispielsweise aus Erdölproduktions- und -lagerungsstätten ins Grundwasser austreten. Die Headspace-Probenvorbereitungstechnik ist gut geeignet für den Nachweis solcher Verunreinigungen in Wasser, da sie nur wenig Probenvorbereitung erfordert.

Phosphororganische Pestizide sind aufgrund ihrer hohen Wirksamkeit und ihrer kurzen Verweilzeit die am häufigsten verwendeten Pestizide. Allerdings findet die Verschmutzung von Wasser durch phosphororganische Pestizide immer mehr Aufmerksamkeit. Der Nachweis von phosphororganischen Pestiziden ist ein wichtiger Bestandteil der Wasserqualitätsuntersuchung. Aufgrund ihrer hohen Effizienz, Genauigkeit und Empfindlichkeit wird die GC-Analytik häufig bei der Analyse von phosphororganischen Pestizidrückständen eingesetzt.

## Experimentelles

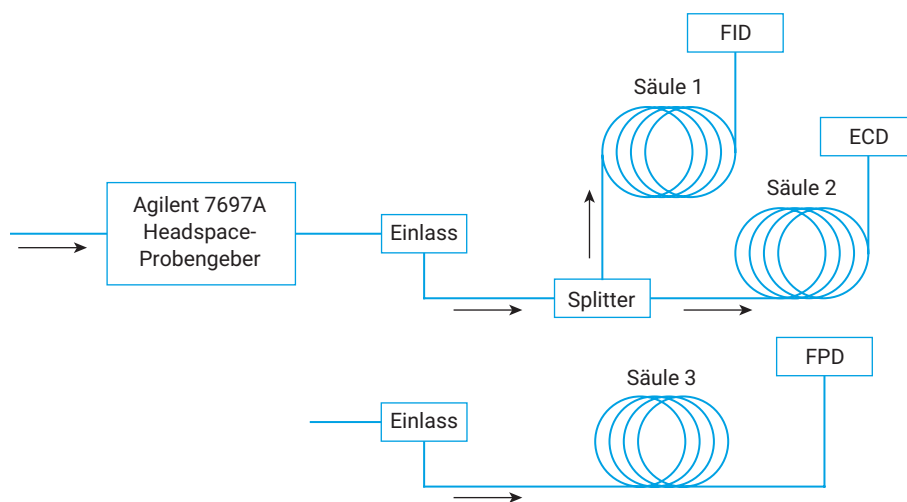
### Geräte

Die Analyse flüchtiger halogenierter und aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde unter Verwendung eines Agilent 7697A Headspace-Probengebers durchgeführt, was die direkte Analyse von Wasserproben erlaubte (Abbildung 1). Die Headspace-Übertragungsleitung war in einen Split/Splitless-Einlass am Agilent 8860 GC installiert. Die Probe wurde mit einem nicht gespülten Kapillarflusstechnologie-(CFT-)Splitter zwischen zwei Säulen aufgeteilt. Säule 1, eine Agilent J&W DB-624 Ultra Inert-Säule, war zum Nachweis von aromatischen Kohlenwasserstoffen an einen Flammenionisationsdetektor (FID) angeschlossen. Säule 2, eine Agilent HP-5ms Ultra Inert-Säule, war zum Nachweis halogenerter Kohlenwasserstoffe mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) verbunden. In Tabelle 1 sind die Gerätebedingungen zusammengefasst.

Die Analyse der phosphororganischen Pestizide wurde auf einem 8860 GC durchgeführt, das mit einer Agilent J&W DB-1701-Säule und einem flammenphotometrischen Detektor (FPD) ausgerüstet war. Die Probenzuführung erfolgte durch einen Agilent 7693A automatischen Flüssigprobengeber für 50 Probenflaschen mit einer 5- $\mu$ l-Spritze und einem Split/Splitless-Einspritzblock. In Tabelle 2 sind die Gerätebedingungen aufgeführt.

### Chemikalien und Standards

Standards für drei halogenierte und fünf aromatische Kohlenwasserstoffe wurden aus Aliquoten der reinen Substanzen (> 99,99 % Reinheit, Sigma-Aldrich) in 99,9 % Methanol hergestellt. Es wurden sechs Kalibrierungsstufen durch Hinzufügen von Standardstammlösung zu 5 ml Wasser in Headspace-Probenflaschen erhalten. Die Endkonzentrationen betragen etwa 250, 1000, 1500, 2000, 5000 und 10 000  $\mu$ g/l für die aromatischen Kohlenwasserstoffe und 20, 50, 100, 200, 500 und 1000  $\mu$ g/l für die halogenierten Kohlenwasserstoffe.



**Abbildung 1:** Konfigurationsschaltplan für den Agilent 8860 GC mit einem Agilent 7697A Headspace-Probengeber.

**Tabelle 1:** Methodenparameter für flüchtige halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Headspace	
Ofen	70 °C
Schleife	70 °C
Übertragungsleitung	100 °C
Äquilibrierung der Probenflasche	40,00 Minuten
Injektionsdauer	0,50 Minuten
Schütteln der Probenflaschen	Stufe 1
Probenflaschen-Füllmodus	Standard
Probenflaschen-Fülldruck	15 psi
Schleifen-Füllmodus	Standard
Einlass (SSL)	
Modus	Split
Heizung	Ein, 250 °C
Druck	10 795 psi
Trägergas	Stickstoff
Splitverhältnis	50:1
Splitfluss	50 ml/min
Septumspülung	3 ml/min
Liner	Split, gerade, 2 mm ID, Ultra Inert (Best.-Nr. 5190-6168)
Säulen	
Säule 1	Agilent DB-624 UI (Best.-Nr. 122-1334UI)
Abmessungen	30 m × 250 µm, 1,40 µm
Säule 2	Agilent HP-5ms UI (Best.-Nr. 19091S-433UI)
Abmessungen	30 m × 250 µm, 0,25 µm
Fluss	1 ml/min, konstanter Fluss
Retention-Gap	0,2 m × 250 µm
CFT-Splitter	Zweiwege-T-Stück, Best.-Nr. G3184-60065
Ofen	
Anfangs-temperatur	40 °C, Halten für 2 Minuten
	Anstieg (°C/min) Wert (°C) Haltezeit (min) 6 120 4
Säule 1 Detektor (FID)	
Heizung	250 °C
Luft	400 ml/min
H <sub>2</sub>	30 ml/min
Makeup-Gas	N <sub>2</sub> bei 25 ml/min
Säule 2 Detektor (ECD)	
Heizung	300 °C
Makeup-Gas	N <sub>2</sub> bei 60 ml/min

**Tabelle 2:** Methodenparameter für phosphororganische

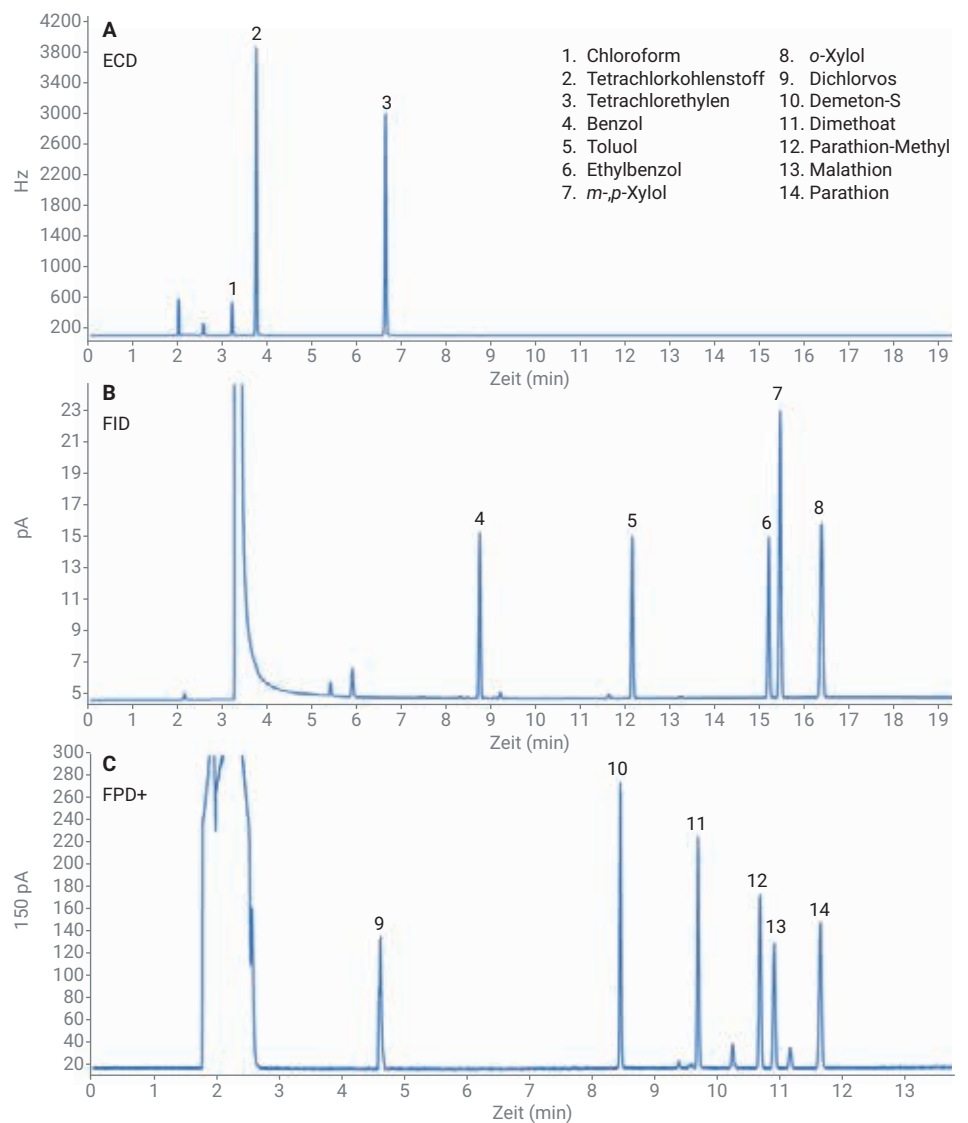
Einlass (SSL)			
Modus	Splitless		
Heizung	Ein, 230 °C		
Druck	13,5		
Trägergas	Stickstoff		
Purge-Zeit	0,75 Minuten		
Purge-Fluss	60 ml/min		
Septumspülung	Aus		
Liner	Splitless (Best.-Nr. 5190-2293)		
Injektionsvolumen	1 µl		
Säulen			
Säule 3	Agilent DB-1701 (Best.-Nr. 122-0732)		
Abmessungen	30 m × 250 µm, 0,25 µm		
Fluss	1 ml/min, konstanter Fluss		
Ofen			
Anfangs-temperatur	100 °C, Halten für 0 Minuten		
	Anstieg (°C/min)	Wert (°C)	Haltezeit (min)
	25	170	0
	15	210	1
	10	220	0
	15	240	5
Säule 1 Detektor (FPD+)			
Übertragungs-leitung	270 °C		
Emissionsblock	150 °C		
Luft	60 ml/min		
H <sub>2</sub>	60 ml/min		
Makeup-Gas	N <sub>2</sub> bei 60 ml/min		

Standards für sechs phosphororganische Pestizide wurden von Scientific Instrument Co. Ltd. (Shanghai, China) gekauft. Die Konzentration jeder Komponente betrug 100 µg/ml. Eine Stammlösung der sechs Verbindungen mit einer Endkonzentration von 1000 µg/l wurde in Methylenchlorid hergestellt. Von jeder Kalibrierungskonzentration wurden sechs Probenflaschen vorbereitet, indem Wasser mit verschiedenen Volumina der Stammlösung versetzt wurde, um die erforderlichen Konzentrationen zu erhalten. Die Kalibrierungsstandards wurden in Standardkonzentrationen von 20, 50, 100, 200, 500 und 1000 µg/l hergestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Flüchtige halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe

Die flüchtigen halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden in ihrem jeweiligen Kanal gut getrennt (Abbildung 2). In dieser Konfiguration wurde eine hervorragende Flächen- und Retentionszeit-Reproduzierbarkeit erreicht. Die prozentuale relative Standardabweichung (% RSD) für die Fläche betrug bei allen Verbindungen weniger als 2,46 %, die % RSD für die Retentionszeit betrug weniger als 0,017 % (Tabelle 3). Diese Werte wurden anhand von 10 mit den Verbindungen versetzten Wasserproben ermittelt. Die Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) der Kalibrierungen lagen für alle Komponenten über 0,9994.



**Abbildung 2:** Chromatogramme von flüchtigen halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, erstellt mit einem ECD (A) bzw. FID (B). (C) FPD+-Chromatogramm eines Standards der phosphororganischen Pestizide.

## Phosphororganische Pestizide

In Abbildung 2 ist das Beispiel eines Chromatogramms der sechs phosphororganischen Pestizide bei einer Konzentration von 100 µg/l dargestellt. Das 8860 GC-System ermöglichte eine gute Trennung und Peakform dieser Verbindungen, was auf einen hoch inerten Flussweg vom Einlass bis zum Detektor hinwies. Tabelle 4 zeigt, dass die Korrelationskoeffizienten für alle Verbindungen über 0,9995 lagen. Die Reproduzierbarkeit wurde anhand von sechs Injektionen der Standardmischung bei einer Konzentration von 100 µg/l getestet. Tabelle 4 illustriert die recht gute Retentionszeit- und Flächen-Reproduzierbarkeit. Die % RSD (relative Standardabweichung) der Retentionszeit lag bei allen Verbindungen unter 0,019 % und die % RSD der Fläche betrug deutlich weniger als 1,83 %.

## Schlussfolgerung

Die Flexibilität des Agilent 8860 GC ermöglicht eine Konfiguration, die mehrere Probenerfassungstechniken und drei verschiedene Detektoren in einem einzigen System umfasst. Das System ergab hervorragende Ergebnisse für eine Reihe unterschiedlicher Analytklassen. Die Verwendung eines Agilent 7697A Headspace-Probengebers macht das System zu einem vielseitigen Werkzeug für die Analytik von Trinkwasser.

**Tabelle 3:** Reproduzierbarkeits- und Kalibrierungsergebnisse für die flüchtigen halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Verbindung	% RSD Fläche (n = 10)	% RSD Retentionszeit (n = 10)	R <sup>2</sup> Kalibrierung
Chloroform	1,54	0,017	0,9999
Tetrachlorkohlenstoff	2,46	0,014	0,9995
Tetrachlorethylen	2,15	0,010	0,9998
Benzol	1,85	0,008	0,9997
Toluol	1,88	0,006	0,9996
Ethylbenzol	1,79	0,008	0,9995
<i>m,p</i> -Xylol	1,75	0,007	0,9995
<i>o</i> -Xylol	1,46	0,009	0,9994

**Tabelle 4:** Reproduzierbarkeits- und Kalibrierungsergebnisse der phosphororganischen Pestizide.

Verbindung	% RSD Fläche (n = 6)	% RSD Retentionszeit (n = 6)	R <sup>2</sup> Kalibrierung
Dichlorvos	1,36	0,017	0,9999
Demeton-S	1,44	0,004	0,9998
Dimethoat	1,56	0,009	0,9997
Parathion-methyl	1,48	0,015	0,9996
Malathion	1,34	0,013	0,9999
Parathion	1,83	0,019	0,9996

## Literatur

1. Wang, C. X.; Zhang, J. Q.; Na, S.  
Analysis of Volatile Halogenated  
and Aromatic Hydrocarbons and  
Organophosphorus Pesticides in  
Water with a Versatile Agilent 7890B  
Gas Chromatography System and an  
Agilent 7697A Headspace Sampler,  
*Agilent Technologies Application  
Note*, Publikationsnummer  
5991-2787EN.
2. Bureau of Environmental Protection  
of the People's Republic of China,  
Water and Wastewater Monitoring  
Methods (Vierte Ausgabe).

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Gedruckt in den USA, 15. Oktober 2019  
5994-1239DEE