

Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen in Trinkwasser mit dem Agilent 8890 GC und dem 5977 GC/MSD mit erweitertem Kalibrierungsbereich

Autor

Angela Smith Henry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Für diese Application Note wurde ein Agilent 8890 GC-System mit einem Agilent 5977 MSD-System gekoppelt, um halbflüchtige organische Substanzen in Trinkwasserquellen gemäß der Methode 525 der US-Umweltschutzbehörde (United States Environmental Protection Agency, EPA) zu analysieren. Der Arbeitsablauf erzeugte Ergebnisse, die die Kalibrierungskriterien der Methode 525 erfüllen und zeigte, dass dieses System über eine ausreichende Empfindlichkeit für den Nachweis der meisten der analysierten niedrig konzentrierten Standards verfügt.

Einführung

Staatliche Aufsichtsbehörden haben Richtlinien für die Überwachung von organischen Verunreinigungen in Trinkwasser entwickelt. Dank ihrer Empfindlichkeit und Selektivität ist die Gaschromatographie in Verbindung mit massenselektiver Detektion (GC/MSD) eine wichtige Technik zur Quantifizierung vieler dieser Verunreinigungen.¹ In den USA gibt die EPA-Methode 525 (Versionen 525.2 und 525.3) das Verfahren zur Extraktion und Analyse von mehr als 100 organischen Substanzen genau an, die viele Analytentypen abdecken. Diese umfassen polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Organochlorpestizide, Stickstoff und Phosphor-Pestizide, bestimmte polychlorierte Biphenyle und weitere halbflüchtige organische Substanzen^{2,3}. Die Methoden können außerdem auf die Mehrkomponentenanalyse angewendet werden, wie z. B. von Toxaphen, Arocloren und technischem Chlordan. Die in den EPA-Methoden aufgeführten Verbindungen zeigen eine breite Palette von Analytenpolarität, Flüchtigkeit und Stabilität, und ihre Analyse kann 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 an. Die Behörden einiger US- Bundesstaaten haben mittlerweile die Meldegrenzen herabgesetzt. Dadurch mussten die Labors den Kalibrierungsbereich erweitern, sodass auch ein Standard mit der geringen Konzentration von 0,02 ng/µl darin enthalten ist.⁴ Aufgrund des großen dynamischen Bereichs (0,02–15 ng/µl) kann es sich für einige Verbindungen als schwierig erweisen, Linearität zu erreichen und eine Kalibrierung über ein breiteres Intervall wird normalerweise nicht versucht. Wenn Proben in Konzentrationen über dem Kalibrierungsbereich vorliegen, kann eine erneute Analyse erforderlich sein, insbesondere für Systeme, die für die Analyse von anderen Proben als von fertig aufbereitetem Trinkwasser verwendet werden. Frühere Arbeiten, die auf einem Agilent Intuvo 9000 GC- und einem Agilent 5977 MSD-System durchgeführt

wurden, untersuchten die Auswirkungen des Durchmessers der Drawout-Platte auf die Verbindungen der EPA-Methode 525 und den erweiterten linearen Bereich⁵.

Diese Untersuchung testet die Fähigkeit des Agilent 8890 GC-Systems in Kombination mit einem 5977 MSD-System zur Kalibrierung über einen Bereich von 0,02–15 ng/µl. Die Ergebnisse zeigen, dass der lineare Bereich für alle untersuchten Verbindungen erweitert werden konnte, bei ausreichender Empfindlichkeit für den Nachweis der meisten Standards mit niedriger Konzentration, und dass die in den Trinkwasser-Methoden angegebenen Anforderungen an die Kalibrierung erfüllt werden konnten.

Experimentelles

Probenvorbereitung

Es wurden drei Mehrkomponenten-Standards von halbflüchtigen Substanzen (SVM-525), Organochlorpestiziden (PPM-525E) und Stickstoff-/Phosphor-Pestiziden (NPM-525C) von Agilent, ehemals Ultra Scientific, in einer Konzentration von 100 ng/µl bezogen und gemischt, um daraus eine Stammlösung herzustellen. Aliquote der Stammlösung wurden mit Ethylacetat verdünnt, um Kalibrierungsstandards bei 0,02, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,53, 5,0, 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 in den Standards der Organochlorpestizide

vor. Die Mischung wurde als äquimolar angesehen; die Konzentrationen lagen somit nahe an den oben aufgeführten Konzentrationen. Pentachlorphenol lag in den Mischungen halbflüchtiger Substanzen bei einer vierfach höheren Konzentration vor. MGK-264 lag als Isomerenmischung mit einer Gesamtkonzentration von 100 ng/µl im Stickstoff-/Phosphor-Pestizid-Standard vor, und es wurden zwei vorherrschende Isomere identifiziert. Jedes Isomer wurde einzeln mit einer angenommenen Konzentration von der Hälfte der oben aufgeführten Konzentrationsniveaus quantifiziert. Alachlor und Atrazin liegen in zwei Mischungen vor (Organochlorpestizide und Stickstoff-/Phosphor-Pestizide), wodurch die Kalibrierungsstandards bei jedem Kalibrierungsniveau das Doppelte betragen. Zur Einstellung einer Konzentration von 5 ng/µl bei jedem Kalibrierungsniveau wurden interne Standards und Ersatzsubstanzen (ISM-510) zu jedem Kalibrierungsstandard hinzugefügt.

Im Rahmen von früheren Arbeiten zu EPA 525 mit einem Intuvo 9000 GC/MSD-System wurden verschiedene Drawout-Plattengrößen getestet: 3, 6 und 9 mm. Untersuchungen wiesen darauf hin, dass eine 9-mm-Drawout-Platte idealer ist als eine 3-mm-Platte, da der größere Durchmesser mit besseren Ergebnissen über einen größeren dynamischen Bereich korreliert⁵. Auf der Basis früherer Arbeiten konzentrierte sich diese Untersuchung auf die Verwendung der 9-mm-Drawout-Platte.

Geräte

Tabelle 1: GC- und MSD-Geräte und Verbrauchsmaterialien

Parameter	Wert
GC	8890 GC
MS	5977 GC/MSD mit inerter Elektronenstoß-Ionisationsquelle
Drawout-Platte	9 mm (Best.-Nr. G3870-20449)
Säule	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (Best.-Nr. 122-9732)
Liner	Agilent Ultra Inert einseitig konischer Splitlos-Liner mit Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2293)
Einlass-Septum	Agilent Advanced Green, antihaftendes 11-mm-Septum (Best.-Nr. 5183-4759 für 50/Pkg.)
Automatischer Probengeber	Agilent 7650A Automatischer Flüssigprobengeber
Probenflaschen	Agilent A-Line zertifizierte braune Probenflaschen (Schraubverschluss); 100/Pkg. (Best.-Nr. 5190-9590)
Flascheneinsätze	Agilent Deaktivierte Probenflascheneinsätze; 100/Pkg. (Best.-Nr. 5181-8872)
Schraubverschlüsse für Probenflaschen	Agilent Schraubverschlüsse, PTFE/Silikon/PTFE-Septen, Deckelgröße: 12 mm; 500/Pkg. (Best.-Nr. 5185-5862)

Ergebnisse und Diskussion

Performance Verification des Geräts

Gemäß EPA-Methode 525 muss das GC/MS-System Geräteeignungstests bestehen, bevor Proben analysiert werden können. Diese Testreihe 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 Innertheit des Flussweges enthält. Die Versionen 525.2 und 525.3 erfordern, dass DFTPP eine Tuning-Überprüfung besteht und dass der Abbau von 4,4'-DDT unter 20 % liegt. Die Methode 525.2 gibt weiterhin an, dass der Endrin-Abbau unter 20 % liegen sollte, damit das System als geeignet deklariert werden kann^{2,3}. Die Ergebnisse der Bestimmung des IPC-Standards auf dem 8890 GC- mit dem 5977 MSD-System wurden an anderer Stelle veröffentlicht.⁶

Abbildung 1 illustriert die Trennung von Zielsubstanzen, Ersatzsubstanzen und ISTDs für die 35-Minuten-Methode. In der EPA-Methode 525.2 muss die chromatographische Auflösung für zwei Sätze von Isomeren gezeigt werden, nämlich für Anthracen und Phenanthren sowie für Benz[a]anthracen und Chrysen als die jeweiligen Paare. Für Anthracen und Phenanthren ist eine Basislinientrennung erforderlich, während Benz[a]anthracen und Chrysen eine Mindestauflösung von 25 % haben müssen. Die Auflösung wird dabei als Verhältnis der Talhöhe des Durchschnitts zweier Peaks von Verbindungen für ein mittleres Konzentrationsniveau gemessen. Abbildung 1A illustriert die Trennung für alle Zielsubstanzen bei einer mittleren Konzentration von 2,5 ng/µl und für interne Standards und Ersatzsubstanzen bei 5 ng/µl. Abbildung 2A zeigt ein extrahiertes Ionenchromatogramm (EIC) für Phenanthren und Anthracen (m/z 178). Abbildung 2B stellt das EIC für das Benz[a]anthracen- und Chrysen-Paar (m/z 228) bei 1,0 ng/µl dar. Der Phenanthren- und Anthracen-Isomerensatz zeigt Basislinienauflösung, während die Benz[a]anthracen- und Chrysen-Isomere sehr nahe an der Basislinie getrennt sind; beide Isomerensätze erfüllen die Methodenkriterien.

Gerätebedingungen

Tabelle 2: GC- und MSD-Gerätebedingungen.

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	1 µl
Einlass	Split/Splitless 250 °C, Gepulst Splitless 50 psi bis eine Minute, Spülen 50 ml/min bei einer Minute, Geschaltete Septumspülung
Säulentemperaturprogramm	40 °C (für eine Minute halten), 25 °C/min bis 160 °C (drei Minuten halten), 6 °C/min bis 312 °C
Trägergas und Flussrate	Helium mit 1,2 ml/min, konstanter Fluss
Transferlinientemperatur	270 °C
Ionenquellentemperatur	320 °C
Quadrupoltemperatur	200 °C

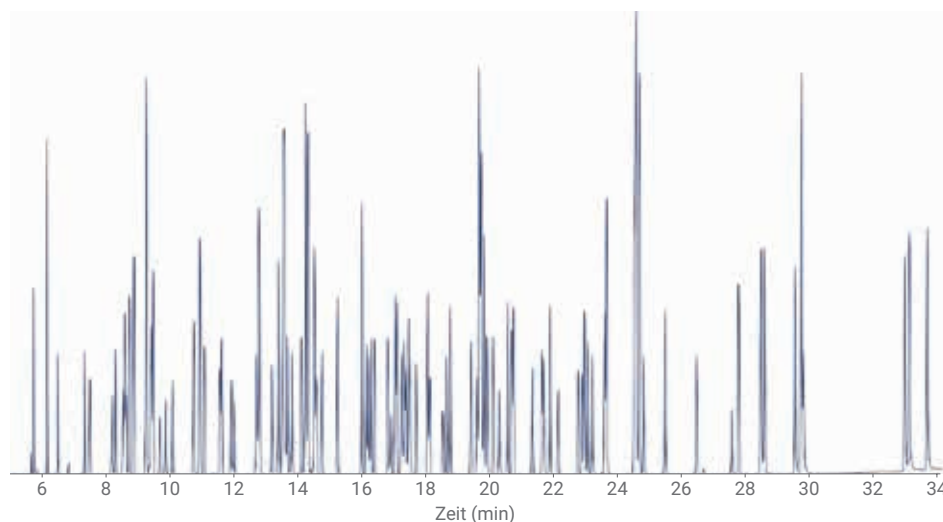


Abbildung 1: Totalionen-Chromatogramm (TIC), das die Trennung der Zielsubstanzen (2,5 ng/µl), internen Standards und Ersatzsubstanzen (5 ng/µl für interne Standards und Ersatzsubstanzen) zeigt. Die tatsächlichen Konzentrationsniveaus für bestimmte Zielsubstanzen wichen von 2,5 ng/µl ab und wurden im Abschnitt Probenvorbereitung aufgezeichnet.



Abbildung 2: Extrahierte Ionenchromatogramme (EIC), die die Basislinienauflösung von Phenanthren und Anthracen (A) und die Auflösung von Benz[a]anthracen und Chrysen (B) nahe der Basislinie illustrieren.

Erweiterter linearer Kalibrierungsbereich

Es wurde ein erweiterter Kalibrierungsbereich von 0,02 bis 15 ng/µl mit Kalibrierungen von 0,1 bis 10 ng/µl (wie in EPA-Methode 525.2 angegeben) und von 0,1 bis 5 ng/µl (wie in EPA-Methode 525.3 angegeben) für alle 102 Zielsubstanzen verglichen. Die Berechnungen der Kalibrierungskurven erfolgten gemäß den Anforderungen der Methode und typischen Vorgehensweisen von Umweltlaboratorien. Zunächst wurde versucht, die Standards aller 10 Konzentrationsniveaus mit einem durchschnittlichen Response-Faktor zu verwenden. Gemäß Methode 525.2 ist eine Kalibrierung durch einen durchschnittlichen Response-Faktor oder eine Regression zulässig, solange die Akzeptanzkriterien erfüllt werden.

- Wurde hierbei eine relative Standardabweichung von weniger als 30 % 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 Bereich von 30 % oder erfüllte sie das Kriterium für die prozentuale relative Standardabweichung nicht, wurden Kalibrierungsniveaus mit geringerer 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. Beide Kalibrierungsmethoden – lineare Regression oder durchschnittliche Response-Faktoren – erfordern, dass die berechnete Konzentration bei jedem Kalibrierungsniveau innerhalb von 30 % der tatsächlichen Konzentration liegt.

Abbildung 3 zeigt den Vergleich der relativen Standardabweichungen für jeden der drei Kalibrierungsbereiche für alle Zielsubstanzen auf Basis des durchschnittlichen Response-Faktors. Ausnahmen sind Chlorthalonil, Endosulfan I und Endosulfansulfat. Jede dieser Verbindungen erforderte nur für den erweiterten Kalibrierungsbereich (0,02–15 ng/µl) eine gewichtete lineare Regression, siehe Tabelle A2 im Anhang. Wenn die Kalibrierungsbereiche von EPA 525.2 und 525.3 getestet wurden, hatten alle Verbindungen eine relative Standardabweichung (%RSD) für den durchschnittlichen Response-Faktor von unter 30 %, und die berechneten Konzentrationen lagen innerhalb von 30 % der tatsächlichen Konzentrationen für alle Zielsubstanzen. Tabelle 3 führt die

Mittelwerte und die Standardabweichungen der relativen Standardabweichungen (RSD) der Zielsubstanzen für die einzelnen Kalibrierungsbereiche auf. Die Verteilung der relativen Standardabweichungen für die Kalibrierungen von 0,1 ng/µl bis 5 und 10 ng/µl sind nahezu identisch, während der erweiterte Kalibrierungsbereich, der zwei Konzentrationen unterhalb und eine oberhalb des von EPA 525.2 angegebenen Bereichs enthält, einen Anstieg bei der durchschnittlichen relativen Standardabweichung zeigte. Response-Faktoren für Ersatzverbindungen, die über die 10 Konzentrationsniveaus der Zielsubstanzen bei 5 ng/µl gehalten wurden, wurden ebenfalls überwacht und sind in Tabelle A3 im Anhang aufgeführt. Diese Response-Faktoren waren in den in Tabelle 3 gezeigten Berechnungen nicht einbezogen. Die Zunahme für den erweiterten Konzentrationsbereich erklärt sich durch seinen weiteren dynamischen Bereich und die niedrigen Konzentrationen für ein Single Quadrupol MSD. In allen drei Fällen für den Kalibrierungsbereich wurde die Kalibrierung erfolgreich auf Basis der Methodenkriterien erreicht (Response-Faktoren für alle Zielsubstanzen sind in Tabelle A1 im Anhang aufgeführt).

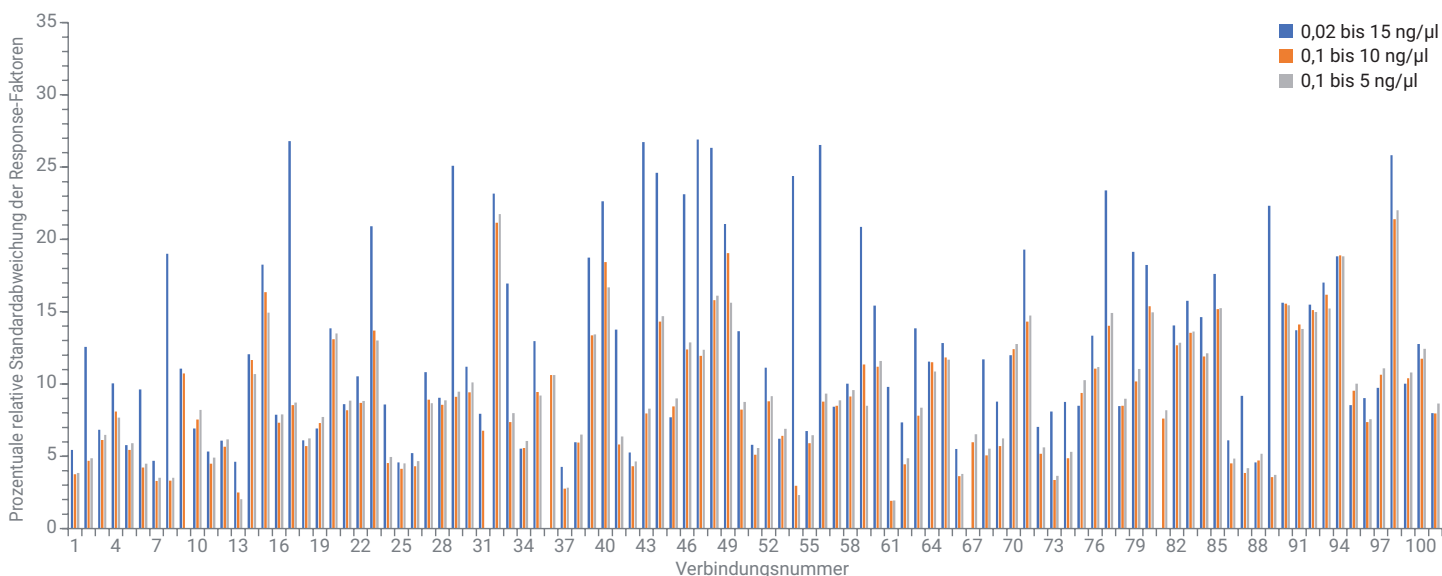


Abbildung 3: Vergleich der prozentualen relativen Standardabweichungen (RSD) der Zielanalyten für die Kalibrierungsbereiche von 0,02 bis 15 ng/µl (blau), 0,1 bis 10 ng/µl (orange) und 0,1 bis 5 ng/µl (grau). Die identifizierten Verbindungen sind im Anhang in Tabelle A1 aufgeführt.

Tabelle 3: Statistische Daten für drei Kalibrierungsbereiche der Zielanalyten.

Kalibrierungsbereich (ng/µl)	Durchschn. RSD der RF	Standardabweichungen der durchschn. RSD RF	Zielsubstanzen, bei denen eine lineare Regression erforderlich ist
0,02–15	12,71	6,60	Chlorothalonil, Endosulfan I, Endosulfansulfat
0,1-10	8,97	4,46	
0,1-5	8,96	4,45	

Schlussfolgerungen

Die Anforderungen an die Kalibrierung für die Analyse halbfüchtiger Verbindungen in Trinkwasser gemäß EPA-Methode 525 konnten mit dem 8890 GC- und 5977 MSD-System erfüllt werden. Für viele der 102 Zielanalyten kann die Kalibrierung über einen erweiterten Bereich von 0,02 bis 15 ng/µl erfolgen, indem den EPA-Methodenrichtlinien für die Erstellung einer Kalibrierungskurve gefolgt wird. In Übereinstimmung mit der früheren Untersuchung mit einem Intuvo 9000 GC- und 5977 MSD-System unterstützt eine 9-mm-Drawout-Linse den Nachweis von Verbindungen und die Linearität für den erweiterten Kalibrierungsbereich.

Literatur

1. Padilla-Sánchez, J.A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A.G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, 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, 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, USA, **2016**.
5. Giardina, M. Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Drinking Water on the Agilent Intuvo and 5977 with Extended Calibration Range, *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5994-0013EN, **2018**.
6. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Methods with an Agilent 8890 GC/ 5977B GC/MSD Combined System, *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5994-0444EN, **2019**.

Anhang A

Tabelle A1: Retentionszeiten, Response-Faktoren, durchschnittlicher Response-Faktor und prozentuale relative Standardabweichung (% RSD) für Zielsubstanzen von 0,02 bis 15 ng/µl.

Nr.	Verbindung	RT (min)	Konzentrationsniveau (ng/µl)										Durchschn. RF	% RSD
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isophoron	5,671	1,106	1,039	0,979	1,010	1,035	1,067	1,088	1,102	1,066	0,983	1,048	4,42
2	Dichlorvos	6,426	0,636	0,695	0,737	0,678	0,714	0,742	0,750	0,748	0,754	0,693	0,715	5,44
3	Hexachlorcyclopentadien	7,249	Nicht zutreffend	0,349	0,338	0,324	0,342	0,345	0,364	0,370	0,362	0,333	0,347	4,37
4	EPTC	7,412	0,437	0,391	0,408	0,443	0,431	0,459	0,482	0,482	0,472	0,434	0,444	6,82
5	Mevinphos	8,109	0,641	0,809	0,758	0,740	0,812	0,815	0,883	0,893	0,910	0,843	0,811	10,04
6	Butylat	8,203	0,496	0,432	0,427	0,442	0,462	0,479	0,490	0,496	0,476	0,442	0,464	5,77
7	Vernolat	8,434	0,401	0,420	0,499	0,479	0,512	0,512	0,535	0,542	0,528	0,485	0,491	9,63
8	Dimethylphthalat	8,486	1,456	1,328	1,330	1,307	1,335	1,389	1,417	1,417	1,340	1,241	1,356	4,68
9	Etridiazol	8,528	Nicht zutreffend	0,169	0,186	0,191	0,183	0,182	0,198	0,196	0,194	0,181	0,187	4,92
10	2,6-Dinitrotoluol	8,628	0,212	0,222	0,220	0,220	0,242	0,249	0,267	0,282	0,285	0,263	0,246	11,06
11	Pebulat	8,633	0,565	0,617	0,542	0,543	0,606	0,635	0,645	0,650	0,620	0,565	0,599	6,93
12	Acenaphthylen	8,769	1,868	1,893	1,954	1,912	1,984	2,083	2,134	2,152	2,045	1,887	1,991	5,32
13	Chloroneb	9,309	0,424	0,471	0,422	0,438	0,489	0,466	0,491	0,484	0,460	0,422	0,457	6,09
14	2-Chlorbiphenyl (BZ-Nr. 1)	9,367	1,100	1,125	1,114	1,049	1,085	1,094	1,090	1,101	1,041	0,955	1,075	4,61
15	Tebuthiuron	9,561	0,376	0,343	0,387	0,345	0,398	0,412	0,451	0,465	0,484	0,447	0,411	12,07
16	2,4-Dinitrotoluol	9,755	0,220	0,274	0,267	0,266	0,275	0,300	0,346	0,374	0,387	0,360	0,307	18,26
17	Molinat	9,959	0,552	0,579	0,550	0,610	0,616	0,656	0,680	0,677	0,657	0,601	0,618	7,88
18	Diethylphthalat	10,625	Nicht zutreffend	Nicht zutreffend	1,721	1,516	1,395	1,387	1,422	1,415	1,365	1,250	1,434	9,57
19	Fluoren	10,814	1,208	1,336	1,268	1,237	1,358	1,381	1,432	1,443	1,370	1,266	1,330	6,11
20	Propachlor	10,95	0,614	0,678	0,669	0,599	0,652	0,694	0,732	0,738	0,718	0,663	0,676	6,93
21	Ethoprophos	11,438	0,203	0,218	0,209	0,222	0,240	0,265	0,288	0,289	0,287	0,266	0,249	13,86
22	Cycloat	11,49	0,721	0,719	0,711	0,764	0,780	0,845	0,883	0,892	0,847	0,779	0,794	8,60
23	Chlorpropham	11,81	0,288	0,368	0,337	0,343	0,351	0,384	0,403	0,414	0,407	0,373	0,367	10,54
24	Trifluralin	11,894	Nicht zutreffend	0,155	0,214	0,188	0,184	0,210	0,242	0,253	0,259	0,239	0,216	16,38
25	<i>alpha</i> -Lindan	12,575	0,179	0,223	0,217	0,225	0,237	0,233	0,244	0,248	0,235	0,217	0,226	8,59
26	2,3-Dichlorbiphenyl (BZ-Nr. 5)	12,649	0,663	0,679	0,670	0,682	0,689	0,728	0,731	0,750	0,705	0,657	0,695	4,57
27	Hexachlorbenzol	12,67	0,474	0,427	0,434	0,447	0,457	0,476	0,476	0,492	0,456	0,421	0,456	5,21
28	Atraton	13,047	0,176	0,132	0,151	0,163	0,164	0,169	0,188	0,188	0,190	0,176	0,170	10,83
29	Prometon	13,246	0,133	0,137	0,142	0,137	0,146	0,153	0,170	0,168	0,165	0,154	0,150	9,04
30	Simazin	13,246	Nicht zutreffend	0,103	0,114	0,102	0,112	0,122	0,131	0,130	0,129	0,118	0,118	9,35
31	Atrazin*	13,403	0,196	0,210	0,227	0,208	0,241	0,255	0,270	0,269	0,259	0,240	0,237	11,19
32	<i>beta</i> -Lindan	13,388	0,129	0,115	0,131	0,125	0,130	0,138	0,150	0,148	0,140	0,130	0,134	7,94
33	Pentachlorphenol†	13,445	Nicht zutreffend	0,092	0,094	0,100	0,124	0,136	0,159	0,160	0,160	0,149	0,130	22,10
34	Propazin	13,529	Nicht zutreffend	0,163	0,173	0,158	0,181	0,184	0,195	0,196	0,187	0,165	0,178	7,90
35	<i>gamma</i> -Lindan	13,676	0,122	0,131	0,113	0,126	0,127	0,126	0,135	0,131	0,124	0,116	0,125	5,53
36	Pronamid	13,975	0,229	0,310	0,297	0,300	0,302	0,326	0,355	0,366	0,364	0,340	0,319	12,96

Nr.	Verbindung		Konzentrationsniveau (ng/µl)										Durchschn. RF	% RSD
		RT (min)	1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
37	Chlorthalonil	14,179	Lineare Regression											
38	Phenanthren	14,184	1,134	1,253	1,218	1,175	1,225	1,221	1,278	1,252	1,197	1,119	1,207	4,28
39	Anthracen	14,373	1,105	1,103	1,108	1,105	1,160	1,208	1,286	1,264	1,210	1,128	1,168	5,97
40	Terbacil	14,436	Nicht zutreffend	0,169	0,218	0,177	0,201	0,215	0,249	0,255	0,254	0,240	0,220	14,80
41	Methyl-Paraoxon	14,441	0,133	0,135	0,166	0,155	0,172	0,185	0,222	0,232	0,247	0,233	0,188	22,64
42	delta-Lindan	14,62	Nicht zutreffend	0,119	0,109	0,105	0,122	0,116	0,122	0,121	0,116	0,109	0,115	5,55
43	2,4,5-Trichlorbiphenyl (BZ-Nr. 29)	15,107	0,308	0,322	0,328	0,319	0,338	0,345	0,361	0,354	0,335	0,314	0,333	5,26
44	Alachlor*	15,867	Nicht zutreffend	0,183	0,190	0,178	0,181	0,197	0,216	0,215	0,210	0,197	0,196	7,40
45	Simetryn	16,009	Nicht zutreffend	0,188	0,216	0,211	0,238	0,257	0,293	0,296	0,291	0,274	0,252	15,96
46	Heptachlor	16,072	0,148	0,160	0,153	0,142	0,159	0,170	0,177	0,179	0,173	0,165	0,163	7,70
47	Ametryn	16,156	Nicht zutreffend	0,147	0,164	0,189	0,178	0,198	0,226	0,225	0,220	0,207	0,195	14,41
48	Prometryn	16,26	Nicht zutreffend	0,118	0,156	0,156	0,168	0,183	0,204	0,204	0,200	0,187	0,175	16,33
49	Terbutryn	16,669	Nicht zutreffend	0,129	0,145	0,164	0,187	0,195	0,220	0,221	0,223	0,207	0,188	18,47
50	Bromacil	16,737	0,133	0,181	0,157	0,159	0,189	0,194	0,221	0,227	0,263	0,244	0,197	21,07
51	Dibutylphthalat	16,916	1,879	1,609	1,249	1,221	1,295	1,367	1,492	1,491	1,431	1,344	1,438	13,66
52	2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (BZ-Nr. 47)	16,968	0,223	0,238	0,230	0,236	0,250	0,261	0,261	0,262	0,252	0,236	0,245	5,79
53	Metolachlor	17,104	0,441	0,534	0,531	0,522	0,551	0,587	0,643	0,639	0,626	0,590	0,566	11,12
54	Chlorpyrifos	17,194	0,154	0,138	0,143	0,141	0,148	0,155	0,167	0,163	0,158	0,148	0,152	6,22
55	Aldrin	17,235	Nicht zutreffend	0,131	0,103	0,102	0,106	0,103	0,109	0,104	0,099	0,093	0,099	24,39
56	DCPA	17,324	0,234	0,249	0,243	0,250	0,275	0,270	0,286	0,282	0,271	0,252	0,261	6,74
57	Cyanazin	17,351	Nicht zutreffend	0,030	0,066	0,061	0,067	0,070	0,078	0,077	0,074	0,069	0,063	26,53
58	Triadimefon	17,56	0,369	0,302	0,316	0,308	0,321	0,344	0,374	0,377	0,365	0,343	0,342	8,42
59	Diphenamid	17,922	0,499	0,509	0,533	0,519	0,573	0,584	0,650	0,650	0,631	0,589	0,574	10,01
60	MGK-264a ⁺	17,99	Nicht zutreffend	0,252	0,329	0,316	0,330	0,360	0,381	0,387	0,432	0,404	0,339	20,86
61	MGK-264b ⁺	18,404	0,138	0,132	0,157	0,161	0,171	0,190	0,202	0,206	0,201	0,189	0,175	15,42
62	Heptachlorepoxyd	18,499	0,078	0,112	0,092	0,090	0,088	0,091	0,093	0,091	0,089	0,083	0,091	9,79
63	2,2',3',4,6-Pentachlorbiphenyl (BZ-Nr. 98)	18,64	0,151	0,178	0,180	0,173	0,185	0,192	0,196	0,194	0,185	0,174	0,181	7,34
64	gamma-Chlordan	19,28	0,094	0,112	0,130	0,126	0,129	0,143	0,151	0,152	0,146	0,136	0,132	13,86
65	Tetrachlorvinphos	19,463	0,287	0,217	0,231	0,219	0,226	0,245	0,277	0,282	0,288	0,267	0,254	11,55
66	Butachlor	19,589	0,195	0,188	0,196	0,206	0,219	0,224	0,257	0,261	0,262	0,243	0,225	12,83
67	Pyren	19,6	1,396	1,449	1,384	1,252	1,304	1,305	1,374	1,350	1,291	1,205	1,331	5,51
68	Endosulfan I	19,683	Lineare Regression											
69	alpha-Chlordan	19,689	0,087	0,104	0,117	0,116	0,123	0,129	0,132	0,129	0,126	0,117	0,118	11,71
70	trans-Nonachlor	19,767	0,133	0,145	0,153	0,159	0,159	0,168	0,179	0,177	0,168	0,158	0,160	8,79
71	Napropamid	19,972	0,362	0,368	0,370	0,357	0,377	0,424	0,472	0,476	0,467	0,435	0,411	11,99
72	Tricyclazol	20,181	0,163	0,164	0,213	0,192	0,218	0,241	0,273	0,278	0,272	0,253	0,227	19,30
73	p,p'-DDE	20,433	0,242	0,198	0,218	0,229	0,233	0,239	0,253	0,250	0,242	0,225	0,233	7,03
74	Dieldrin	20,538	0,270	0,215	0,215	0,213	0,217	0,225	0,234	0,227	0,220	0,205	0,224	8,10
75	2,2',4,4',5,6'-Hexachlorbiphenyl (BZ-Nr. 154)	20,601	0,210	0,160	0,194	0,197	0,207	0,211	0,222	0,216	0,206	0,193	0,202	8,76

Nr.	Verbindung	RT (min)	Konzentrationsniveau (ng/µl)										Durchschn. RF	% RSD
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
76	Endrin	21,193	0,059	0,060	0,062	0,047	0,055	0,051	0,060	0,057	0,056	0,053	0,056	8,50
77	Chlorobenzilat	21,492	0,259	0,280	0,303	0,289	0,316	0,341	0,375	0,377	0,376	0,354	0,327	13,34
78	Endosulfan II	21,544	Nicht zutreffend	0,023	0,023	0,024	0,029	0,030	0,033	0,033	0,032	0,030	0,029	14,44
79	4,4'-DDD	21,749	0,366	0,341	0,353	0,355	0,377	0,394	0,432	0,431	0,416	0,390	0,386	8,46
80	Endrinaldehyd	22	0,108	0,055	0,080	0,062	0,065	0,077	0,079	0,079	0,077	0,072	0,076	19,13
81	Norflurazon	22,614	Nicht zutreffend	0,203	0,189	0,197	0,204	0,226	0,259	0,269	0,272	0,251	0,230	14,38
82	Endosulfansulfat	22,734	Lineare Regression											
83	Benzylbutylphthalat	22,818	0,416	0,438	0,453	0,448	0,499	0,536	0,597	0,599	0,597	0,555	0,514	14,06
84	p,p'-DDT	22,918	0,248	0,239	0,264	0,267	0,292	0,321	0,353	0,362	0,360	0,336	0,304	15,75
85	Hexazinon	23,054	0,403	0,472	0,484	0,488	0,522	0,563	0,621	0,642	0,626	0,584	0,541	14,63
86	Bis(2-ethylhexyl)adipat	23,452	0,455	0,371	0,420	0,497	0,485	0,534	0,611	0,635	0,629	0,588	0,523	17,61
87	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorbiphenyl (BZ-Nr. 171)	24,375	0,145	0,156	0,163	0,159	0,160	0,168	0,178	0,176	0,172	0,160	0,164	6,10
88	Benz[a]anthracen	24,401	1,510	1,301	1,219	1,146	1,125	1,184	1,238	1,246	1,212	1,127	1,231	9,19
89	Chrysen	24,522	1,162	1,218	1,181	1,094	1,139	1,200	1,249	1,249	1,189	1,106	1,179	4,59
90	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorbiphenyl (BZ-Nr. 200)	24,538	Nicht zutreffend	0,243	0,236	0,258	0,239	0,252	0,257	0,254	0,243	0,225	0,245	4,47
91	Methoxychlor	24,658	0,537	0,535	0,525	0,528	0,610	0,655	0,727	0,757	0,760	0,706	0,634	15,63
92	Bis(2-ethylhexyl)phthalat	25,334	1,035	0,817	0,706	0,697	0,732	0,817	0,910	0,959	0,955	0,890	0,852	13,71
93	Fenarimol	26,309	0,159	0,154	0,166	0,153	0,172	0,189	0,212	0,225	0,222	0,208	0,186	15,50
94	cis-Permethrin	27,405	0,278	0,242	0,269	0,267	0,286	0,312	0,360	0,379	0,389	0,361	0,314	17,01
95	trans-Permethrin	27,625	0,606	0,593	0,562	0,599	0,678	0,756	0,855	0,901	0,904	0,840	0,729	18,84
96	Benzo[b]fluoranthren	28,322	1,138	1,080	1,032	1,095	1,121	1,210	1,301	1,327	1,276	1,198	1,178	8,55
97	Benzo[k]fluoranthren	28,422	0,986	1,110	1,135	1,089	1,178	1,262	1,339	1,243	1,296	1,208	1,185	9,04
98	Benzo[a]pyren	29,376	1,009	1,055	0,932	1,031	1,096	1,156	1,224	1,263	1,227	1,157	1,115	9,73
99	Fluridon	29,643	Nicht zutreffend	0,451	0,554	0,490	0,582	0,661	0,794	0,861	0,819	0,745	0,662	22,69
100	Indeno[1,2,3-cd]pyren	32,799	1,126	1,060	1,142	1,035	1,146	1,239	1,331	1,386	1,334	1,233	1,203	10,02
101	Dibenz[a,h]anthracen	32,935	0,993	1,078	1,041	1,119	1,189	1,299	1,375	1,442	1,362	1,262	1,216	12,76
102	Benzo[g,h,i]perylene	33,496	1,226	1,197	1,249	1,208	1,253	1,363	1,432	1,497	1,381	1,253	1,306	7,98

* Atrazin- und Alachlor-Konzentrationsniveaus: 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0, 5,07, 10, 20 und 30,67 ng/µl.

* Konzentrationsniveaus von Pentachlorphenol: 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2,0, 4,0, 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, 5,0 und 7,67 ng/µl.

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

Nr.	Verbindung	RT (min)	Konzentrationsniveau (ng/µl)									
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)
37	Chlorthalonil	14,179	Nicht zutreffend	0,039	0,117	0,193	0,495	1,017	2,710	4,948	10,513	14,648
		$y = 0,053290x - 0,001789$; Gewichtung 1/x; $R^2 = 0,9978$										
68	Endosulfan I	19,683	Nicht zutreffend	0,054	0,106	0,193	0,537	1,066	2,747	5,250	10,149	14,584
		$y = 0,007419x - 7,778928 \times 10^{-5}$; Gewichtung 1/x; $R^2 = 0,9977$										
82	Endosulfansulfat	22,734	0,022	0,037	0,110	0,186	0,518	1,035	2,661	5,258	10,254	14,621
		$y = 0,013198x - 2,280692 \times 10^{-4}$; Gewichtung 1/x; $R^2 = 0,9981$										

Tabelle A3: Retentionszeiten, Response-Faktoren, durchschnittlicher Response-Faktor und prozentuale relative Standardabweichung (% RSD) für Ersatzsubstanzen, deren Konzentrationen bei 5 ng/µl gehalten wurden, während Zielsubstanzen im Bereich von 0,02 bis 15 ng/µl lagen.

Nr.	Ersatzsubstanzen	RT (min)	Konzentrationsniveau (ng/µl)										Durchschn. RF	% RSD
			1 (5)	2 (5)	3 (5)	4 (5)	5 (5)	6 (5)	7 (5)	8 (5)	9 (5)	10 (5)		
S1	1,3-Dimethyl-2-nitrobenzol	6,086	0,291	0,300	0,289	0,294	0,292	0,291	0,301	0,294	0,299	0,293	0,294	1,47
S2	Pyren-d ₁₀	19,537	1,106	1,112	1,115	1,101	1,107	1,113	1,111	1,113	1,109	1,120	1,111	0,49
S3	Triphenylphosphat	23,515	0,258	0,251	0,246	0,242	0,271	0,266	0,263	0,247	0,269	0,271	0,258	4,29
S4	Perylen-d ₁₂	29,586	1,024	1,029	1,002	1,021	1,022	1,069	1,039	1,050	1,068	1,077	1,040	2,39

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 14. Februar 2019
5994-0646DEE

