

Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen durch Gaschromatographie/ Massenspektrometrie mit dem Agilent Sinterfritten-Liner

Autor

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Die Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) ist ein fester Bestandteil der Analytik halbflüchtiger organischer Substanzen in Umweltmatrizes. Je nach Komplexität der Matrix, die beispielsweise im Fall bestimmter Umweltmatrizes wie Böden oder Abwässer viele nicht flüchtige Verbindungen enthalten kann, ist die Auswahl des Liners entscheidend für eine längere Lebensdauer und kurze Ausfallzeiten des GC/MS-Systems. Der Sinterfritten-Liner von Agilent gewährleistet sowohl eine längere Lebensdauer des GC/MS-Systems vor der Durchführung der Wartung des Einlasses als auch eine hervorragende Reproduzierbarkeit.

Einführung

Die Gaschromatographie/Massenspektrometrie gilt als die analytische Methode der Wahl für die Analytik halbflüchtiger organischer Substanzen (semivolatile organic compounds, SVOC).¹ Regulierungsbehörden haben Methoden und Leistungskriterien für die Messung von halbflüchtigen organischen Substanzen etabliert, die als Schadstoffe in Umwelt- und Industriematrizes identifiziert werden. So umfasst beispielsweise die Methode 8270 (Versionen 8270D und 8270E) der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA eine Liste von mehr als 200 Verbindungen, die für die GC/MS-Analyse in Feststoffabfall-, Boden-, Luft- und Wasserextrakten geeignet sind.^{2,3} Methode 8270 gilt für halbflüchtigen organischen Substanzen aus mehreren Arten von Analytklassen wie Säuren, Basen, neutralen Verbindungen und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH). Diese Methode enthält außerdem detaillierte Spezifikationen und Anforderungen für die quantitative Analyse von halbflüchtigen organischen Substanzen.

Ein wichtiges Verbrauchsmaterial bei der GC/MS ist der GC-Einlass-Liner. Die Aufrechterhaltung eines sauberen und inerten GC/MS-Systems beginnt mit dem Einlass, insbesondere mit dem Einlass-Liner. Ein sinnvoller Ausgangspunkt, um den Peak-Abbau im Einlass zu verhindern, ist daher die Verwendung von deaktivierten Linern. Liner mit deaktivierter Packung bieten eine große Oberfläche, die für effektivere Verdampfung sorgt und eine Barriere zum Schutz der GC-Säule und MS-Quelle vor komplexen, nicht flüchtigen Matrizes wie Böden darstellt. Eine häufig verwendete Packung ist Glaswolle. Jedoch kann Glaswolle als Bestandteil von Linern im Laufe der Lebensdauer des Liners zur erneuten Entstehung von aktiven Stellen führen, die sich durch eine Abnahme der Peak-Response oder den Abbau empfindlicher Verbindungen wie 4,4'-DDT bemerkbar machen. Ein Sinterfritten-Liner bietet einen vergleichbaren Verdampfungsraum und denselben Schutz vor komplexen nicht flüchtigen Matrizes wie Glaswolle-Liner, ist jedoch nicht anfällig für einen möglichen Verlust der Peak-Response durch Bruch der Glaswolle.

In dieser Application Note wird ausgeführt, wie Sinterfritten-Liner die Liner-Lebensdauer vor dessen Wechsel verlängern und eine hervorragende Reproduzierbarkeit von Liner zu Liner gewährleisten. Daher kann über mehrere Liner-Wechsel und Säulen Kürzungen hinweg dieselbe Kalibrierungskurve verwendet werden.

Experimentelles

Ein Satz von Standard-Stammlösungen, der 97 Zielsubstanzen und Ersatzsubstanzen enthielt, wurde als repräsentative Mischung aus Säuren, Basen und neutralen Verbindungen sowie Vertretern verschiedener organischer Verbindungsklassen von Nitrophenolen bis hin zu PAH ausgewählt. Zur Untersuchung der Wiederfindung sowie zur Kalibrierung wurde eine Mischung interner Standards aus sechs deuterierten PAH eingesetzt. Die Standard-Stammlösungen wurden kombiniert und in Dichlormethan verdünnt, um eine Standard-Arbeitslösung mit einer Konzentration von 200 µg/ml herzustellen. Anschließend wurde die Standard-Arbeitslösung verdünnt, um die folgenden nominellen Konzentrationen an Ziel- und Ersatzsubstanzen für die 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 Verbindungsnummer in Tabelle 1 wurde entsprechend der Retentionsreihenfolge der Ziel- und Ersatzsubstanzen vergeben, wobei die internen Standards am Ende der Tabelle außerhalb der Retentionsreihenfolge aufgeführt sind. Diese Nummern wurden vergeben, um die Komplexität der Abbildungen zu verringern. Der Tuning-Standard, der eine Mischung aus Benzidin, Pentachlorphenol, 4,4'-Diphenyltrichlorethan (4,4'-DDT) und Decafluordiphenyltrichlorethan (DFTPP) in einer Konzentration von 25 µg/ml enthielt, wurde eingesetzt, um die Einstellungen für die MS-Kalibrierung und das Tuning zu erhalten.

Eine zusammengesetzte Mischung von Böden, extrahiert mit Dichlormethan für die Analyse nach Methode 8270, die einen im Labor häufig auftretenden, repräsentativen Matrixrückstand darstellte, wurde von ESC Lab Sciences bezogen.

Tabelle 1: Zielsubstanzen, Ersatzsubstanzen und interne Standards.

Nr.	Verbindung
1	N-Nitrosodimethylamin
2	2-Picolin
3	Methansulfonsäuremethylester
4	2-Fluorphenol (Ersatz)
5	Methansulfonsäureethylester
6	Phenol-d ₅ (Ersatz)
7	Phenol
8	Anilin
9	Bis(2-Chloroethyl)ether
10	2-Chlorphenol
11	1,3-Dichlorbenzol
12	1,4-Dichlorbenzol
13	Benzylalkohol
14	1,2-Dichlorbenzol
15	2-Methylphenol (o-Cresol)
16	Bis-(2-chlor-1-methylethyl)ether
17	Acetophenon
18	p-Cresol
19	N-Nitroso-di-n-propylamin
20	Hexachlorethan
21	Nitrobenzol-D ₅ (Ersatz)
22	Nitrobenzol
23	1-Nitrosopiperidin
24	Isophoron
25	2-Nitrophenol
26	2,4-Dimethylphenol
27	Bis-(2-chlorethoxy)methan
28	Benzoessäure
29	2,4-Dichlorphenol
30	1,2,4-Trichlorbenzol
31	Naphthalin
32	2,6-Dichlorphenol
33	m-Chloroanilin
34	Hexachlorbutadien
35	N-Nitrosobutylamin
36	4-Chlor-3-methylphenol
37	2-Methylnaphthalin
38	Hexachlorcyclopentadien
39	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

Nr.	Verbindung
40	2,4,6-Trichlorphenol
41	2,4,5-Trichlorphenol
42	2-Fluorbiphenyl (Ersatz)
43	1-Chlornaphthalin
44	2-Chlornaphthalin
45	o-Nitroanilin
46	Dimethylphthalat
47	2,6-Dinitrotoluol
48	Acenaphthylen
49	m-Nitroanilin
50	Acenaphthen
51	2,4-Dinitrophenol
52	4-Nitrophenol
53	Pentachlorbenzol
54	2,4-Dinitrotoluol
55	Dibenzofuran
56	1-Naphthylamin
57	2,3,4,6-Tetrachlorphenol
58	2-Naphthylamin
59	Diethylphthalat
60	Fluoren
61	4-Chlorphenylphenylether
62	p-Nitroanilin
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol
64	Diphenylamin
65	Azobenzol
66	2,4,6-Tribromphenol (Ersatz)
67	Phenacetin
68	4-Bromphenylphenylether
69	Hexachlorbenzol
70	Pentachlorphenol
71	4-Aminobiphenyl
72	Pentachlornitrobenzol
73	Pronamid
74	Phenanthren
75	Anthracen
76	Dibutylphthalat
77	Fluoranthren
78	Benzidin
79	Pyren

Nr.	Verbindung
80	p-Terphenyl-d ₁₄ (Ersatz)
81	p-(Dimethylamino)azobenzol
82	Benzylbutylphthalat
83	3,3'-Dichlorbenzidin
84	Benz[a]anthracen
85	Chrysen
86	Bis-(2-ethylhexyl)phthalat
87	Di-n-octylphthalat
88	Benzo[b]fluoranthren
89	7,12-Dimethylbenz[a]anthracen
90	Benzo[k]fluoranthren
91	Benzo(a)pyren
92	3-Methylcholanthren
93	Dibenzo[a,j]acridin
94	Indeno[1,2,3-cd]pyren
95	Dibenzo(a,h)anthracen
96	Benzo[g,h,i]perylene
97	1,4-Dichlorbenzen-d ₄ (interner Standard)
98	Naphthalin-d ₈ (interner Standard)
99	Acenaphthalin-d ₁₀ (interner Standard)
100	Phenanthren-d ₁₀ (interner Standard)
101	Chrysen-d ₁₂ (interner Standard)
102	Perylen-d ₁₂ (interner Standard)

Gerätemethoden

Das Agilent 7890B GC-System war mit einem einzelnen MS-Flussweg zum Anschluss an eine inerte Electron Impact Ionenquelle und eine 30 m DB-8270D Ultra Inert-Säule konfiguriert. In früheren Arbeiten zur EPA-Methode 8270 wurde eine 9 mm-Drawout-Platte getestet.⁴ Auf der Basis früherer Arbeiten konzentrierte sich diese Untersuchung auf die Verwendung der 9 mm-Drawout-Platte. In Tabelle 2 sind die verwendeten GC/MS-Geräte und Verbrauchsmaterialien zusammengestellt. Die GC- und MSD-Methodenparameter (Tabelle 3) wurden optimiert, sodass eine Methode von etwa 24 Minuten Dauer erhalten wurde, wobei die erforderliche Auflösung für Isomerenpaare erhalten blieb und die Leitlinien von EPA 8270 für Methodenparameter, wie z. B. Scanbereich und Scanrate, befolgt wurden. Für die Tests nach EPA 8270 wurde der Agilent Ultra Inert einseitig konischer Splitless-Liner mit Fritte (Abbildung 1) verwendet.

Geräte

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

Parameter	Wert
GC	Agilent 7890 GC
MS	Agilent 5977 GC/MSD mit inerter Elektronenstoß-Ionisationsquelle
Drawout-Platte	9 mm (Best.-Nr. G3870-20449)
Spritze	Agilent Blue Line 10 µl konische Kolbenspritze mit PTFE-Spitze (Best.-Nr. G4513-80203)
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 Fritte (Best.-Nr. 5190-5112)
Einlass-Septum	Agilent Advanced Green nicht klebendes 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)

Gerätebedingungen

Tabelle 3: GC- und MSD-Gerätebedingungen.

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	1 µl
Einlass	Split/Splitless 280 °C, Gepulst Splitless 30 psi bis 0,6 Minuten, Spülen 50 ml/min bei 0,6 Minuten, Geschaltete Septumlüftung 3 ml/min
Säulentemperaturprogramm	40 °C (0,5 Minuten lang halten), 10 °C/min bis 100 °C, 25 °C/min bis 260 °C, 5 °C/min bis 280 °C, 15 °C/min bis 320 °C (2 Minuten lang halten)
Trärgas und Flussrate	Helium mit 1,30 ml/min, konstanter Fluss
Transferlinientemperatur	320 °C
Ionenquellentemperatur	300 °C
Quadrupoltemperatur	150 °C
Scan	35 bis 500 m/z
Gain-Faktor	0,4
Schwellenwert	0
A/D-Proben	4



Abbildung 1: Ultra Inert einseitig konischer Splitlos-Liner mit Sinterfritte.

Ergebnisse und Diskussion

Gemäß Methode 8270 muss das GC/MS-System ausgewählte Tests auf Eignung für die quantitative Analyse bestehen, bevor Proben analysiert werden können, insbesondere wenn die Daten für die gesetzliche Berichterstellung verwendet werden. Bei den Eignungstests ist der DFTPP-Tuning-Standard eingeschlossen, der DFTPP, 4,4'-DDT, Pentachlorphenol und Benzidin enthält und mit dem das Tuning des MSD und die Inertheit des Flussweges validiert werden. DFTPP wird dabei zur Prüfung der Ionisierungs- und Detektionsfunktion des Massenspektrometers verwendet. Die Zersetzung von 4,4'-DDT zu 4,4'-DDE und 4,4'-DDD, oder deren Ausbleiben, wird zur Prüfung der Inertheit des Flussweges eingesetzt. Die Verbindungen Benzidin und Pentachlorphenol werden ebenfalls zur Prüfung der Systeminertheit verwendet, wobei Tailing des Benzidin-Peaks die Aktivität von Basen und Tailing des Pentachlorphenol-Peaks die Aktivität von Säuren anzeigt. Werden die Leistungskriterien von Methode 8270 nicht erfüllt, ist das System für die Analyse nicht geeignet und es muss eine Wartung durchgeführt werden.

Abbildung 2 zeigt ein Chromatogramm des Tuning-Standards in einer Konzentration von 25 µg/ml.

Methode 8270 schlägt eine Konzentration von 50 µg/ml vor mit dem Vorbehalt, dass für Geräte mit größerer Empfindlichkeit niedrigere Konzentrationen verwendet werden können. Für diese Untersuchung wurde 25 µg/ml gewählt, um eine Überladung der Säule und eine Verfälschung der Messung der Peaksymmetrie zu vermeiden. In Tabelle 4 sind die für DFTPP gemessenen Ionenverhältnisse zusammen mit den spezifizierten Verhältnissen und Bereichen für Methode 8270D aufgeführt. Bei Methode 8270E wird, wie in Tabelle 4 dargestellt, eine veränderte Anzahl von Ionen angezeigt, die den mit EPA-Methode 525 ermittelten

Ionen entspricht, d. h. ein kleinerer Satz von Ionen.³ Alle gemessenen Verhältnisse lagen deutlich innerhalb der erforderlichen Grenzen. Anhand des Tailing-Faktors (TF) der Verbindungen Pentachlorphenol und Benzidin wurde auf die Aktivität von Säuren bzw. Basen im System geprüft. Den Anforderungen der Methode entsprechend darf der bei 10 % der Peakhöhe gemessene TF für das extrahierte Quantifizierung nicht größer als 2,0 sein. Der TF für Pentachlorphenol betrug 1,0 und der für Benzidin 0,9, sodass beide Werte deutlich innerhalb der

Anforderungen lagen.

Die prozentuale Zersetzung von 4,4'-DDT wurde zur Bestimmung der Inertheit des Systems verwendet. Um die Systemeignungsprüfung zu bestehen, darf die kombinierte Flächensumme der für 4,4'-DDD und 4,4'-DDE extrahierten Ionen 20 % der für 4,4'-DDT ermittelten Fläche nicht übersteigen. Beim ersten Start des Systems mit dem Sinterfritten-Liner wurde eine prozentuale Zersetzung von 0,9 % bestimmt.

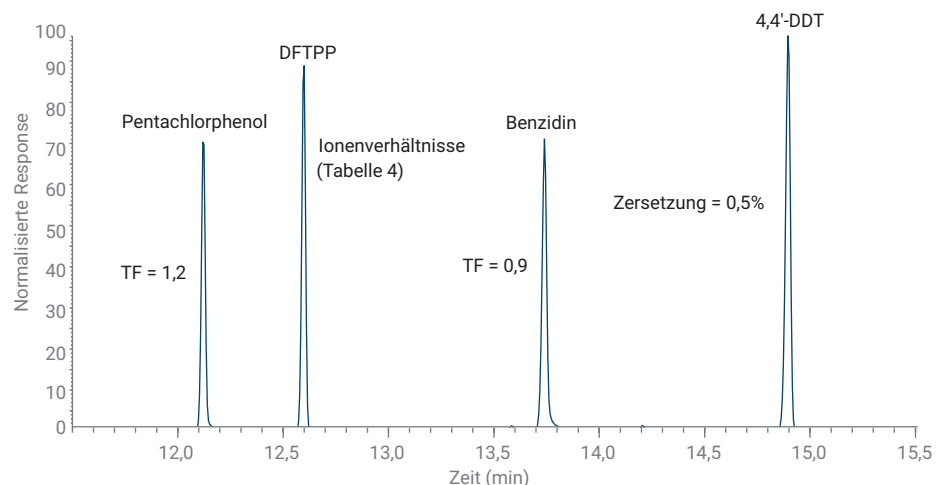


Abbildung 2: Totalionen-Chromatogramm einer DFTPP-Tuning-Mischung nach Methode 8270 auf dem Agilent 7890 GC, gekoppelt mit einem 5977 MSD mit Agilent Ultra Inert Sinterfritten-Liner.

Tabelle 4: DFTPP-Tuning-Test.

Zielsubstanz-masse	Relativ zur Masse	Untere Grenze %	Obere Grenze in %	Relative Abundanz %	bestanden/ nicht bestanden
51	198	10	80	27,4	Erfüllt
68	69	0	2	1,7	Erfüllt
70	69	0	2	0,5	Erfüllt
127	442	40	60	41,0	Erfüllt
197	442	0	1	0,7	Erfüllt
198	442	50	100	74,7	Erfüllt
199	198	5	9	6,8	Erfüllt
275	442	10	30	28,8	Erfüllt
365	198	1	100	4,1	Erfüllt
441	442	1	100	84,9	Erfüllt
442	442	100	100	100	Erfüllt
443	442	17	23	19,4	Erfüllt

Über die Verifizierung der Systemeinertheit und des MSD-Tuning hinaus verlangt Methode 8270 auch, dass für nahe beieinander eluierende Strukturisomer-Paare von wie z. B. Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen die chromatographische Auflösung nachgewiesen werden muss. Wenn diese Isomere gemeldet werden, darf das Tal zwischen den beiden Strukturisomeren nicht höher sein als 50 % der durchschnittlichen maximalen Höhe der Isomeren-Peaks.

Benzo[b]fluoranthen und Benzo[k]fluoranthen werden im Allgemeinen als Maß dafür ausgewählt, wie gut mithilfe des Systems oder eines Methodenparameters Isomere aufgelöst werden können. Andere Strukturisomere wurden ebenfalls als nahe beieinander eluierende Isomere identifiziert und auf ihre Auflösung hin untersucht, insbesondere die Paare Benz[a]anthracen und Chrysen, Phenanthren und Anthracen und 1-Naphthylamin und 2-Naphthylamin. In Abbildung 3A ist die für Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen erzielte Auflösung

dargestellt, wobei die Höhe des Tals weniger als 25 % der durchschnittlichen Höhe beträgt und damit die Kriterien für die Auflösung erfüllt. In den Abbildungen 3B–D ist die Trennung der anderen Isomerenpaare dargestellt; bei allen wurde eine Basislinienauflösung erzielt oder nahezu erzielt. Nach Bestehen der Systemeignungstests können die Kalibrierungsdaten erfasst werden. Abbildung 4 illustriert die Trennung von Zielsubstanzen, Ersatzsubstanzen und ISTD für die 24-Minuten-Methode.

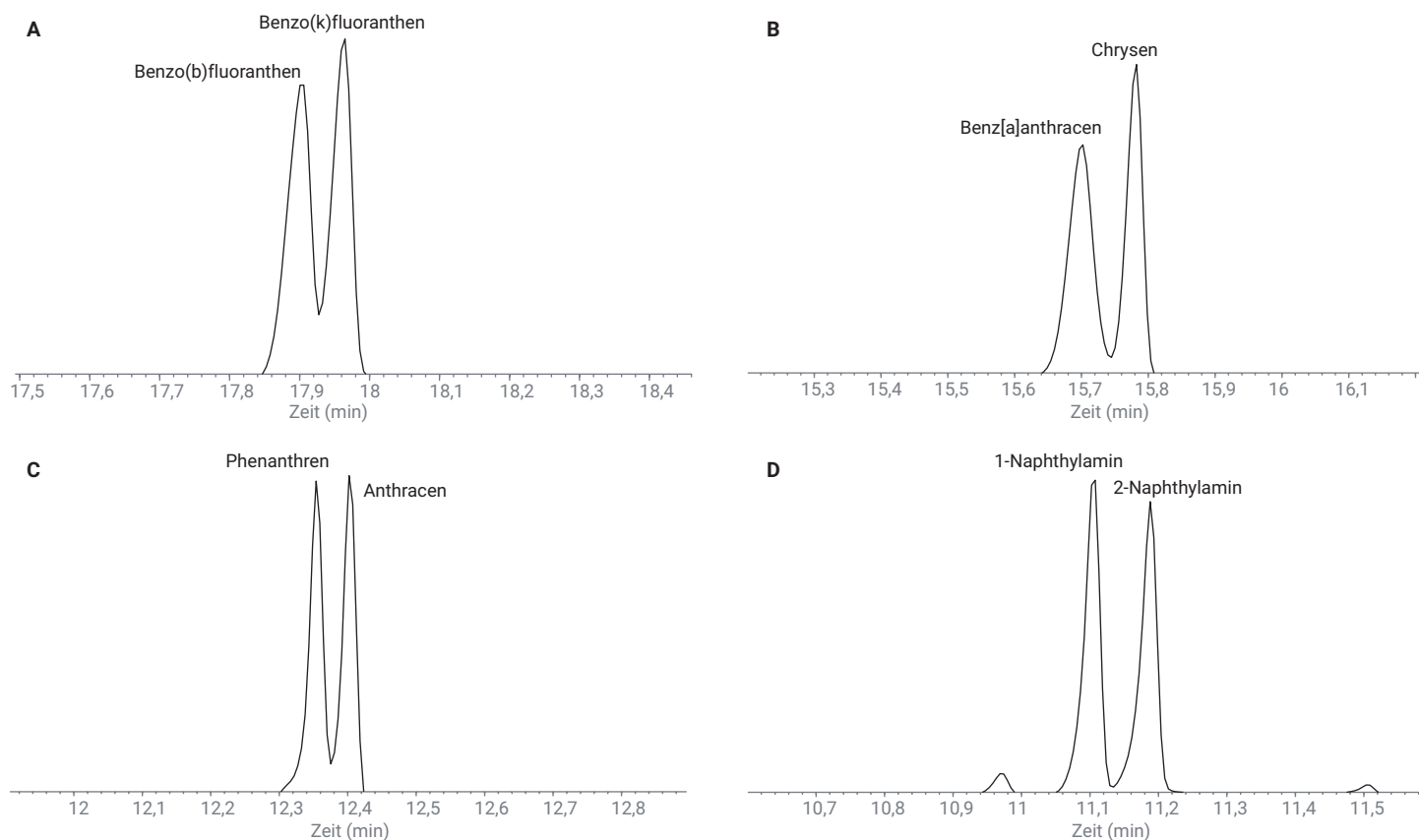


Abbildung 3: Extrahierte Ionenchromatogramme für Isomerenpaare: (A) Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen, 252 m/z; (B) Benz[a]anthracen und Chrysen, 228 m/z; (C) Phenanthren und Anthracen, 178 m/z, und (D) 1-Naphthylamin und 2-Naphthylamin, 143 m/z.

Anforderungen an die Kalibrierung

Die Kalibrierung ist unter Umständen die schwierigste Anforderung, die es gemäß der Methode 8270 zu erfüllen und aufrechtzuerhalten gilt. Die Liste der Zielverbindungen umfasst eine Reihe von säurehaltigen, basischen und neutralen Molekülen aus verschiedenen Analytklassen. Abbildung 4 zeigt das Chromatogramm der gesamten Mischung. Die Kalibrierungsart und der Kalibrierungsbereich für einen bestimmten Analyten sind abhängig von der Empfindlichkeit des GC/MS-Geräts und der Art der Verbindung. Einige Verbindungen sind empfindlicher gegenüber Oberflächenaktivität, Temperatur und Detektionseffizienz, weshalb mehrere Kalibrierungsmethoden verwendet und für die Quantifizierung akzeptiert werden. Bei der einfachsten und am häufigsten verwendeten Kalibrierung wird der durchschnittliche Response-Faktor herangezogen. Nach den Vorgaben der Methode müssen mindestens fünf Standardkonzentrationen verwendet werden und die relative Standardabweichung (RSD) der Response-Faktoren darf höchstens $\pm 20\%$ betragen. Abbildung 5 zeigt die prozentuale relative Standardabweichung für 93 der 97 Verbindungen über einen

Bereich von 0,1 bis 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ unter Verwendung von 13 Kalibrierungsniveaus. Die durchschnittliche relative Standardabweichung für die 93 Verbindungen lag bei 10,25 %.

Einige Verbindungen sind aktiv oder instabil und haben eine Tendenz zu Response-Faktoren, die sich in Abhängigkeit von der Konzentration ändern, insbesondere Dinitrophenol-Verbindungen. Bei diesen Analyten erlaubt Methode 8270 eine Kalibrierung mittels Kurvenanpassung. Die Methode schreibt vor, dass der Korrelationskoeffizient (R) größer als 0,99 sein muss und die berechnete Konzentration des Standards mit der geringsten Konzentration innerhalb von $\pm 20\%$ der

tatsächlichen Konzentration liegen muss. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Kalibrierungen für die verbleibenden vier der 97 Verbindungen auf, bei denen eine gewichtete lineare Regression mit kleinsten Quadraten mit einem Gewichtungsfaktor von $1/x$ verwendet wurde. In allen Fällen waren die angegebenen Kalibrierungskriterien erfüllt, wobei die Kalibrierungsbereiche so gewählt wurden, dass der breitestmögliche dynamische Bereich erhalten wurde und die Kriterien sich durch ein lineares Modell erfüllen ließen. Bei einem engeren dynamischen Bereich oder bei Verwendung eines Kalibrierungsmodells höherer Ordnung wäre die prozentuale Abweichung geringer.

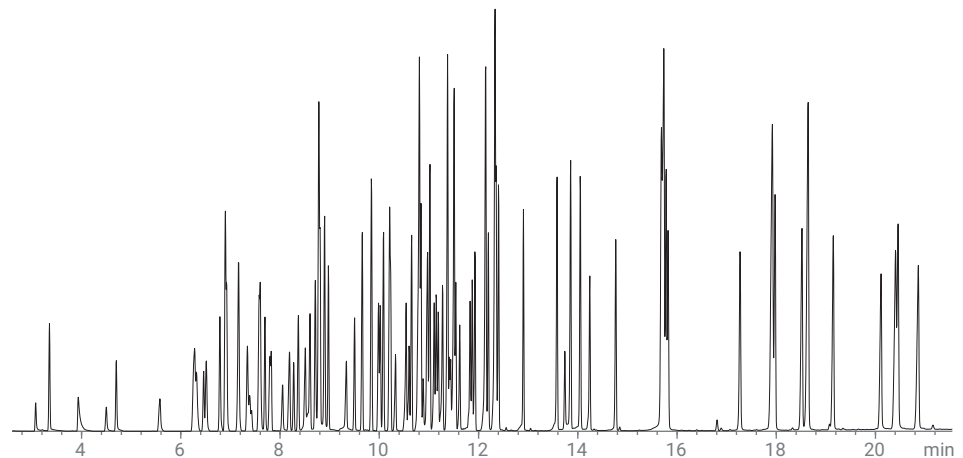


Abbildung 4: Das Totalionen-Chromatogramm zeigt die Trennung der Zielsubstanzen und Ersatzsubstanzen (jeweils 10 ng/ μl) und der internen Standards (40 ng/ μl).

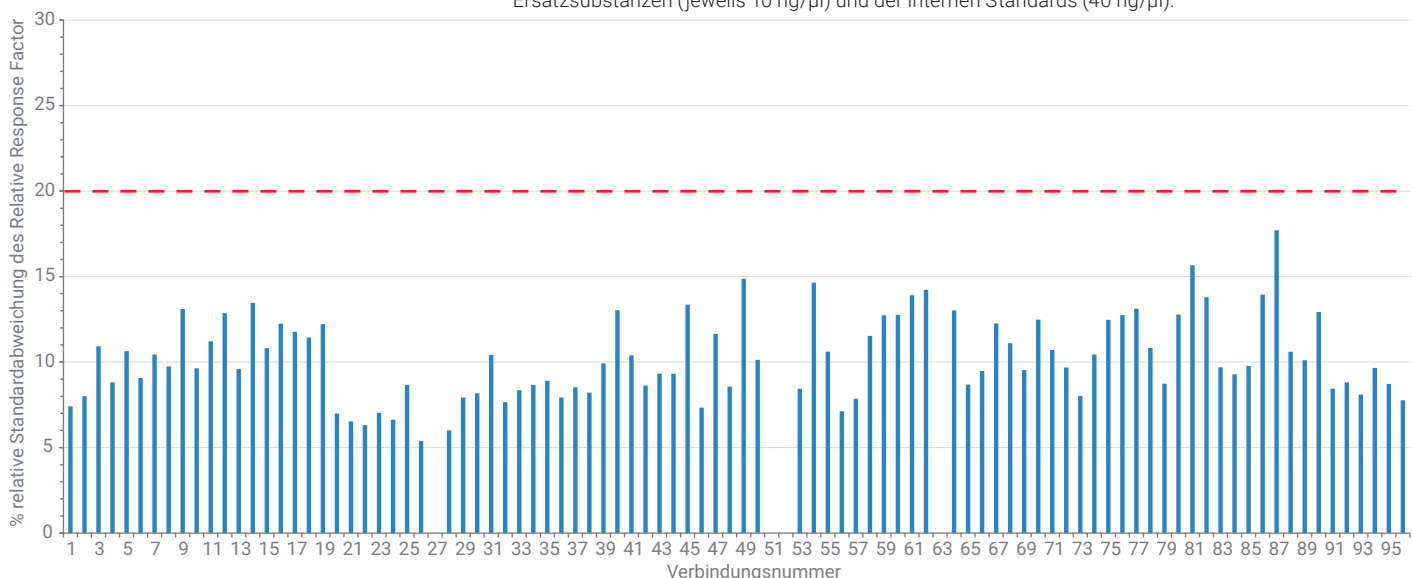


Abbildung 5: Prozentuale relative Standardabweichung für durchschnittlichen Response-Faktor für Kalibrierung von 0,1 bis 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Der Grenzwert der Methode 8270E für die prozentuale relative Standardabweichung des Response-Faktors ist durch die gestrichelte rote Linie gekennzeichnet. Ausführliche Informationen zu Response-Faktoren finden sich im Anhang.

Matrixstudie/Reproduzierbarkeit mit dem Sinterfritten-Liner

Um die Langlebigkeit des Sinterfritten-Liners zu beurteilen, wurde ein iterativer Zyklus von Matrixinjektionen und Leistungsprüfungen durchgeführt. In der Regel führen Umweltanalytiklabore in regelmäßigen Abständen vorbeugende Wartung wie z. B. Liner-Wechsel oder Kürzen der Säule durch, um eine Kontamination der Säule und der Quelle zu vermeiden und so die Systemeignung und die Integrität der Kalibrierung über längere Zeit aufrechtzuerhalten. Zu Vergleichszwecken wurde bei dieser Untersuchung die Strategie verfolgt, Matrixproben zu injizieren, bis die Bedingungen hinsichtlich der Systemeignung oder der Kalibrierung nicht mehr erfüllt waren, und dann durch korrektive Wartungsmaßnahmen, wie z. B. den Wechsel des Liners, eine akzeptable Leistung wiederherzustellen.

Während der Untersuchung wurden nach jeweils 10 Matrixinjektionen Leistungsprüfungen durchgeführt, die drei Messungen in Bezug auf Spezifikationen der Methode 8270E umfassten, d. h.:

- **QC:** Korrekte DFTPP-Tuning-Verhältnisse, Tailing-Faktoren für Pentachlorphenol und Pentachlorphenol kleiner als 2,0 und prozentuale Zersetzung von 4,4'-DDT von weniger als 20 %.
- **CCV:** Drift für mittleren Kalibrierungspunkt liegt innerhalb von ± 20 % für mehr als 10 % der Zielsubstanzen.
- **ISTD:** Prüfung, ob der Driftbereich der Peakfläche für den internen Standard nicht mehr als einen Faktor von 2 beträgt.

Vor der ersten Serie von Matrixinjektionen wurden das System und der Sinterfritten-Liner auf Systemeignung getestet, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, und unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sowie der in Tabelle 2 aufgelisteten Parameter der Methode 8270D kalibriert.

Tabelle 5: Ergebnisse der Kalibrierung mit gewichteter Regression mit kleinsten Quadraten.

Verbindungsnr.	Verbindung	R ²	Kalibrierungsbereich (µg/ml)	Prozentuale Differenz des Standards mit der niedrigsten Konzentration (± 30 % erforderlich)
27	Benzoesäure	0,9983	0,5 bis 100	20,0
51	2,4-Dinitrophenol	0,9989	0,5 bis 100	8,0
52	4-Nitrophenol	0,9958	0,2 bis 100	- 5,0
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	0,9964	0,5 bis 100	- 14,0

Ergebnisse der Untersuchung

QC-Ergebnisse

Im Verlauf der Untersuchung wurden zehn Liner sowie 260 Matrixinjektionen und, einschließlich Lösemittelblindproben und QC-Prüfungen, 370 Injektionen insgesamt getestet. In einer Sequenz wurden die QC- und CCV-Prüfungen jeweils vor den Matrixinjektionen durchgeführt. QC- und CCV-Prüfungen wurden außerdem nach jeweils 10 Matrixprobenaufgaben durchgeführt und jede Sequenz umfasste aus Effizienzgründen 20 aufeinander folgende Matrixinjektionen. Nach jeder Sequenz von 20 Matrixinjektionen wurden die QC- und CCV-Ergebnisse geprüft. Bei bestandener Prüfung wurde eine weitere Sequenz von 20 Matrixanalysen durchgeführt, bis die QC- und/oder CCV-Prüfung fehlschlug. Sobald der prozentuale Anteil an zersetztem DDT 20 % überstieg, wurden Liner und Septum gewechselt und Einlass und Turn-Top wurden schnell mithilfe von dichlormethangetränkten Tupfern gereinigt. Anschließend wurde das System mithilfe der QC- und CCV-Prüfungen erneut getestet. Nach jedem Liner-Wechsel fiel der prozentuale Anteil an Zersetzungsprodukt unter 20 % auf durchschnittlich 0,9 %, wobei der höchste Anteil an Zersetzungsprodukt bei 1,7 % und der niedrigste bei 0,4 % lag. Im Durchschnitt wurden 23 Matrixinjektionen durchgeführt,

bevor mit den Sinterfritten-Linern der Grenzwert für die prozentuale DDT-Zersetzung (20 %) erreicht oder überschritten wurde. Die Ursache für die Zersetzung von 4,4'-DDT ist wahrscheinlich die Ablagerung von Rückständen im Liner, da ein Wechsel des Liners die Zersetzung auf Werte deutlich unter dem Grenzwert von 20 % senkte (Abbildung 6). Säulen Kürzungen, die in der Grafik ebenfalls angegeben sind, wurden in der Regel nach der Erfassung von drei Datensätzen für Fritten-Liner vorgenommen.

Zur Nachverfolgung von Tailing-Faktoren enthielt die QC-Probe außerdem Pentachlorphenol und Benzidin. In Abbildung 7 sind die Tailing-Faktoren für Pentachlorphenol und Benzidin dargestellt, die nach der Installation eines Liners und nach jeweils einer Serie von 10 Matrixinjektionen gemessen wurden. Von den Matrixinjektionen 50 bis 80 an stieg der Tailing-Faktor für Pentachlorphenol von 1,1 auf 1,6, bewegte sich also auf den Grenzwert von 2,0 zu. Nach Kürzen der Säule und Installation eines neuen Liners lag der Tailing-Faktor wieder bei 1,0. Die Säule wurde nach einem Anstieg des Pentachlorphenol-Tailing-Faktors im Bereich von etwa 220 bis 240 Matrixinjektionen gekürzt. Nach Liner-Wechsel und Kürzen der Säule nahm der Tailing-Faktor auf 0,8 ab. Im Durchschnitt betrug der Tailing-Faktor für Pentachlorphenol 1,06 und der für Benzidin 0,94.

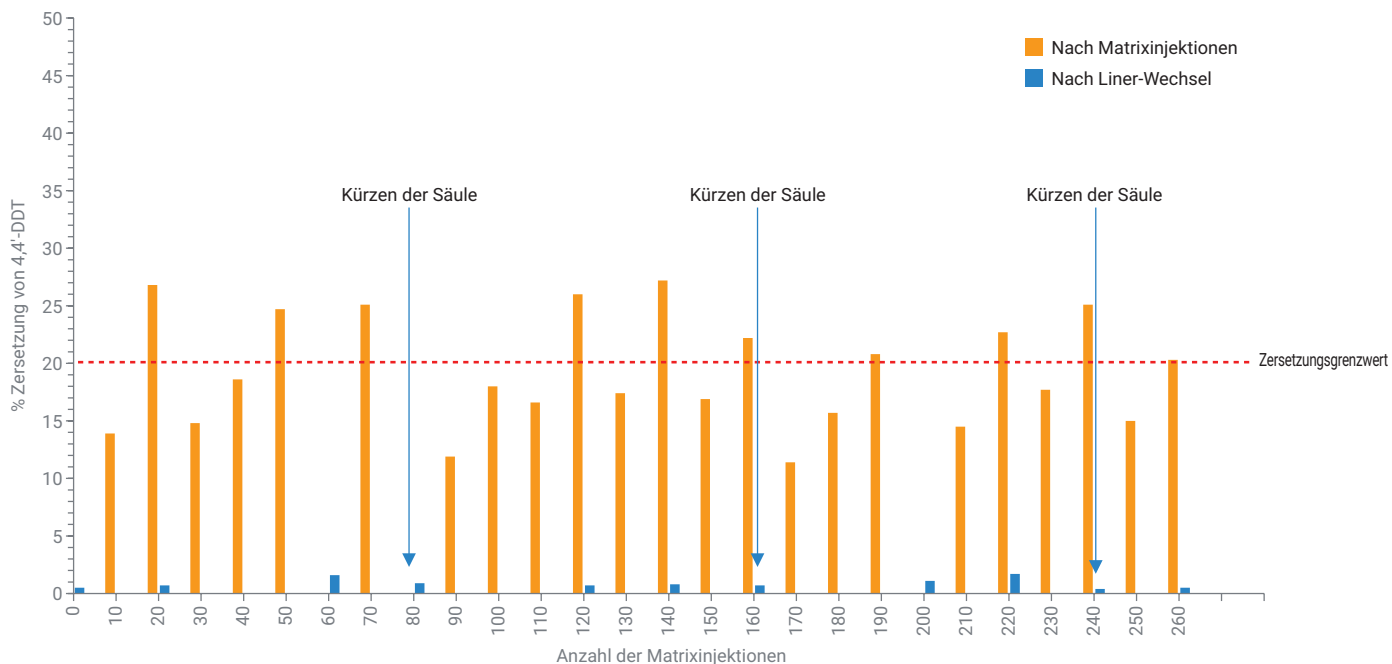


Abbildung 6: Zersetzung und Wiederfindung von 4,4'- DDT nach Liner-Wechsel (blau) und nach Matrixinjektion (orange). Der Zersetzungsgrenzwert von Methode 8270E ist durch die gestrichelte rote Linie gekennzeichnet. Säulen Kürzungen werden durch einen Pfeil bei der jeweiligen Matrix-Injektionsnummer angezeigt.

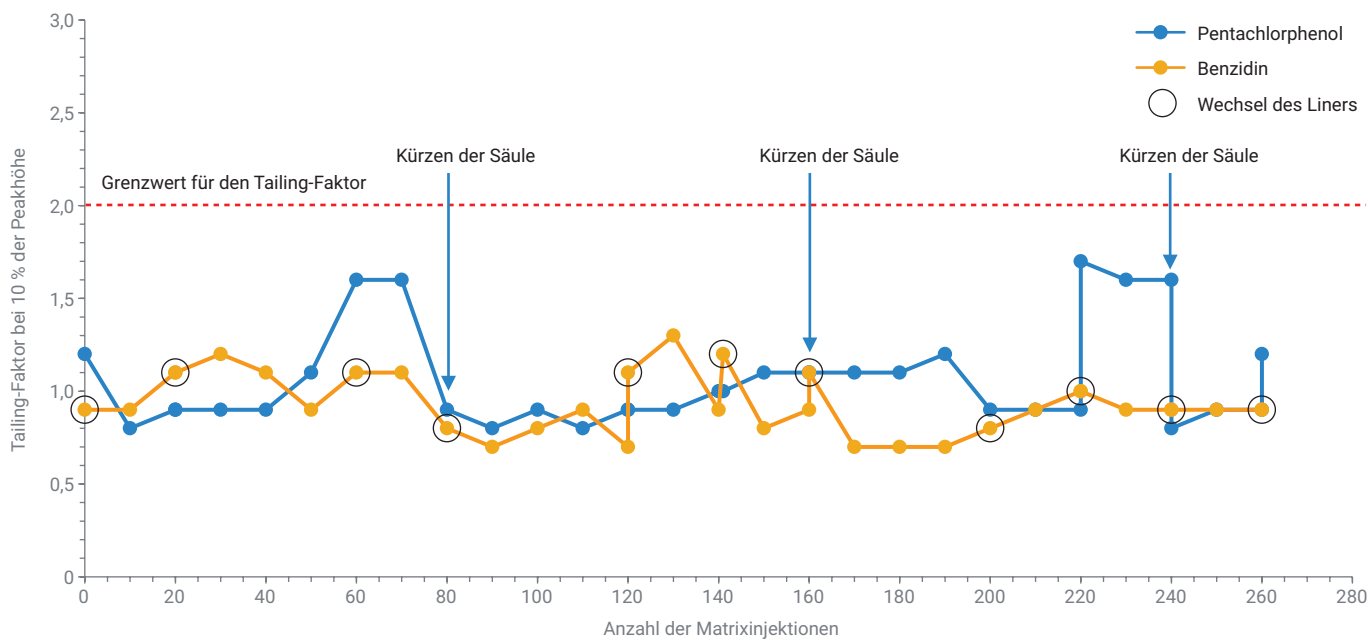


Abbildung 7. Messung der Tailing-Faktoren nach Liner-Wechseln und Säulen Kürzungen für Pentachlorophenol (blau) und Benzin (orange). Der Grenzwert von Methode 8270E für den Tailing-Faktor ist durch die gestrichelte rote Linie gekennzeichnet. Die einzelnen Liner-Wechsel sind durch einen schwarzen, offenen Kreis dargestellt, der zur einfacheren Darstellung der Liner-Wechsel im Verlauf der Matrixinjektionen der Messung des Benzin-Tailing-Faktors überlagert ist. Säulen Kürzungen werden durch einen Pfeil bei der entsprechenden Matrix-Injektionsnummer angezeigt.

CCV-Ergebnisse

Gemäß Methode 8270 muss die Kalibrierung alle 12 Stunden durch Injektion eines Standards bei einem mittleren Punkt der Kalibrierungskurve überprüft werden. Die berechnete Konzentration muss innerhalb von $\pm 20\%$ der tatsächlichen Konzentration liegen, damit die Kalibrierungskurve gültig ist. Bestehen mehr als 20 % der Verbindungen den Kalibrierungstest nicht, ist das System für die Analyse ungeeignet und es müssen korrigierende Maßnahmen durchgeführt werden. Bei dieser Untersuchung wurde der Aktionsgrenzwert für korrigierende Maßnahmen für die 96 Ziel- und Ersatzsubstanzen auf eine Nichtbestehensrate von 10 % bzw. auf mehr als neun außerhalb der Grenzen von $\pm 20\%$ liegende Substanzen gesenkt.

In Abbildung 8 sind die CCV-Ergebnisse dargestellt, wobei ein Nichtbestehen der CCV-Prüfung entweder vor oder bei derselben Injektionsnummer vorlag, bei der auch der Grenzwert für die prozentuale DDT-Zersetzung überschritten wurde. Bei Liner 2 lagen nach 30 Matrixinjektionen neun Verbindungen außerhalb der Methodenspezifikationen, ein Wert, der sich in der Nähe des Studiengrenzwertes bewegte. In Tabelle 3 des Anhangs sind die Verbindungen aufgelistet, die nach der Liner-Installation und nach Erreichen oder Überschreiten des Grenzwerts von 20 % für den Anteil an zersetztem DDT außerhalb der CCV-Grenzen lagen. Nach jedem Liner-Wechsel fiel die Anzahl an Verbindungen, die den Kalibrierungstest nicht bestanden, unter den Untersuchungsgrenzwert von 10 %

oder blieb unter diesem Wert. Es ist zu beachten, dass ein Liner-Wechsel die Anzahl der Verbindungen, die die Kalibrierungsprüfung nicht bestehen, senkt, außer beim Wechseln des Liners nach mehr als 200 Matrixinjektionen. Für diese späten Liner und Matrixinjektionen liegen die Nichtbestehensraten immer noch deutlich unter dem Untersuchungsgrenzwert von 10 %, doch sind die Raten u. U. höher als frühere Werte, weil Matrix in die Säule eingewandert ist. Ein Wechsel der Säule verringerte die CCV-Nichtbestehensrate auf zwei Verbindungen, 4-Aminobiphenyl und Benzidin. Beide Verbindungen zeigten eine höhere Response als bei der anfänglichen Kalibrierung, was darauf hinweist, dass die Ursache des Nichtbestehens der CCV-Prüfung auf die Säule beschränkt war und den Flussweg oder die Ionenquelle nicht betraf.

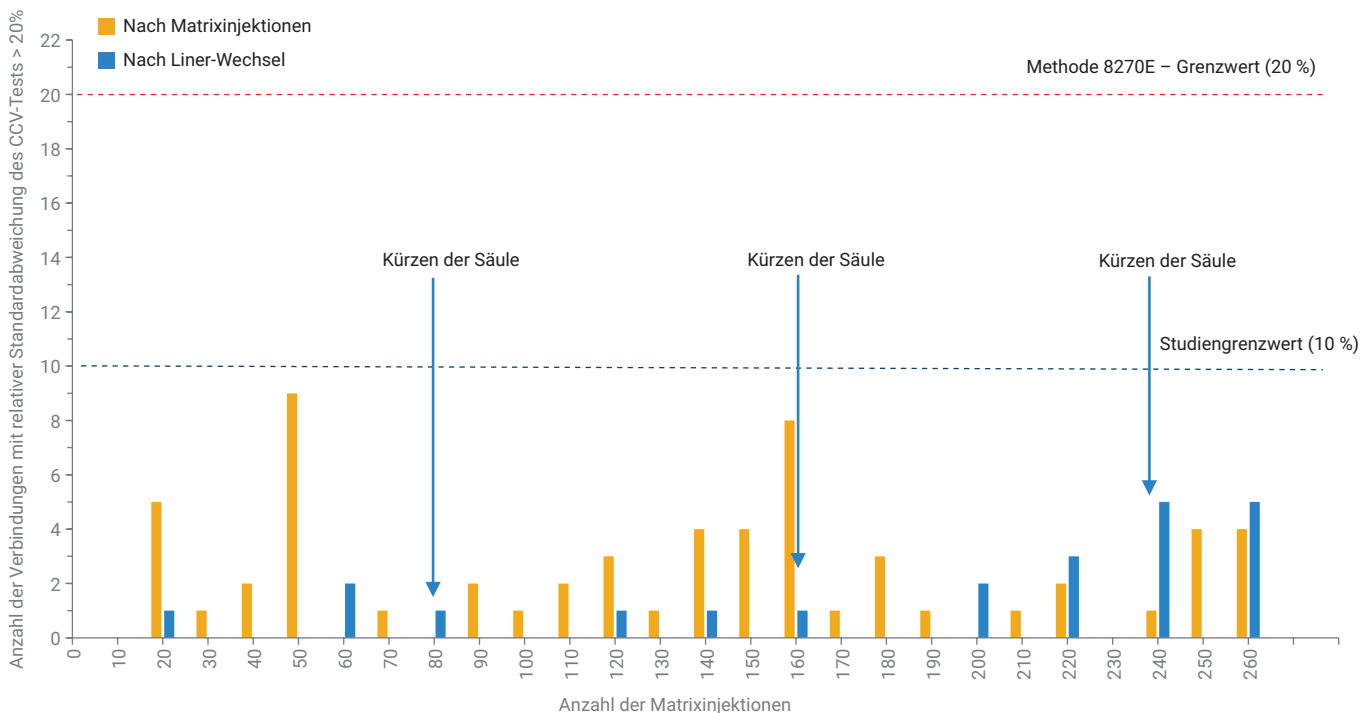


Abbildung 8: Anzahl der Verbindungen, die den CCV-Test nicht bestanden haben, nach Liner-Wechsel (blau) und nach Matrixinjektionen (orange). Der Grenzwert der Methode 8270E ist durch eine gestrichelte rote Linie, der Grenzwert der Untersuchung durch eine gestrichelte blaue Linie gekennzeichnet. Säulen Kürzungen werden durch einen Pfeil bei der entsprechenden Matrix-Injektionsnummer angezeigt.

ISTD-Ergebnisse

Methode 8270 schreibt vor, dass bei internen Standards die Variabilität hinsichtlich der Fläche den Faktor 2 (von 50 % bis 200 %) nicht überschreiten darf, wenn die Flächen normalisiert sind. Wird dieser Faktor von der Kalibrierungsfläche überschritten, ist das System für die Analyse ungeeignet und es müssen korrigierende Maßnahmen durchgeführt werden. In der Regel geht der Verlust der Response der internen Standards auf eine Kontamination

der Ionenquelle zurück. Abbildung 9 zeigt die normalisierte Fläche für die internen Standards bei 260 Injektionen. Während der Untersuchung blieb die Fläche der internen Standards innerhalb des spezifizierten Bereichs. Bei Liner 2 (Matrixinjektionen 20 bis 50) kam es im Verlauf der 30 Matrixinjektionen zu einer stetigen Zunahme der normalisierten Fläche des ISTD auf 1,25, wobei zu diesem Zeitpunkt auch die prozentuale DDT-Zersetzung 20 % überstieg (Abbildung 6) und eine Anzahl

von neun Verbindungen erreicht wurde, die die CCV-Prüfung nicht bestanden (Abbildung 8 und Tabelle A3 im Anhang). Nach Installation eines neuen Liners nahm die normalisierte Fläche leicht ab, blieb aber innerhalb der Grenzen für die ISTD-Fläche. Im Zeitverlauf lag hinsichtlich der normalisierten ISTD-Fläche ein Abwärtstrend vor, der zu erwarten ist, da die Säule und die Ionenquelle durch kontinuierliche Injektionen von Bodenmatrix kontaminiert werden.

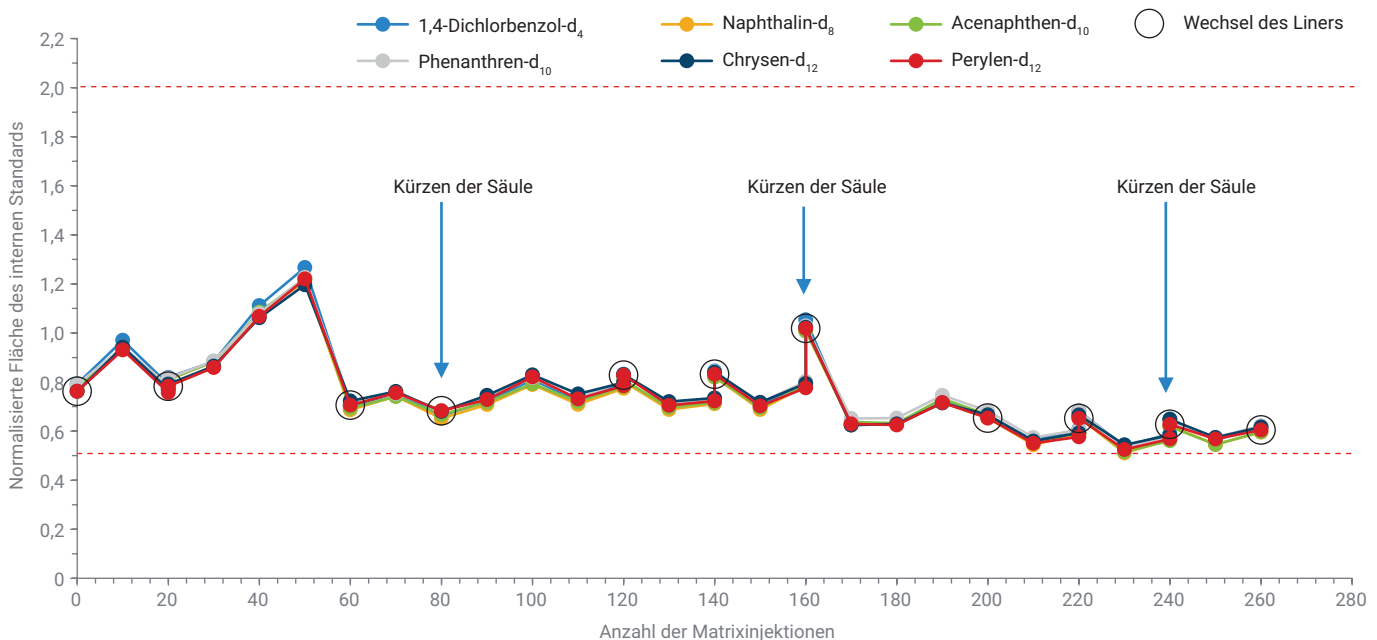


Abbildung 9: Peakfläche der normalisierten internen Standards während 260 Injektionen der sechs internen Standard-Verbindungen. Die einzelnen Liner-Wechsel sind durch einen schwarzen, offenen Kreis dargestellt, der zur einfacheren Darstellung der Liner-Wechsel im Verlauf der Matrixinjektionen der Messung der normalisierten ISTD-Peakfläche überlagert ist. Säulenverkürzungen werden durch einen Pfeil bei der entsprechenden Matrix-Injektionsnummer angezeigt.

Abschließende Bemerkungen

Diese Untersuchung belegt die Eignung des Agilent Ultra Inert einseitig konischen Splitlos-Liners mit Fritte für die Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen. Der Liner kann die in Methode 8270E der US-EPA spezifizierten Leistungsanforderungen ohne Probleme erfüllen. Darüber hinaus illustrierten die wiederholten Injektionen von Bodenextrakt die Widerstandsfähigkeit des Fritten-Liners gegenüber großen Matrixmengen, da die Sinterfritte eine deutliche Barriere für die Matrix bildete. Außerdem besteht bei dem Sinterfritten-Liner ein geringeres Risiko für die Bildung neuer aktiver Stellen durch Bruch von Glaswolle oder die Verlagerung von Glaswolle infolge von Druckveränderungen im Einlass. Außerdem ließ sich für die Sinterfritten-Liner zeigen, dass die Ultra-Inert-Deaktivierung mit der geringen prozentualen Zersetzung von 4,4'-DDT (im Durchschnitt unter 1 %) nach Liner-Wechsel und der Möglichkeit, trotz 10-maligem Liner-Wechsel dieselbe Kalibrierungskurve zu verwenden, konsistent war.

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*; Cappiello, A.; Palma, P., Hrsg.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Band 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, S. 181–199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Methode 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Version 4, Februar **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Methode 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Version 4, Juni **2018**.
4. Analyse halbflüchtiger organischer Substanzen mit dem Gaschromatographen Agilent Intuvo 9000, *Agilent Technologies*, Publikationsnummer 5991-7256DEE, **2016, 2018**.

Anhang A

Anhang Tabelle A1: Retentionszeiten, Response-Faktoren, durchschnittlicher Response-Faktor und prozentuale relative Standardabweichung (% RSD) für Ziel- und Ersatzsubstanzen von 0,1 bis 100 µg/ml.

Nr.	Verbindung	RT (min)	Konzentrationsniveau (µg/ml)													Durchschnitt	% Relative Standardabweichung
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
1	N-Nitrosodimethylamin	3,079	0,346	0,317	0,345	0,376	0,359	0,403	0,341	0,375	0,347	0,361	0,336	0,323	0,311	0,349	7,41
2	2-Picolin	3,940	0,601	0,550	0,631	0,677	0,658	0,739	0,608	0,693	0,667	0,696	0,647	0,627	0,585	0,645	8,01
3	Methansulfonsäuremethylester	4,486	0,364	0,287	0,328	0,347	0,340	0,366	0,351	0,361	0,301	0,309	0,289	0,277	0,268	0,322	10,93
4	2-Fluorphenol (Ersatz)	4,684	0,587	0,576	0,662	0,716	0,688	0,791	0,650	0,702	0,717	0,729	0,674	0,651	0,623	0,674	8,81
5	Methansulfonsäureethylester	5,556	0,628	0,514	0,570	0,583	0,596	0,612	0,596	0,612	0,514	0,528	0,488	0,473	0,455	0,551	10,64
6	Phenol-d ₅ (Ersatz)	6,224	0,890	0,790	0,889	0,939	0,922	1,003	0,929	0,985	0,870	0,886	0,814	0,777	0,742	0,880	9,07
7	Phenol	6,251	1,021	0,758	0,840	0,917	0,916	0,988	1,031	1,073	0,955	0,961	0,885	0,830	0,796	0,921	10,44
8	Anilin	6,299	1,233	1,035	1,152	1,206	1,203	1,281	1,224	1,278	1,084	1,099	1,011	0,967	0,993	1,136	9,75
9	Bis(2-Chloroethyl)ether	6,443	0,876	0,722	0,803	0,830	0,830	0,859	0,830	0,842	0,713	0,720	0,663	0,626	0,560	0,759	13,11
10	2-Chlorphenol	6,497	0,883	0,752	0,864	0,900	0,898	0,961	0,901	0,933	0,830	0,841	0,770	0,737	0,700	0,844	9,63
11	1,3-Dichlorbenzol	6,780	1,067	0,929	0,998	1,074	1,050	1,124	1,009	1,040	0,958	0,945	0,864	0,806	0,760	0,971	11,21
12	1,4-Dichlorbenzol	6,920	1,139	0,963	1,052	1,089	1,075	1,136	1,027	1,051	0,961	0,944	0,856	0,792	0,739	0,986	12,86
13	Benzylalkohol	7,133	0,586	0,493	0,556	0,580	0,578	0,619	0,620	0,651	0,549	0,556	0,512	0,495	0,478	0,559	9,60
14	1,2-Dichlorbenzol	7,160	1,108	0,913	1,001	1,045	1,033	1,082	1,000	1,026	0,909	0,890	0,808	0,751	0,708	0,944	13,46
15	2-Methylphenol (o-Cresol)	7,326	0,762	0,607	0,697	0,752	0,751	0,797	0,762	0,794	0,675	0,686	0,629	0,607	0,581	0,700	10,81
16	Bis-(2-chlor-1-methylethyl)ether	7,380	0,528	0,409	0,475	0,501	0,489	0,513	0,494	0,523	0,442	0,446	0,409	0,391	0,350	0,459	12,24
17	Acetophenon	7,556	1,310	1,064	1,187	1,260	1,275	1,330	1,297	1,328	1,119	1,129	1,032	0,983	0,938	1,173	11,77
18	p-Cresol	7,572	1,016	0,833	0,943	1,022	1,002	1,082	1,052	1,089	0,920	0,931	0,843	0,808	0,763	0,946	11,43
19	N-Nitroso-di-n-propylamin	7,577	0,465	0,349	0,412	0,449	0,439	0,475	0,451	0,476	0,400	0,404	0,369	0,353	0,331	0,413	12,22
20	Hexachlorethan	7,690	0,149	0,146	0,155	0,161	0,165	0,177	0,162	0,168	0,161	0,165	0,153	0,148	0,135	0,157	6,99
21	Nitrobenzol-d ₅ (Ersatz)	7,775	0,326	0,277	0,313	0,336	0,336	0,361	0,345	0,358	0,323	0,337	0,319	0,322	0,323	0,329	6,53
22	Nitrobenzol	7,802	0,325	0,278	0,305	0,332	0,330	0,356	0,335	0,345	0,312	0,325	0,305	0,309	0,311	0,321	6,31
23	1-Nitrosopiperidin	8,032	0,161	0,141	0,155	0,171	0,171	0,185	0,175	0,186	0,167	0,175	0,166	0,169	0,171	0,169	7,03
24	Isophoron	8,166	0,573	0,485	0,551	0,589	0,590	0,633	0,611	0,635	0,570	0,597	0,566	0,567	0,573	0,580	6,63
25	2-Nitrophenol	8,267	0,192	0,159	0,188	0,198	0,202	0,221	0,218	0,227	0,203	0,216	0,205	0,213	0,211	0,204	8,66
26	2,4-Dimethylphenol	8,358	0,344	0,282	0,317	0,334	0,334	0,346	0,336	0,351	0,327	0,341	0,321	0,320	0,323	0,329	5,38
27	Bis(2-chlorethoxy)methan	8,497	0,405	0,347	0,385	0,410	0,410	0,429	0,424	0,430	0,386	0,401	0,382	0,379	0,382	0,398	6,00
28	Benzoesäure	8,551	Lineare Regression														
29	2,4-Dichlorphenol	8,594	0,310	0,261	0,296	0,321	0,327	0,350	0,344	0,358	0,323	0,334	0,312	0,310	0,307	0,319	7,93
30	1,2,4-Trichlorbenzol	8,706	0,414	0,356	0,383	0,397	0,399	0,415	0,398	0,404	0,361	0,369	0,343	0,331	0,328	0,377	8,17
31	Naphthalin	8,802	1,251	1,054	1,138	1,176	1,177	1,240	1,155	1,169	1,035	1,048	0,964	0,931	0,907	1,096	10,42
32	2,6-Dichlorphenol	8,888	0,329	0,280	0,315	0,325	0,329	0,354	0,338	0,344	0,308	0,316	0,294	0,288	0,281	0,316	7,66
33	m-Chloroanilin	8,888	0,445	0,374	0,427	0,452	0,459	0,486	0,472	0,488	0,431	0,442	0,413	0,397	0,386	0,436	8,36
34	Hexachlorbutadien	8,973	0,246	0,209	0,229	0,239	0,237	0,248	0,236	0,240	0,213	0,220	0,202	0,196	0,192	0,224	8,67
35	N-Nitrosobutylamin	9,321	0,195	0,149	0,182	0,194	0,198	0,216	0,208	0,219	0,201	0,209	0,198	0,201	0,203	0,198	8,90
36	4-Chlor-3-methylphenol	9,492	0,268	0,233	0,263	0,280	0,289	0,309	0,309	0,320	0,287	0,302	0,286	0,285	0,286	0,286	7,93
37	2-Methylnaphthalin	9,653	0,783	0,668	0,738	0,772	0,782	0,808	0,787	0,791	0,707	0,719	0,664	0,642	0,633	0,730	8,52
38	Hexachlorcyclopentadien	9,835	0,262	0,208	0,238	0,251	0,259	0,268	0,270	0,280	0,250	0,254	0,240	0,227	0,224	0,249	8,21
39	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	9,840	0,434	0,371	0,393	0,407	0,411	0,425	0,410	0,412	0,365	0,368	0,342	0,327	0,316	0,383	9,92
40	2,4,6-Trichlorphenol	9,974	0,235	0,190	0,219	0,228	0,249	0,273	0,260	0,288	0,257	0,298	0,288	0,282	0,300	0,259	13,03
41	2,4,5-Trichlorphenol	10,011	0,246	0,213	0,235	0,271	0,257	0,277	0,286	0,269	0,248	0,221	0,288	0,282	0,300	0,261	10,39
42	2-Fluorobiphenyl (Ersatz)	10,075	1,620	1,390	1,548	1,586	1,596	1,655	1,556	1,579	1,413	1,403	1,318	1,322	1,301	1,484	8,62
43	1-Chlornaphthalin	10,198	2,674	2,248	2,509	2,578	2,573	2,679	2,560	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
44	2-Chlornaphthalin	10,198	2,673	2,249	2,509	2,578	2,573	2,679	2,559	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
45	o-Nitroanilin	10,316	0,323	0,263	0,334	0,371	0,378	0,416	0,421	0,443	0,401	0,421	0,407	0,420	0,425	0,386	13,36

Nr.	Verbindung	RT (min)	Konzentrationsniveau (µg/ml)													Durchschnitt	% Relative Standard- abweichung
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
46	Dimethylphthalat	10,525	1,387	1,180	1,407	1,473	1,457	1,527	1,483	1,493	1,361	1,381	1,335	1,226	1,372	1,391	7,34
47	2,6-Dinitrotoluol	10,589	0,257	0,220	0,275	0,295	0,305	0,331	0,339	0,347	0,330	0,310	0,293	0,302	0,297	0,300	11,65
48	Acenaphthylen	10,642	1,980	1,718	1,991	2,052	2,056	2,176	2,105	2,099	1,893	1,874	1,774	1,711	1,705	1,933	8,56
49	<i>m</i> -Nitroanilin	10,755	0,208	0,188	0,236	0,275	0,279	0,307	0,312	0,323	0,296	0,303	0,285	0,276	0,264	0,273	14,87
50	Acenaphthen	10,835	1,545	1,272	1,360	1,385	1,386	1,434	1,354	1,350	1,229	1,213	1,153	1,111	1,110	1,300	10,13
51	2,4-Dinitrophenol	10,867	Lineare Regression														
52	4-Nitrophenol	10,931	Lineare Regression														
53	Pentachlorbenzol	10,963	0,706	0,595	0,645	0,676	0,672	0,694	0,661	0,665	0,606	0,598	0,557	0,564	0,557	0,631	8,43
54	2,4-Dinitrotoluol	11,001	0,317	0,280	0,346	0,402	0,413	0,459	0,459	0,467	0,429	0,429	0,413	0,362	0,361	0,395	14,65
55	Dibenzofuran	11,011	1,956	1,664	1,830	1,895	1,879	1,977	1,865	1,819	1,665	1,628	1,539	1,471	1,430	1,740	10,61
56	1-Naphthylamin	11,092	1,148	1,019	1,139	1,184	1,200	1,236	1,035	1,113	1,000	1,047	1,005	1,073	1,077	1,098	7,12
57	2,3,4,6-Tetrachlorphenol	11,140	0,329	0,299	0,345	0,362	0,362	0,390	0,392	0,403	0,371	0,376	0,354	0,348	0,341	0,359	7,85
58	2-Naphthylamin	11,177	1,231	0,987	1,212	1,257	1,215	1,230	0,846	1,084	0,948	1,072	1,031	1,068	1,077	1,097	11,53
59	Diethylphthalat	11,257	1,763	1,370	1,631	1,502	1,518	1,588	1,501	1,499	1,377	1,372	1,224	1,184	1,131	1,435	12,74
60	Fluoren	11,364	1,515	1,239	1,418	1,468	1,471	1,528	1,453	1,432	1,297	1,250	1,149	1,065	1,042	1,333	12,76
61	4-Chlorphenylphenylether	11,370	0,749	0,635	0,718	0,723	0,735	0,750	0,713	0,705	0,641	0,614	0,561	0,507	0,486	0,657	13,91
62	<i>p</i> -Nitroanilin	11,380	0,251	0,223	0,287	0,313	0,323	0,352	0,361	0,372	0,340	0,286	0,281	0,305	0,283	0,306	14,23
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	11,418	Lineare Regression														
64	Diphenylamin	11,493	2,231	1,880	2,185	2,239	2,271	2,379	2,257	2,244	2,013	1,955	1,790	1,635	1,550	2,048	13,02
65	Azobenzol	11,530	0,647	0,556	0,629	0,666	0,679	0,715	0,695	0,806	0,726	0,708	0,685	0,656	0,638	0,678	8,68
66	2,4,6-Tribromphenol (Ersatz)	11,610	0,167	0,140	0,163	0,175	0,173	0,189	0,191	0,193	0,173	0,179	0,164	0,152	0,150	0,170	9,48
67	Phenacetin	11,803	0,283	0,240	0,287	0,319	0,322	0,359	0,365	0,370	0,336	0,347	0,302	0,302	0,280	0,316	12,26
68	4-Bromphenylphenylether	11,867	0,261	0,228	0,254	0,266	0,268	0,276	0,274	0,273	0,243	0,242	0,227	0,199	0,196	0,247	11,10
69	Hexachlorbenzol	11,921	0,336	0,294	0,316	0,327	0,334	0,345	0,335	0,333	0,299	0,296	0,279	0,263	0,258	0,309	9,53
70	Pentachlorphenol	12,124	0,158	0,139	0,164	0,179	0,185	0,205	0,213	0,216	0,193	0,191	0,178	0,168	0,165	0,181	12,48
71	4-Aminobiphenyl	12,129	0,781	0,682	0,779	0,805	0,786	0,836	0,755	0,834	0,751	0,742	0,687	0,603	0,589	0,741	10,71
72	Pentachlornitrobenzol	12,140	0,104	0,091	0,107	0,116	0,114	0,125	0,126	0,126	0,112	0,112	0,105	0,102	0,100	0,111	9,68
73	Pronamid	12,188	0,352	0,300	0,362	0,387	0,394	0,420	0,407	0,394	0,357	0,358	0,338	0,321	0,309	0,361	10,44
74	Phenanthren	12,348	1,451	1,198	1,219	1,211	1,248	1,285	1,227	1,218	1,100	1,059	1,021	0,925	0,958	1,163	12,47
75	Anthracen	12,391	1,296	1,120	1,190	1,261	1,272	1,293	1,230	1,169	1,042	0,999	0,917	0,925	0,958	1,129	12,75
76	Dibutylphthalat	12,899	1,503	1,172	1,285	1,318	1,341	1,435	1,427	1,372	1,225	1,193	1,099	1,013	0,968	1,258	13,12
77	Fluoranthren	13,573	1,281	1,155	1,248	1,315	1,317	1,399	1,370	1,311	1,170	1,146	1,072	1,028	0,993	1,216	10,83
78	Benzidin	13,734	0,467	0,433	0,482	0,438	0,394	0,452	0,368	0,438	0,350	0,427	0,427	0,437	0,451	0,428	8,74
79	Pyren	13,846	1,415	1,300	1,397	1,447	1,476	1,540	1,502	1,432	1,276	1,233	1,102	1,053	1,062	1,326	12,78
80	<i>p</i> -Terphenyl-d ₁₄ (Ersatz)	14,044	1,000	0,876	0,968	1,028	1,018	1,111	1,036	1,051	0,963	0,981	0,924	0,863	0,854	0,975	8,01
81	<i>p</i> -(Dimethylamino)azobenzol	14,231	0,224	0,188	0,246	0,277	0,274	0,319	0,311	0,333	0,311	0,331	0,322	0,311	0,318	0,290	15,66
82	Benzylbutylphthalat	14,755	0,445	0,394	0,472	0,517	0,511	0,599	0,598	0,629	0,591	0,627	0,609	0,583	0,600	0,552	13,80
83	3,3'-Dichlorbenzidin	15,665	0,419	0,355	0,404	0,448	0,458	0,495	0,476	0,503	0,473	0,488	0,456	0,426	0,403	0,446	9,69
84	Benz[a]anthracen	15,686	1,535	1,610	1,409	1,407	1,393	1,487	1,365	1,395	1,258	1,341	1,263	1,185	1,188	1,372	9,28
85	Chrysen	15,761	1,254	1,134	1,220	1,228	1,257	1,325	1,230	1,220	1,098	1,131	1,073	1,012	0,920	1,162	9,78
86	<i>Bis</i> -(2-ethylhexyl)phthalat	15,814	0,666	0,571	0,689	0,783	0,809	0,882	0,895	0,939	0,890	0,908	0,863	0,784	0,715	0,799	13,95
87	Di- <i>n</i> -octylphthalat	17,253	0,948	0,867	1,044	1,185	1,234	1,393	1,439	1,559	1,454	1,535	1,493	1,441	1,448	1,311	17,71
88	Benzo[b]fluoranthren	17,874	1,270	1,076	1,203	1,300	1,342	1,438	1,385	1,488	1,469	1,535	1,480	1,518	1,588	1,392	10,60
89	7,12-Dimethylbenz[a]anthracen	17,879	0,517	0,439	0,507	0,546	0,556	0,607	0,598	0,630	0,598	0,623	0,614	0,610	0,628	0,575	10,11
90	Benzo[k]fluoranthren	17,933	1,215	1,089	1,217	1,303	1,284	1,428	1,311	1,375	1,237	1,145	1,087	0,938	0,924	1,196	12,93
91	Benzo(a)pyren	18,489	1,119	0,945	1,072	1,176	1,159	1,298	1,240	1,319	1,223	1,275	1,216	1,194	1,214	1,189	8,45
92	3-Methylcholanthren	19,120	0,529	0,475	0,545	0,575	0,588	0,644	0,637	0,665	0,615	0,633	0,603	0,599	0,591	0,592	8,82
93	Dibenzo[a,j]acridin	20,077	0,838	0,738	0,842	0,887	0,909	0,997	0,960	1,018	0,937	0,955	0,906	0,905	0,890	0,906	8,10
94	Indeno[1,2,3-cd]pyren	20,355	1,065	0,935	1,021	1,071	1,097	1,208	1,172	1,238	1,158	1,215	1,314	1,289	1,244	1,156	9,66
95	Dibenzo(a,h)anthracen	20,414	1,067	0,945	1,050	1,108	1,130	1,232	1,196	1,245	1,134	1,111	1,034	0,998	0,968	1,094	8,72
96	Benzo[g,h,i]perylen	20,810	1,089	0,956	1,039	1,106	1,005	1,210	1,137	1,177	1,084	1,069	0,996	0,977	0,956	1,061	7,76

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

Nr.	Verbindung	RT (min)	Konzentrationsniveau (µg/ml)												
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)
28	Benzoessäure	8,551	n. z.	n. z.	0,6	0,68	0,86	n. z.	4,3	8,8	19	37	51,7	77,1	97,3
y = 0,004829x - 0,002393, Gewichtung 1/x, R² = 0,9983															
51	2,4-Dinitrophenol	10,867	n. z.	n. z.	0,54	0,82	0,99	1,8	4,8	10,6	18,8	36,5	50,5	76,5	102,2
y = 0,00522x - 0,001372, Gewichtung 1/x, R² = 0,9989															
52	4-Nitrophenol	10,931	n. z.	0,19	0,4	0,68	0,85	1,9	4,9	9,6	18,5	30,2	45,1	76,4	99,7
y = 0,007200x - 8,818888 × 10 ⁻⁴ , Gewichtung 1/x, R² = 0,9958															
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	11,418	n. z.	n. z.	0,43	0,74	0,96	2,2	5,7	11,9	21,5	34,8	46,9	77,8	96,5
y = 0,005832x - 2,620849 × 10 ⁻⁴ , Gewichtung 1/x, R² = 0,9964															

Tabelle A3: Namen der Verbindungen in der Mischung für die kontinuierliche Verifizierung der Kalibrierung (CCV), aufgeschlüsselt nach Liner, die die CCV-Prüfung nicht bestanden haben ($\pm 20\%$ durchschnittlicher RF von der Kalibrierungskurve), nach Installation des Liners und nach Erreichen von 20 % 4,4'-DDT-Zersetzung mit dem Liner.

Verbindungen, die die CCV-Prüfung nicht bestanden haben		
Nummer des Liners	Liner-Installation/Wechsel	Verbindungen, die bei Erreichen von 20 % DDT-Zersetzung durch Liner/System die CCV-Prüfung nicht bestanden haben
Liner 1	–	Bis(2-chlor-1-methylethyl)ether 2,4-Dinitrophenol <i>p</i> -Nitroanilin <i>Bis</i> -(2-ethylhexyl)phthalat Di- <i>n</i> -octylphthalat
Liner 2	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	2,4,6-Trichlorphenol <i>o</i> -Nitroanilin 2,6-Dinitrotoluen Pentachlorphenol Benzidin <i>p</i> -(Dimethylamino)azobenzen Benzylbutylphthalat Di- <i>n</i> -octylphthalat Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren
Liner 3	2-Methyl-4,6-dinitrophenol Benzidin	2,4-Dinitrophenol
Liner 4	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	Benzoessäure Pentachlorphenol 2,4,6-Tribromphenol
Liner 5	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	2,6-Dinitrotoluol <i>p</i> -Nitroanilin 2,4,6-Tribromphenol Pentachlorphenol
Liner 6	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	<i>o</i> -Nitroanilin 2,6-Dinitrotoluen 2,4-Dinitrotoluen 2,3,4,6-Tetrachlorphenol <i>p</i> -Nitroanilin 2,4,6-Tribromphenol Pentachlorphenol Benzidin
Liner 7	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	Benzoessäure
Liner 8	2-Methyl-4,6-dinitrophenol Benzidin	<i>p</i> -Nitroanilin 2,6-Dinitrotoluol
Liner 9	Benzoessäure 2,4-Dinitrophenol 2-Naphthylamin	Hexachlorcyclopentadien
Liner 10	Benzoessäure <i>p</i> -Nitroanilin 2-Methyl-4,6-dinitrophenol 2,4,6-Tribromphenol Pentachlorphenol	2,4-Dinitrotoluol <i>p</i> -Nitroanilin 2,4,6-Tribromphenol Pentachlorphenol

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.