

Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen in Trinkwasser mit dem Agilent Intuvo GC und dem 5977 MSD mit erweitertem Kalibrierungsbereich

Vorteil durch Technologie:
Agilent Intuvo 9000 GC mit MSD



Autor

Matthew Giardina, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Einführung

Viele staatliche Aufsichtsbehörden weltweit haben inzwischen Richtlinien für die Überwachung von organischen Verunreinigungen in Trinkwasser erstellt. Dank ihrer Empfindlichkeit und Selektivität ist die Gaschromatographie in Verbindung mit der Massenspektrometrie (GC/MS) eine wichtige Technik zur Quantifizierung einer breiten Palette dieser Verunreinigungen.¹ In den USA gibt die Methode 525 der Environment Protection Agency (EPA) das Verfahren zur Extraktion und Analyse von mehr als 100 organischen Substanzen genau an, die viele Analytenklassen abdecken.^{2,3} Diese Analyten umfassen Organochlorpestizide, Stickstoff- und Phosphorpestizide, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, ausgewählte polychlorierte Biphenyle und andere halbflüchtige organische Substanzen. Außerdem kann die Methode für Mehrkomponentenanalyten wie beispielsweise Toxaphen, Aroclor und technisches Chlordan verwendet werden. Die Analyse dieser breiten Palette an Verbindungen kann aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten, Flüchtigkeiten und Stabilitäten der Analyten eine Herausforderung darstellen.

Die Versionen 525.2 und 525.3 der EPA-Methode geben Kalibrierungsbereiche von 0,1 bis 10 ng/µl bzw. 0,1 bis 5 ng/µl für die Full-Scan-Analyse vor. Die Behörden einiger US-Bundesstaaten haben mittlerweile die Meldegrenzen herabgesetzt. Dadurch müssen die Labors den Kalibrierungsbereich erweitern, sodass auch der Standard mit der geringen Konzentration von 0,02 ng/µl darin enthalten ist.⁴ Für einige Verbindungen kann es schwierig sein, eine Linearität von 0,02 bis 5 ng/µl zu erreichen und eine Kalibrierung über einen größeren Bereich wird in der Regel nicht ins Auge gefasst. Dies kann dazu führen, dass Wiederholungsanalysen von Proben mit Konzentrationsniveaus, die größer als der Kalibrierungsbereich sind, vorgenommen werden müssen, insbesondere, wenn das Gerät außer für die Analyse von Trinkwasserproben auch für andere Proben verwendet wird.

Diese Studie vergleicht den Effekt bei der Verwendung einer 9-mm-Drawout-Platte in der inerten Elektronenstoß-Ionisationsquelle mit den 3-mm- und 6-mm-Platten über einen Kalibrierungsbereich von 0,02 bis 15 ng/µl mit dem Agilent 5977 MSD und dem Agilent Intuvo 9000 GC. Die Ergebnisse zeigen, dass der lineare Bereich für alle untersuchten Verbindungen erweitert werden konnte, um mit ausreichender Empfindlichkeit den Nachweis der meisten Standards mit geringer Konzentration zu ermöglichen und damit die in der Methode angegebenen Anforderungen an die Kalibrierung zu erfüllen. Die 9-mm-Drawout-Platte lieferte einheitlichere Ergebnisse über den Kalibrierungsbereich betrachtet, insbesondere für Verbindungen, die aufgrund ihrer Neigung zu Adsorption an Oberflächen problematisch sein können.

Probenvorbereitung

Es wurden drei Mehrkomponenten-Standards mit jeweils 100 ng/µl von Ultra Scientific bezogen: halbflüchtige Substanzen (SVM-525), Organochlorpestizide (PPM-525E) und

Experimentelles

Geräte

Parameter	Wert
GC	Agilent Intuvo 9000 GC mit einfachem MS-Flussweg
MS	Agilent 5977 MSD mit inerter Elektronenstoß-Ionisationsquelle
Drawout-Platte	3, 6 und 9 mm (G2589-20100, G2589-20045 bzw. G3440-20022)
Säule	Agilent DB-UI 8270D, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (122-9732-INT)
Liner	Agilent Ultra Inert einseitig konischer Splitless-Liner mit Glaswolle (5190-2293)

Gerätebedingungen

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	1 µl
Einlass	Split/Splitless 280 °C Gepulst Splitless 50 psi bis 1 Minute Spülen mit 50 ml/min bei 1 Minute Septumspülung mit Umschalten des Flusses mit 3 ml/min
Guard Chip	40 °C für 1 Minute, 25 °C/min bis 160 °C, 3 Minuten, 6 °C/min bis 312 °C
Säulentemperatur	40 °C für 1 Minute, 25 °C/min bis 160 °C, 3 Minuten, 6 °C/min bis 312 °C
Bus-Temperatur	245 °C
Fluss	1,2 ml/min, konstanter Fluss
Übertragungsleitungs-temperatur	270 °C
Drawout-Platten	Entweder 3, 6 oder 9 mm
Ionenquellentemperatur	320 °C
Quadrupoltemperatur	200 °C

Stickstoff-/Phosphor-Pestizide (NPM-525C). Sie wurden gemischt, um daraus eine Stammlösung herzustellen. Aliquote der Stammlösung wurden mit Ethylacetat verdünnt, um Kalibrierungsstandards mit 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2,53, 5, 10 und 15,3 ng/µl für die meisten Verbindungen herzustellen (Anhang Tabelle A1). Die *cis*- und *trans*-Permethrin-Isomere lagen in einer kombinierten Konzentration von 200 ng/µl im Standard der Organochlorpestizide vor. Es wurde angenommen, dass die Mischung äquimolar war und ähnliche Konzentrationen wie oben angegeben erreicht wurden. Pentachlorphenol lag mit einer 4-fach größeren Konzentration

in der Mischung der halbflüchtigen Substanzen vor, was eine 4-fach größere Konzentration des Standards bei jedem Kalibrierungsniveau ergab. MGK-264 lag als Isomerenmischung mit einer Gesamtkonzentration von 100 ng/µl im Stickstoff-/Phosphor-Pestizid-Standard vor. Es wurden zwei vorherrschende Isomere identifiziert. Jedes Isomer wurde einzeln mit einer angenommenen Konzentration von der Hälfte der oben aufgeführten Konzentrationsniveaus quantifiziert. Interne Standards und Ersatzsubstanzen (ISM-510) wurden zu jedem Kalibrierungsstandard hinzugefügt, um bei jedem Niveau eine Konzentration von 5 ng/µl bereitzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Performance Verification des Geräts

Gemäß Methode 525 muss das GC/MS-System Geräteeignungstests bestehen, bevor Proben analysiert werden können. Der Eignungstest umfasst auch den Standard für die Überprüfung der Geräteleistung (instrument performance check, IPC), der DFTPP, Endrin und 4,4'-DDT zur Validierung des MSD-Tuning und der Inertheit des Flussweges enthält. Die Ergebnisse der Bestimmung des IPC-Standards auf dem Intuvo GC mit 5977 MSD wurden an anderer Stelle veröffentlicht.⁵

In Methode 525.2 muss die chromatographische Auflösung für ausgewählte Isomere gezeigt werden. Für Anthracen und Phenanthren ist eine Basislinientrennung erforderlich. Für Benz[a]anthracen und Chrysen ist eine Mindestauflösung von weniger als 25 % erforderlich. Die Auflösung wird dabei als Verhältnis der Talhöhe zur durchschnittlichen Höhe der Peaks der beiden Verbindungen für eine Lösung mittlerer Konzentration gemessen.

Abbildung 1A zeigt die erzielte Trennung für alle Zielsubstanzen bei einer mittleren Konzentration von 2,5 ng/µl und für interne Standards und Ersatzsubstanzen bei 5 ng/µl. Abbildung 1B zeigt ein extrahiertes Ionenchromatogramm (EIC) von Anthracen und Phenanthren (m/z 178); Abbildung 1C zeigt ein EIC von Benz[a]anthracen und Chrysen (m/z 228). Für beide Isomerenpaare wurde die Basislinientrennung erreicht.

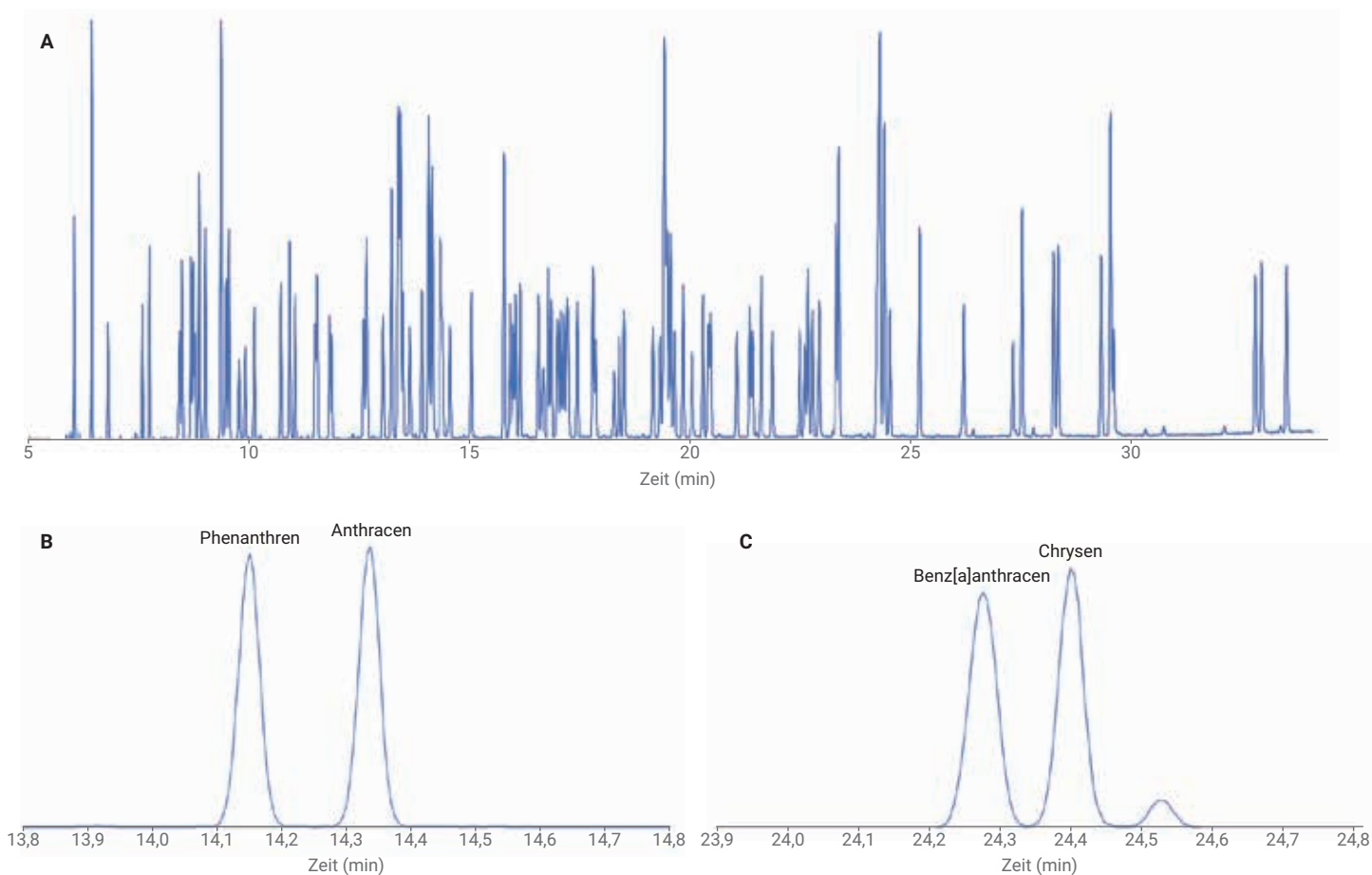


Abbildung 1: Totalionen-Chromatogramm zeigt die Trennung aller Zielsubstanzen, internen Standards und Ersatzsubstanzen (A). Extrahierte Ionenchromatogramme zeigen Basislinienauflösung von Phenanthren und Anthracen (B) sowie Benz[a]anthracen und Chrysen (C).

Vergleich der Drawout-Platten für die Elektronenstoß-Ionisation

Für die Drawout-Platten mit 3, 6 und 9 mm Durchmesser in der inerten Elektronenstoß-Ionisationsquelle wurden die Response, die Linearität und das Signal/Rauschen-Verhältnis (S/N) verglichen. Die verallgemeinerten Unterschiede bei der Leistung können durch die Untersuchung der Ergebnisse für drei Zielsubstanzen veranschaulicht werden: 2,3-Dichlorbiphenyl, Bis(2-ethylhexyl)phthalat und Benzo[g,h,i]perylen. Diese Verbindungen wurden ausgewählt, weil sie eine geringe bis mittlere Polarität besitzen sowie nicht reaktiv und nicht labil sind. Die Verbindungen unterscheiden sich jedoch in Größe, Dampfdruck, Siedepunkt und Polarisierbarkeit (Tabelle 1).

Abbildung 2 zeigt die relative Response für jede ausgewählte Zielsubstanz bei jedem Kalibrierungsniveau für die auf die 9-mm-Platte normalisierten 3-mm- und 6-mm-Platten (d. h. Peakflächenverhältnis des extrahierten Ions). Die gestrichelten Linien in Abbildung 2 sind die durchschnittlichen normalisierten Responsewerte über den Kalibrierungsbereich. Wie erwartet, wurde die relative Response für die Platten mit größerer Apertur abgeschwächt. Im Durchschnitt nahm die Response um ungefähr einen Faktor von 1,5 beim Übergang von einer 3-mm- auf eine 6-mm-Linse ab und um ungefähr einen Faktor von 1,9 beim Übergang von einer 6-mm- auf eine 9-mm-Linse. Die graphische

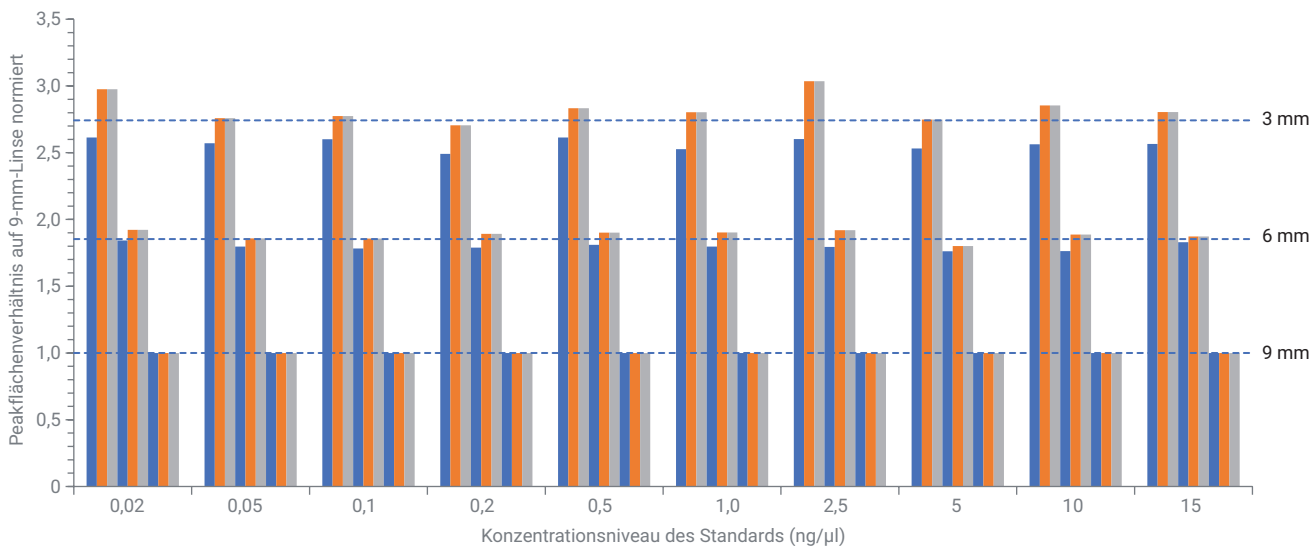


Abbildung 2: Vergleich der Response für die ausgewählten Zielsubstanzen 2,3-Dichlorbiphenyl (blau), Benzo[g,h,i]perylen (orange) und Bis(2-ethylhexyl)phthalat (grau). Die durchschnittlichen normalisierten Responsewerte über alle Verbindungen und Konzentrationen für jeden Plattendurchmesser sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Darstellung zeigt auch die Veränderung der Response in Bezug auf den Durchmesser der Drawout-Platte und die Zielsubstanz. Dieser Zusammenhang wurde durch die Betrachtung des Effekts dieser Änderung auf die Kalibrierung genauer untersucht.

Gemäß Methode 525 wird eine Kalibrierung entweder durch Regression oder durchschnittliche Response-Faktoren akzeptiert, solange die Akzeptanzkriterien erfüllt werden. Bei der Kalibrierung mit durchschnittlichen Response-Faktoren muss die relative Standardabweichung (RSD) der Response-Faktoren kleiner als 30 % sein.

Für die Kalibrierung muss, unabhängig von der Methode, die berechnete Konzentration innerhalb eines Bereichs von $\pm 30\%$ der tatsächlichen Konzentration bei jedem Niveau liegen. Tabelle 2 führt die durchschnittlichen Response-Faktoren, Standardabweichungen und relativen Standardabweichungen für die einzelnen Zielsubstanzen für jeden Durchmesser der Drawout-Platte über einen Kalibrierungsbereich von 0,02 bis 15 ng/µl auf. Abbildung 3 zeigt die Fehler der berechneten Konzentrationen für die einzelnen Kalibrierungsniveaus für jede Drawout-Platte.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften ausgewählter Zielsubstanzen.

Zielsubstanz	Summenformel	Siedepunkt (°C)	Dampfdruck (Torr) [9]	Polarisierbarkeit (cm ³) [10]	Querschnittsfläche (Å ²) [11]
2,3-Dichlorbiphenyl	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	172 [6]	1,29 × 10 ⁻³	24 × 10 ⁻²⁴	227,13
Benzo[g,h,i]perylen	C ₂₂ H ₁₂	550 [7]	1,12 × 10 ⁻⁹	40 × 10 ⁻²⁴	276,58
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	C ₂₄ H ₃₈ O	386 [8]	3,95 × 10 ⁻⁶	45 × 10 ⁻²⁴	484,54

Tabelle 2: Durchschnittliche Response-Faktoren und Abweichungen für ausgewählte Zielsubstanzen.

	2,3-Dichlorbiphenyl			Benzo[g,h,i]perylen			Bis(2-ethylhexyl)phthalat		
	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm	3 mm	6 mm	9 mm
Durchschnittlicher Response-Faktor	0,804	0,756	0,730	0,830	0,946	0,974	0,531	0,806	0,962
Standardabweichung	0,033	0,038	0,035	0,162	0,103	0,051	0,202	0,090	0,063
% RSD	4,13	4,99	4,84	19,53	10,90	5,20	38,13	11,14	6,54

Aus diesen Ergebnissen lassen sich mehrere Effekte erkennen. Für 2,3-Dichlorbiphenyl nahmen die durchschnittlichen Response-Faktoren (Tabelle 2) leicht beim Übergang von der 3-mm- auf die 9-mm-Platte ab, lagen aber noch innerhalb des Bereichs von zwei Standardabweichungen. Dies bedeutet, dass die Differenz des Mittelwerts wahrscheinlich nicht signifikant ist. Noch wichtiger war, dass die Kalibrierungen für jede Drawout-Platte die Kriterien für die durchschnittliche relative Standardabweichung für den Response-Faktor und den berechneten Fehler erfüllte (Abbildung 3A). Es wurden, unabhängig vom Durchmesser der Drawout-Platte, keine wesentlichen Leistungsunterschiede bei der Kalibrierung beobachtet. Für Benzo[g,h,i]perylen ergaben sich jedoch andere Ergebnisse. Diese Verbindung wurde aufgrund ihres relativ hohen Siedepunkts und des geringen Dampfdrucks (Tabelle 1) als letzte Verbindung der Liste der Zielsubstanzen eluiert. Wie in Tabelle 2 und Abbildung 3B erwähnt, gab es je nach Durchmesser der Drawout-Platte einen erheblichen Unterschied der Kalibrierungsergebnisse. Die relative Standardabweichung der durchschnittlichen Response-Faktoren und die berechneten Fehler für jedes Kalibrierungsniveau nahmen beim Übergang von der 3-mm- auf die 9-mm-Platte ab. Ein ähnlicher Trend, jedoch mit größerem Effekt, wurde für *Bis*(2-ethylhexyl)phthalat beobachtet. Diese Verbindung erfüllte mit der 3-mm-Drawout-Platte keines der beiden Kriterien, weder für die relative Standardabweichung noch für die berechnete Konzentration. Interessanterweise hat *Bis*(2-ethylhexyl)phthalat einen niedrigeren Siedepunkt und einen höheren Dampfdruck als Benzo[g,h,i]perylen, es verfügt jedoch über eine größere Polarisierbarkeit und eine größere Querschnittsoberfläche (Tabelle 1). Dies lässt vermuten, dass die beobachtete Nicht-Linearität nicht nur auf die Flüchtigkeit zurückzuführen ist, sondern auch von der Neigung zu Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und der Oberfläche der Drawout-Platte abhängt.

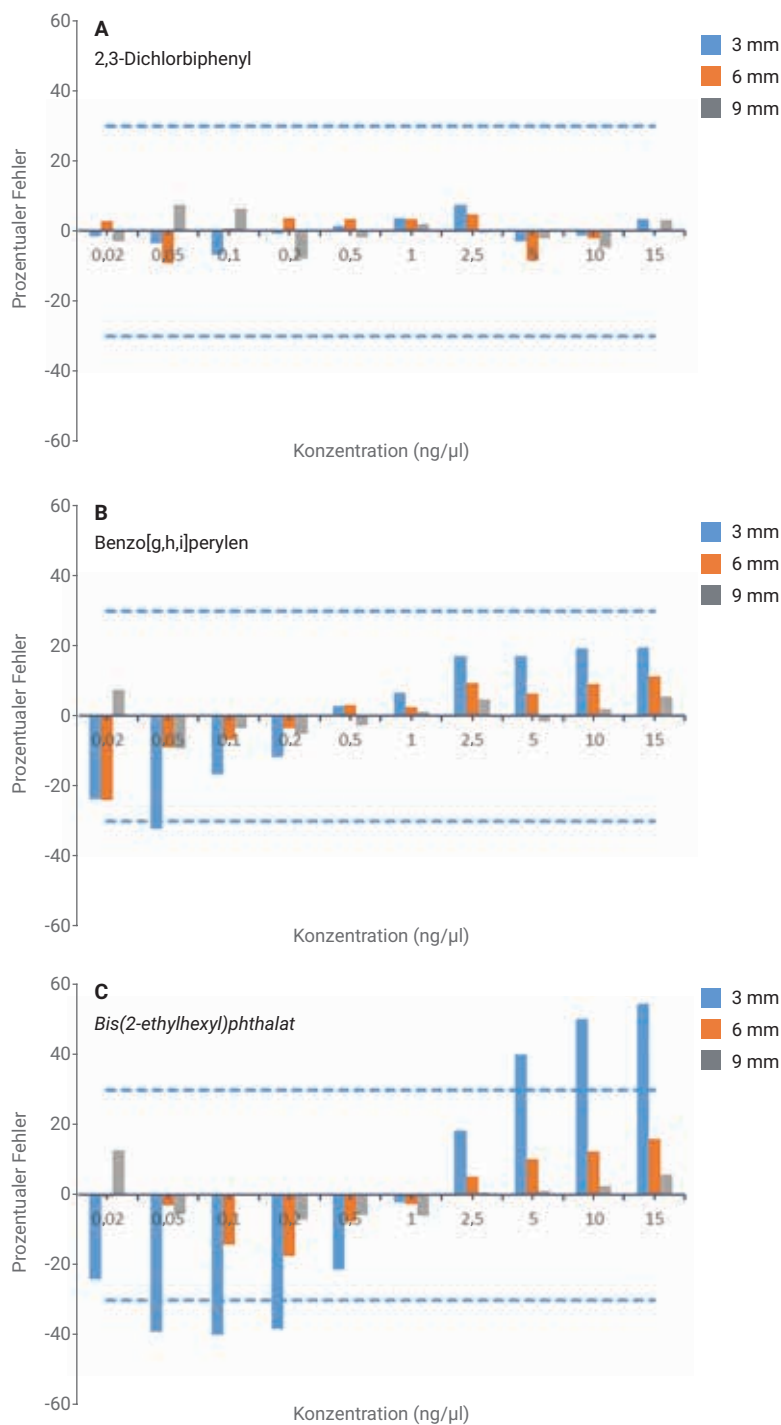


Abbildung 3: Fehler der berechneten Konzentrationen, ermittelt mit den durchschnittlichen Response-Faktoren bei jedem Kalibrierungsniveau für 2,3-Dichlorbiphenyl (A), Benzo[g,h,i]perylen (B) und *Bis*(2-ethylhexyl)phthalat (C) für die Drawout-Platten mit Durchmessern von 3 mm (blau), 6 mm (orange) und 9 mm (grau).

Das Verhältnis von Signal zu Rauschen von Peak zu Peak wurde für jede Zielsubstanz bei 0,02 ng/µl für die drei Aperturen berechnet (Tabelle 3). Dabei zeigte nur 2,3-Dichlorbiphenyl einen klaren Trend: ein abnehmendes Verhältnis von Signal zu Rauschen mit größer werdender Apertur der Drawout-Platte. Möglicherweise überdeckt der adsorptive Effekt einen klaren Trend des Signal/Rauschen-Verhältnisses für Benzo[g,h,i]perylen und Bis(2-ethylhexyl)phthalat.

Erweiterter linearer Kalibrierungsbereich (9-mm-Drawout-Platte)

Mit der 9-mm-Drawout-Platte wurde für alle 101 Zielsubstanzen ein erweiterter Kalibrierungsbereich von 0,02 bis 15 ng/µl mit Kalibrierungen von 0,1 bis 10 ng/µl (wie in Methode 525.2 angegeben) und von 0,1 bis 5 ng/µl (wie in Methode 525.3 angegeben) verglichen. Die Kalibrierung erfolgte gemäß den Anforderungen der Methode und typischen Vorgehensweisen von Umweltlaboratorien. Im ersten Schritt wurde versucht, die Standards aller 10 Konzentrationsniveaus mit ihren durchschnittlichen Response-Faktoren zu verwenden. Wurde hierbei eine Standardabweichung von weniger als 30 % relativer Standardabweichung für den durchschnittlichen Response-Faktor erzielt, wurde überprüft, ob die berechnete Konzentration bei jedem Niveau innerhalb des Bereichs von $\pm 30\%$ des tatsächlichen Wertes lag. Lag die berechnete Konzentration nicht im 30 %-Bereich oder erfüllte sie das Kriterium von 30 % relativer Standardabweichung nicht, wurden Kalibrierungsniveaus mit geringer

Konzentration entfernt, bis die Anforderungen erfüllt wurden. Konnte eine Mindestanzahl von fünf Kalibrierungspunkten nicht durch das Entfernen von Kalibrierungspunkten erreicht werden, wurde die gewichtete lineare Regression verwendet. Die berechnete Konzentration aller Niveaus muss innerhalb eines Bereichs von $\pm 30\%$ des tatsächlichen Wertes liegen.

Abbildung 4 zeigt den Vergleich der relativen Standardabweichungen für jeden der drei Kalibrierungsbereiche für alle Zielsubstanzen mit der Methode der durchschnittlichen Response-Faktoren, außer für Endrin und Endosulfansulfat. Bei Endrin war eine gewichtete lineare Regression für jeden der drei Kalibrierungsbereiche erforderlich

und für Endosulfansulfat eine gewichtete lineare Regression für den Bereich 0,02 bis 15 ng/µl (Anhang Tabelle A2). Tabelle 4 führt die durchschnittlichen relativen Standardabweichungen und die Standardabweichungen der relativen Standardabweichungen für alle Kalibrierungsbereiche auf. Die Verteilung der relativen Standardabweichungen für die Kalibrierungen bis zu 5 bzw. 10 ng/µl waren kaum unterscheidbar, während die Kalibrierung im Bereich bis zu 15 ng/µl einen leichten Anstieg der durchschnittlichen relativen Standardabweichung zeigte. In allen drei Fällen war die Kalibrierung gemäß den Kriterien der Methode erfolgreich. (Die Response-Faktoren für alle Zielsubstanzen sind im Anhang in Tabelle A1 aufgeführt.)

Tabelle 3: Verhältnis von Signal zu Rauschen für ausgewählte Zielsubstanzen.

Innendurchmesser der Drawout-Platte (mm)	2,3-Dichlorbiphenyl	Benzo[g,h,i]perylen	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
3	23,7	43,4	18,7
6	20,7	26,4	36,2
9	13,4	26,0	22,8

Tabelle 4: Daten für drei Kalibrierungsbereiche.

Kalibrierungsbereich (ng/µl)	Durchschnittliche relative Standardabweichung der Response-Faktoren	Standardabweichung der durchschnittlichen relativen Standardabweichung der Response-Faktoren	Zielsubstanzen, bei denen die gewichtete lineare Regression benötigt wird
0,02-15	8,38	3,51	Endrin, Endosulfansulfat
0,1-10	6,69	3,42	Endrin
0,1-5	6,64	3,30	Endrin

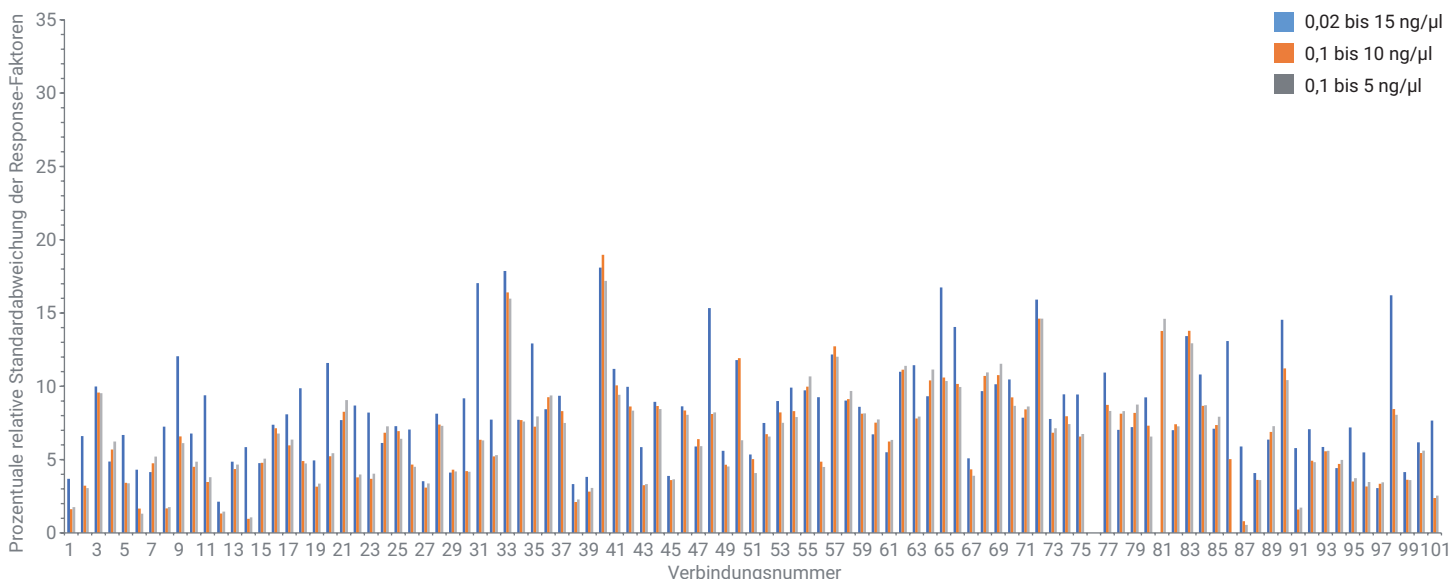


Abbildung 4: Vergleich der prozentualen relativen Standardabweichungen für die Kalibrierungsbereiche von 0,02 bis 15 ng/µl (blau), 0,1 bis 10 ng/µl (orange) und 0,1 bis 5 ng/µl (grau). (Verbindungen sind im Anhang in Tabelle A1 aufgeführt.)

Schlussfolgerungen

Die Anforderungen an die Kalibrierung für die Analyse halbfüchtiger organischer Substanzen in Trinkwasser gemäß EPA-Methode 525 konnten mit dem Intuvo GC und dem 5977 MSD erfüllt werden. Die Vergrößerung des Durchmessers der Drawout-Platte in der Elektronenstoß-Ionisationsquelle von 3 mm auf 9 mm vergrößerte den quantitativen dynamischen Bereich und ermöglichte für die meisten Verbindungen eine Kalibrierung von 0,02 bis 15 ng/µl.

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* Comprehensive Analytical Chemistry; Capiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds.; Elsevier, Oxford, 2013; S. 181-202.
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, Department of Water, **1995**.
3. Munch, J. W.; *et al.* Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. United States Environmental Protection Agency, **2012**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – Water Quality Standard, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, **2016**.
5. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo, *Application Note von Agilent Technologies*, Publikationsnummer 5991-9277EN, **2018**.
6. de Crauw, Th. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. **1931**, 50(9), 753-855.
7. Katsoyiannis, A. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45(20), 8897-8906.
8. Gartner, S. J. *Agric. Food Chem.* **2009**, 57(22), 10675-10681.
9. Berechnet mit der Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02.
10. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/> (Zugriff am 18. April **2018**).
11. Spartan '16, Version 2.0.7, 64-Bit für Windows und Linux, Wavefunction, Inc. Irvine, CA, 1. August **2017**.

Anhang A

Tabelle A1: Retentionszeiten, Response-Faktoren, durchschnittliche Response-Faktoren und prozentuale relative Standardabweichung für Zielsubstanzen von 0,02 bis 15 ng/µl.

	Verbindung	Retentionszeit (min)	Konzentrationsniveau (ng/µl)										Durchschnitt	% Relative Standardabweichung
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1)	7 (2,53)	8 (5)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isophoron	6,026	1,415	1,229	1,399	1,370	1,352	1,331	1,342	1,365	1,353	1,347	1,350	3,69
2	Dichlorvos	6,791	0,924	0,720	0,787	0,773	0,832	0,803	0,817	0,835	0,843	0,853	0,819	6,61
3	Hexachlorcyclopentadien	7,572	0,308	0,335	0,287	0,345	0,353	0,357	0,372	0,382	0,390	0,396	0,352	9,99
4	EPTC	7,732	0,438	0,454	0,507	0,420	0,445	0,454	0,459	0,460	0,458	0,458	0,455	4,87
5	Mevinphos	8,417	0,829	0,674	0,851	0,778	0,822	0,792	0,830	0,836	0,850	0,850	0,811	6,68
6	Butylat	8,470	Nicht zutreffend	0,750	0,680	0,676	0,666	0,684	0,661	0,666	0,652	0,657	0,677	4,32
7	Vernolat	8,690	Nicht zutreffend	0,516	0,570	0,495	0,497	0,529	0,525	0,524	0,527	0,524	0,523	4,15
8	Dimethylphthalat	8,738	1,670	1,580	1,420	1,427	1,373	1,373	1,379	1,382	1,375	1,374	1,435	7,25
9	Etridiazol	8,775	0,259	0,214	0,170	0,199	0,180	0,189	0,188	0,201	0,206	0,209	0,202	12,05
10	2,6-Dinitrotoluol	8,861	0,320	0,330	0,306	0,265	0,278	0,283	0,292	0,280	0,291	0,302	0,295	6,78
11	Pebulat	8,872	0,641	0,512	0,491	0,531	0,474	0,495	0,490	0,496	0,494	0,490	0,511	9,39
12	Acenaphthylen	9,005	1,999	1,850	1,952	1,933	1,879	1,951	1,923	1,948	1,928	1,932	1,930	2,13
13	Chloroneb	9,481	0,473	0,474	0,528	0,554	0,513	0,506	0,483	0,505	0,503	0,502	0,504	4,86
14	2-Chlorbiphenyl (BZ-Nummer 1)	9,546	1,299	1,116	1,117	1,084	1,093	1,092	1,088	1,093	1,094	1,083	1,116	5,86
15	Tebuthiuron	9,776	0,492	0,474	0,531	0,454	0,499	0,496	0,511	0,493	0,515	0,531	0,499	4,76
16	2,4-Dinitrotoluol	9,909	0,313	0,353	0,301	0,328	0,342	0,345	0,357	0,367	0,374	0,379	0,346	7,38
17	Molinat	10,107	0,813	0,671	0,765	0,667	0,643	0,662	0,670	0,667	0,656	0,656	0,687	8,09
18	Diethylphthalat	10,717	1,771	1,466	1,465	1,492	1,367	1,370	1,359	1,325	1,314	1,295	1,423	9,87
19	Fluoren	10,915	1,471	1,507	1,419	1,407	1,367	1,298	1,335	1,341	1,336	1,326	1,381	4,94
20	Propachlor	11,038	0,946	0,774	0,766	0,667	0,737	0,688	0,681	0,687	0,676	0,687	0,731	11,59
21	Ethoprophos	11,492	Nicht zutreffend	Nicht zutreffend	0,214	0,270	0,212	0,229	0,233	0,235	0,233	0,239	0,233	7,70
22	Cycloat	11,535	1,043	1,288	1,105	1,006	0,998	0,999	1,020	1,017	0,996	1,000	1,047	8,69
23	Chlorpropham	11,819	0,499	0,445	0,390	0,430	0,383	0,398	0,400	0,407	0,402	0,414	0,417	8,21
24	Trifluralin	11,878	Nicht zutreffend	0,257	0,291	0,248	0,237	0,250	0,251	0,256	0,268	0,271	0,259	6,13
25	alpha-Hexachlorcyclohexan	12,584	0,252	0,251	0,313	0,276	0,281	0,279	0,265	0,263	0,253	0,251	0,268	7,28
26	2,3-Dichlorbiphenyl (BZ-Nummer 5)	12,653	0,864	0,956	0,883	0,852	0,819	0,800	0,794	0,790	0,777	0,769	0,830	7,05
27	Hexachlorbenzol	12,680	0,413	0,405	0,436	0,436	0,450	0,415	0,441	0,413	0,429	0,414	0,425	3,53
28	Atraton	13,038	Nicht zutreffend	0,239	0,191	0,191	0,203	0,200	0,227	0,220	0,224	0,227	0,214	8,14
29	Simazin	13,231	0,147	0,153	0,146	0,138	0,143	0,136	0,150	0,150	0,152	0,153	0,147	4,12
30	Prometon	13,231	0,159	0,207	0,216	0,206	0,205	0,201	0,218	0,223	0,222	0,224	0,208	9,18
31	beta-Hexachlorcyclohexan	13,364	0,193	0,121	0,131	0,113	0,117	0,120	0,129	0,131	0,133	0,131	0,132	17,04
32	Atrazin	13,381	0,270	0,223	0,219	0,209	0,209	0,221	0,237	0,233	0,233	0,237	0,229	7,73
33	Pentachlorphenol†	13,423	0,104	0,105	0,103	0,108	0,121	0,126	0,150	0,150	0,155	0,157	0,128	17,86
34	Propazin	13,493	0,214	0,182	0,187	0,187	0,196	0,196	0,218	0,222	0,220	0,217	0,204	7,72
35	gamma-Hexachlorcyclohexan	13,648	0,181	0,159	0,153	0,125	0,129	0,127	0,128	0,137	0,134	0,133	0,141	12,92
36	Pronamid	13,915	0,379	0,341	0,299	0,342	0,348	0,350	0,387	0,388	0,388	0,392	0,361	8,43
37	Chlorthalonil	14,140	0,247	0,223	0,255	0,235	0,239	0,258	0,279	0,282	0,292	0,290	0,260	9,35
38	Phenanthren	14,151	1,183	1,220	1,165	1,137	1,130	1,094	1,108	1,146	1,120	1,117	1,142	3,33
39	Anthracen	14,338	1,257	1,121	1,220	1,162	1,134	1,124	1,133	1,162	1,147	1,143	1,160	3,82

40	Methyl-Paraoxon	14,370	0,186	0,191	0,150	0,169	0,178	0,184	0,221	0,236	0,250	0,258	0,202	18,10
41	Terbacil	14,397	0,092	0,077	0,089	0,085	0,089	0,082	0,100	0,103	0,105	0,107	0,093	11,18
42	delta-Hexachlorcyclohexan	14,557	0,136	0,103	0,104	0,113	0,126	0,118	0,127	0,131	0,134	0,133	0,122	9,97
43	2,4,5-Trichlorbiphenyl	15,028	0,367	0,337	0,304	0,325	0,300	0,311	0,318	0,324	0,324	0,323	0,323	5,85
44	Alachlor	15,771	0,304	0,253	0,281	0,238	0,270	0,266	0,299	0,301	0,307	0,312	0,283	8,95
45	Simetryn	15,910	Nicht zu- treffend	0,303	0,324	0,308	0,308	0,309	0,329	0,333	0,330	0,333	0,320	3,88
46	Heptachlor	15,985	0,185	0,158	0,135	0,170	0,149	0,164	0,158	0,164	0,174	0,174	0,163	8,64
47	Ametryn	16,050	Nicht zu- treffend	0,245	0,236	0,221	0,236	0,235	0,258	0,257	0,263	0,259	0,246	5,90
48	Prometryn	16,151	0,278	0,297	0,186	0,189	0,216	0,212	0,223	0,225	0,227	0,227	0,228	15,34
49	Terbutryn	16,558	0,280	0,238	0,260	0,253	0,250	0,240	0,264	0,273	0,272	0,271	0,260	5,60
50	Bromacil	16,670	0,266	0,256	0,212	0,223	0,225	0,219	0,247	0,245	0,295	0,290	0,248	11,79
51	Dibutylphthalat	16,788	1,445	1,298	1,318	1,310	1,297	1,268	1,389	1,407	1,454	1,452	1,364	5,35
52	2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (BZ- Nummer 47)	16,857	0,197	0,180	0,190	0,194	0,196	0,202	0,222	0,218	0,221	0,221	0,204	7,51
53	Metolachlor	16,996	0,568	0,493	0,520	0,523	0,545	0,549	0,593	0,627	0,631	0,636	0,568	8,99
54	Chlorpyrifos	17,071	0,196	0,158	0,161	0,139	0,155	0,148	0,168	0,173	0,176	0,177	0,165	9,91
55	Aldrin	17,135	Nicht zu- treffend	0,158	0,212	0,194	0,181	0,160	0,167	0,172	0,173	0,173	0,177	9,72
56	DCPA	17,205	0,210	0,181	0,234	0,220	0,229	0,220	0,241	0,244	0,248	0,249	0,228	9,25
57	Cyanazin	17,237	0,064	0,054	0,044	0,052	0,048	0,049	0,060	0,058	0,061	0,060	0,055	12,17
58	Triadimefon	17,435	0,187	0,176	0,176	0,135	0,151	0,157	0,166	0,174	0,171	0,173	0,167	9,02
59	Diphenamid	17,804	0,828	0,670	0,685	0,656	0,688	0,705	0,793	0,794	0,788	0,783	0,739	8,61
60	MGK-264a ⁺	17,857	Nicht zu- treffend	0,311	0,303	0,260	0,287	0,292	0,319	0,323	0,320	0,316	0,303	6,73
61	MGK-264b ⁺	18,264	Nicht zu- treffend	0,232	0,210	0,240	0,229	0,216	0,241	0,246	0,245	0,240	0,233	5,50
62	Heptachlorepoxid	18,392	Nicht zu- treffend	0,059	0,055	0,062	0,066	0,064	0,076	0,072	0,074	0,073	0,067	10,99
63	2,2',3',4,6-Pentachlorbiphenyl (BZ- Nummer 98)	18,510	0,143	0,105	0,131	0,138	0,141	0,132	0,156	0,157	0,155	0,156	0,141	11,44
64	gamma-Chlordan	19,152	0,096	0,099	0,085	0,113	0,096	0,099	0,114	0,109	0,110	0,111	0,103	9,32
65	Tetrachlorvinphos	19,323	0,366	0,199	0,242	0,254	0,258	0,259	0,307	0,306	0,308	0,304	0,280	16,74
66	Butachlor	19,441	0,361	0,314	0,256	0,224	0,243	0,252	0,287	0,291	0,293	0,291	0,281	14,05
67	Pyren	19,483	1,412	1,232	1,249	1,297	1,242	1,244	1,337	1,355	1,374	1,373	1,311	5,09
68	alpha-Chlordan	19,553	Nicht zu- treffend	0,083	0,069	0,075	0,086	0,076	0,090	0,090	0,090	0,090	0,083	9,67
69	Endosulfan	19,558	Nicht zu- treffend	Nicht zu- treffend	0,049	0,037	0,042	0,037	0,047	0,046	0,046	0,046	0,044	10,15
70	trans-Nonachlor	19,644	Nicht zu- treffend	0,088	0,091	0,096	0,100	0,097	0,112	0,112	0,115	0,116	0,103	10,47
71	Napropamid	19,836	0,538	0,529	0,537	0,496	0,546	0,542	0,622	0,611	0,608	0,609	0,564	7,86
72	Tricyclazol	20,045	0,180	0,227	0,213	0,194	0,235	0,238	0,279	0,282	0,284	0,278	0,241	15,91
73	4,4'-DDE	20,291	0,283	0,227	0,258	0,225	0,250	0,236	0,264	0,273	0,266	0,268	0,255	7,77
74	Dieldrin	20,409	Nicht zu- treffend	0,180	0,197	0,190	0,207	0,209	0,226	0,230	0,234	0,234	0,212	9,45
75	2,2',4,4',5,6'-Hexachlorbiphenyl (BZ-Nummer 154)	20,462	0,185	0,138	0,131	0,154	0,148	0,148	0,158	0,157	0,159	0,156	0,153	9,45
76	Endrin	21,061	Lineare Regression											
77	Chlorobenzilat	21,350	0,275	0,260	0,279	0,317	0,307	0,287	0,340	0,340	0,349	0,352	0,310	10,94

78	4,4'-DDD	21,607	0,438	0,450	0,397	0,432	0,436	0,454	0,497	0,488	0,489	0,481	0,456	7,03
79	Endrinaldehyd	21,869	Nicht zu- treffend	0,143	0,127	0,153	0,128	0,127	0,147	0,147	0,146	0,146	0,140	7,22
80	Norflurazon	22,484	0,271	0,214	0,250	0,248	0,238	0,258	0,276	0,282	0,289	0,288	0,261	9,25
81	Endosulfansulfat	22,607	Lineare Regression											
82	Butylbenzylphthalat	22,677	0,560	0,553	0,530	0,555	0,552	0,550	0,624	0,627	0,626	0,632	0,581	7,00
83	4,4'-DDT	22,778	0,302	0,344	0,293	0,290	0,311	0,320	0,373	0,392	0,399	0,408	0,343	13,43
84	Hexazinon	22,928	0,480	0,658	0,536	0,546	0,591	0,593	0,651	0,662	0,656	0,663	0,604	10,81
85	Bis(2-ethylhexyl)adipat	23,308	0,510	0,478	0,445	0,529	0,549	0,548	0,551	0,550	0,550	0,552	0,526	7,11
86	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorbiphenyl (BZ-Nummer 171)	24,238	0,081	0,070	0,096	0,105	0,097	0,104	0,111	0,105	0,105	0,105	0,098	13,08
87	Benz[a]anthracen	24,276	Nicht zu- treffend	1,395	1,189	1,194	1,190	1,181	1,182	1,177	1,166	1,180	1,206	5,90
88	Chrysen	24,399	1,217	1,251	1,243	1,175	1,183	1,125	1,150	1,139	1,124	1,135	1,174	4,08
89	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorbiphenyl (BZ-Nummer 200)	24,410	Nicht zu- treffend	0,120	0,144	0,117	0,131	0,125	0,131	0,124	0,123	0,124	0,126	6,37
90	Methoxychlor	24,527	0,508	0,571	0,570	0,570	0,657	0,672	0,706	0,731	0,762	0,789	0,654	14,54
91	Bis(2-ethylhexyl)phthalat	25,207	Nicht zu- treffend	1,013	0,866	0,840	0,875	0,848	0,875	0,870	0,868	0,886	0,882	5,79
92	Fenarimol	26,201	Nicht zu- treffend	0,204	0,160	0,165	0,170	0,179	0,177	0,181	0,183	0,182	0,178	7,07
93	cis-Permethrin	27,309	0,425	0,456	0,369	0,402	0,427	0,396	0,419	0,428	0,432	0,438	0,419	5,87
94	trans-Permethrin	27,533	0,933	0,902	0,843	0,924	0,959	0,946	0,965	0,961	0,965	0,988	0,938	4,42
95	Benzo[b]fluoranthen	28,250	0,909	1,024	1,045	1,099	1,137	1,109	1,165	1,137	1,141	1,148	1,091	7,19
96	Benzo[k]fluoranthen	28,352	1,336	1,166	1,084	1,199	1,149	1,142	1,184	1,160	1,153	1,163	1,174	5,49
97	Benzo[a]pyren	29,320	1,069	1,113	1,014	1,085	1,047	1,081	1,114	1,101	1,107	1,112	1,084	3,06
98	Fluridon	29,598	0,365	0,345	0,441	0,488	0,473	0,496	0,539	0,547	0,556	0,570	0,482	16,21
99	Indeno[1,2,3-cd]pyren	32,812	0,897	0,973	0,923	0,959	0,939	0,954	1,006	1,006	1,004	1,013	0,967	4,15
100	Dibenz[a,h]anthracen	32,951	0,866	0,949	0,885	0,931	0,967	0,984	1,025	1,023	1,020	1,031	0,968	6,18
101	Benzo[g,h,i]perlylen	33,524	0,833	0,911	1,075	1,075	1,009	1,025	1,053	1,043	1,033	1,033	1,009	7,67

† Konzentrationsniveaus von Pentachlorphenol: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2, 4, 10, 20, 40 und 60 ng/µl

‡ geschätzte Konzentrationsniveaus von MGK-264a und b: 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,27, 2,5, 5 und 7,67 ng/µl

Tabelle A2: Retentionszeiten und berechnete Konzentrationen für Zielsubstanzen mit linearer Regression.

	Verbindung	Retentionszeit (min)	Konzentrationsniveau (ng/µl)											
			0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2,53	5	10	15,3		
76	Endrin	21,061	Nicht zu- treffend	Nicht zu- treffend	0,11	0,24	0,43	0,87	2,32	4,93	9,86	15,89	y = 0,011191x - 6,052770 × 10 ⁻⁴ ; Gewichtung 1/x; R ² = 0,9976	
81	Endosulfansulfat	22,607	Nicht zu- treffend	0,05	0,11	0,16	0,52	0,92	2,59	5,06	10,06	15,23	y = 0,013896x - 3,895983 × 10 ⁻⁴ ; Gewichtung 1/x; R ² = 0,9994	

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Gedruckt in den USA, 28. August 2018
5994-0013DEE