

Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen in Böden und Sedimenten

Mit einer kombinierten Plattform aus einem Agilent 7697A Headspace-Probengeber, einem 8890 GC-System und 5977B GC/MSD

Autor

Zhang Jie
Agilent Technologies Co. Ltd

Zusammenfassung

Die genaue Detektion flüchtiger organischer Substanzen (VOCs) in kontaminierten Böden und Sedimenten ist von besonderer Bedeutung. Das chinesische Umweltministerium hat eine GC/MS-Headspace-Methode, HJ642-2013, für die Analyse von VOCs in Böden und Sedimenten erstellt. Diese Application Note folgt der chinesischen Methode HJ642-2013 und belegt eine ausgezeichnete Geräteleistung der kombinierten Plattform des Agilent 7697A Headspace-Probengebers, 8890 GC-Systems und 5977B MSD für die gezielte Analyse.

Einführung

Als VOCs werden Substanzen definiert, die bei normalem Luftdruck einen Siedepunkt zwischen 50 und 260 °C haben. Sie werden in vielen Branchen als Lösemittel oder chemische Zwischenprodukte eingesetzt. VOCs, wie z. B. Trichloroethen und Toluol sind für Sondermülldeponien mit kontaminierten Böden und Sedimenten häufig eine Hauptsorge. Da die Altlastensanierung kostspielig ist, müssen Entscheidungen bezüglich der Signifikanz der Kontamination und der Beseitigung auf einer präzisen Messung der VOCs basieren.

Für die Analyse von VOCs in Böden und Sedimenten werden Headspace- und Purge & Trap-Methoden verwendet, wobei die eingesetzte Methode von der Probenkonzentration abhängt. Die Headspace-Methode ist einfach durchzuführen und verfügt über eine gute Reproduzierbarkeit. Sie ermöglicht die Verwendung eines automatischen Probengebers und verursacht wenig Verschleppung.

Die Methode 5021¹ der US-Umweltbehörde (EPA) gibt Richtlinien für die Vorbereitung von VOCs in Böden und Sedimenten bei Verwendung einer Headspace-Methode vor. Die vorbereitete Probe kann wie in der EPA-Methode 8260 angegeben mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert werden. HJ642-2013² ist eine vom chinesischen Umweltschutzministerium verwendete Standardmethode für die Bestimmung von 36 VOCs in Böden und Sedimenten mit einem Headspace-GC/MS-System. HJ 741-2015³ legt außerdem die Headspace-Technik als Probenvorbereitungsmethode fest. Sowohl die EPA- als auch die chinesische Methode erfordern zur Durchführung der gezielten Analyse eine effektive Probenvorbereitung und zuverlässige Geräteplattform.

Die HES-Ionenquelle verfügt über ein revolutionäres Design zur Erzeugung von Ionen; sie erzeugt einen höheren Ionenstrom und ermöglicht eine niedrigere Nachweisgrenze⁴. In dieser Application Note wurden VOCs in sauberem Quarzsand und in mit VOCs versetzten Bodenproben auf einer neuen kombinierten Plattform, einem 7697A Headspace-Probengeber mit einem 8890 GC- und 5977B GC/MSD-System mit einer HES-Ionenquelle, gemäß Methode HJ642-2013 analysiert. Die Linearität, Reproduzierbarkeit, Nachweisgrenzen (LODs) und Quantifizierungsgrenzen (LOQs) für die 36 Ziel-VOCs sowie die Methodengenauigkeit wurden getestet, um zu zeigen, was mit diesem neuen System erreicht werden kann.

Experimentelles

Chemikalien und Standards

Stammlösung: Es wurde eine Stammlösung einer Mischung mit 36 VOCs mit 1000 mg/l in Methanol vorbereitet. Zudem wurde eine Stammlösung eines internen Kalibrierungsstandards bei einer Konzentration von 2000 mg/l in Methanol hergestellt. Die internen Kalibrierungsstandards waren Fluorbenzol, Chlorbenzol-d₅ und 1,2-Dichlorbenzol-d₄. Ersatzstandards wurden bei einer Konzentration von 2000 mg/l in Methanol vorbereitet; dabei dienten Toluol-d₈ und 4-Bromfluorbenzol als Ersatzsubstanzen.

Matrixmodifier: Fünfhundert Milliliter von organischen Stoffen freies Wasser wurden mittels Phosphorsäure tröpfchenweise auf einen pH von ≤ 2 eingestellt und mit Natriumchlorid in Analysenqualität gesättigt.

Arbeitslösung: Die Stammlösung mit den 36 VOCs und die Ersatzstammlösung wurden mit Methanol zu Arbeitslösungen von 10 und 1 mg/l gemischt. Die Stammlösung der internen Kalibrierungsstandards wurde mit Methanol auf 100 und 10 mg/l verdünnt.

Vorbereitung der

Kalibrierungsstandards: Zehn Milliliter Matrixmodifier und 2 g Quarzsand wurden in eine 20-ml-Headspace-Probenflasche gegeben. Aliquote der Arbeitslösungen der Mischung mit den 36 VOCs/Ersatzsubstanzen (10 mg/l) und der internen Kalibrierungsstandards wurden zügig in die Modifierlösung gegeben. Die Probenflaschen wurden sofort nach der Zugabe verschlossen. Die endgültigen Kalibrierungsstandards wurden bei 2, 5, 10, 20, 50 und 100 µg/l und die internen Standards bei 50 µg/l für alle Konzentrationsniveaus vorbereitet.

Für die Untersuchung von Proben mit niedrigen Konzentrationen wurden die Kalibrierungsstandards in 10 ml Modifier bei 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 und 5 µg/l mit internen Standards bei 5 µg/l vorbereitet.

Geräte und Analysebedingungen:

Das 8890 GC-System war mit einem Split/Splitless-Einlass ausgerüstet. Für die Gasinjektion vom Headspace der inkubierten Probenflasche in das GC-System wurde der 7697A Headspace-Probengeber für 111 Probenflaschen verwendet. Die Einleitung des Gases in den Einlass erfolgte mittels einer Durchfluss-Verbindung durch ein Einlassseptum. Das 5977B GC/MSD-System in Konfiguration mit einer HES-Ionenquelle wurde für die Ionenerzeugung, den Scan und die Detektion eingesetzt.

Die Datenerfassung erfolgte mit der Agilent MassHunter Acquisition Software Version 10.0. Für die Datenanalyse wurden MassHunter Qualitative Analysis Version B.08.00 und MassHunter Quantitative Analysis Version B.08.00 verwendet. In Tabelle 1 werden die Analysebedingungen zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Gemäß HJ 642-2013 sollte die MSD-Leistung täglich überprüft werden, um die Validität und Zuverlässigkeit der MS-Daten zu gewährleisten. Das MSD-System wurde autonom durch Auswahl des **HES-Abgleich**-Modus abgeglichen. Es wurde ein Mikroliter der 25-µg/ml-BFB-Probe injiziert, um die Konformität des Abgleich-Ergebnisses mit den Anforderungen der Methode HJ642-2013 zu bestätigen. Tabelle 2 zeigt das Ergebnis der Abgleichprüfung.

Tabelle 1: Analysebedingungen des 7697A Headspace-Probengebers, 8890A GC und 5977B GC/MSD.

Parameter	Sollwert
Einlasstemperatur	250 °C
Liner	1 mm ID Ultra Inert (Best.-Nr. 5190-4047)
Säulendurchfluss	Konstanter Fluss, 1,2 ml/min
Splitverhältnis	10:1
Temperaturprogramm Ofen	40 °C (2 Minuten), 8 °C/min bis 90 °C (4 Minuten), dann 6 °C/min bis 200 °C (10 Minuten)
Säule	DB-624, 60 m × 0,25 mm, 1,4 µm (Best.-Nr. 122-1364)
MSD-Übertragungsleitung	200 °C
MS-Quelle	230 °C/300 °C (300 °C für Proben mit niedriger Konzentration)
MS Quadrupol	150 °C
Massenscanbereich	m/z 35 bis 300
Schwellenwert	0
A/D-Proben	4
Gain-Faktor	0,1/1 (Gain-Faktor von 1,0 für Proben mit niedriger Konzentration)
7697A Schleifengröße	1 ml
Druckgas für Probenflaschen	He
HS-Schleifentemperatur	100 °C
HS-Ofentemperatur	80 °C
HS-Übertragungsleitungs-temperatur	110 °C
Äquilibrierungszeit der Probenflaschen	35 Minuten
Probenflaschengröße	20 ml, PTFE-/Silikon-Septa
Schütteln der Probenflaschen	Level 7, 136 Schüttelbewegungen/min mit einer Beschleunigung von 530 cm/s ²
Füllmodus der Probenflaschen	Standard
Fülldruck der Probenflaschen	15 psi
Füllmodus der Schleife	Benutzerdefiniert
Anstiegsrate der Schleife	20 psi/min
Enddruck der Schleife	9 psi
Äquilibrierungszeit der Schleife	0,1 Minuten
Trägergas-Steuermodus	GC Trägergas-Steuerung
Belüftung nach Extraktion	An

Tabelle 2: MSD HES-Abgleichergebnis der Konformitätsprüfung.

Zielsubstanzmasse	Rel. zur Masse	Unterer Grenzwert in %	Oberer Grenzwert in %	Relative Abundanz (%)	Menge des Ausgangsmaterials	bestanden/nicht bestanden
95	95	100	100	100	677 753	bestanden
96	95	5	9	7,2	48 518	bestanden
173	174	--	2	0	0	bestanden
174	95	50	--	84,6	573 269	bestanden
175	174	5	9	7,9	45 371	bestanden
176	174	95	105	98	561 620	bestanden
177	176	5	10	6,9	38 635	bestanden

Die MSD-Daten wurden im SIM-Modus aufgenommen. Abbildung 1 zeigt die TIC SIM-Spuren für 20-µg/l-Standards in 10 ml Matrixmodifizier und 2 g Quarzsand.

HJ642-2013 verwendet eine ISTD-Methode für die Quantifizierung, daher wurden die Gerätereproduzierbarkeit und Linearitätsleistung basierend auf den Ergebnissen der Konzentrationsquantifizierung statt auf der absoluten Response der Zielanalyten überprüft. Es wurden sechs aufeinanderfolgende Analysen

der Kalibrierungsstandards bei 20 µg/l durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen (RSD %) der nachgewiesenen Konzentrationen für 38 VOCs befanden sich im Bereich von 1,7 bis 4,6 %, mit der Ausnahme von Styrol mit einer relativen Standardabweichung von 7 %; dies belegte eine ausgezeichnete Quantifizierungsgenauigkeit.

Tabelle 3: Geräteleinearität, Nachweisgrenze, Präzision und Wiederfindungsrate unter normalen HES-MSD-Betriebsbedingungen.

Bezeichnung	RT/min	CF-Formel	CF R ²	Konzentration RSD %	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	Wiederfindungsrate	
							20 µg/l	40 µg/l
Vinylchlorid	5,034	y = 0,101690 * x + 6,290804E-004	0,996	2,2	4,8	1,4	112,5 %	107,1 %
1,1-Dichlorethen	7,327	y = 0,276991 * x - 3,581275E-004	0,998	2	4,0	1,2	111,5 %	106,8 %
Methylenchlorid	8,07	y = 0,207358 * x + 0,002525	0,996	2,2	5,1	1,5	102,3 %	104,3 %
trans-1,2-Dichlorethen	8,503	y = 0,287113 * x + 0,001344	0,997	2,1	4,1	1,2	100,6 %	100,3 %
cis-1,2-Dichlorethen	10,136	y = 0,276668 * x - 1,884161E-004	0,999	2,2	3,8	1,1	99,4 %	101,0 %
1,1-Dichlorethan	9,175	y = 0,484499 * x + 0,002331	0,997	2,1	3,7	1,1	109,9 %	106,8 %
Chloroform	10,672	y = 0,445198 * x + 0,007469	0,996	2	4,2	1,3	110,0 %	105,7 %
1,1,1-Trichlorethan	11,109	y = 0,491543 * x + 0,001691	0,998	1,7	3,6	1,1	107,4 %	105,8 %
Tetrachlorkohlenstoff	11,454	y = 0,455046 * x + 0,001120	0,998	1,8	4,0	1,2	104,6 %	103,5 %
1,2-Dichlorethan	11,874	y = 0,255379 * x + 0,011468	0,996	2,1	4,9	1,5	110,4 %	105,5 %
Benzol	11,878	y = 1,042873 * x + 0,004004	0,998	2,2	3,5	1,0	106,0 %	104,6 %
Trichlorethen	13,272	y = 0,411061 * x - 0,001326	0,999	2	3,9	1,2	103,0 %	104,3 %
1,2-Dichlorpropan	13,824	y = 0,306996 * x - 0,002118	0,999	2,2	3,3	1,0	107,5 %	107,9 %
Bromdichlormethan	14,416	y = 0,378155 * x - 0,002188	0,999	2,1	4,1	1,2	106,6 %	106,4 %
Toluol	16,37	y = 0,889250 * x - 0,010461	0,999	2,3	4,2	1,2	101,7 %	104,9 %
Toluol-d ₈	16,201	y = 1,206994 * x - 0,010969	0,998	2,3	4,1	1,2	101,0 %	105,1 %
1,1,2-Trichlorethan	17,348	y = 0,190979 * x - 6,646855E-004	0,999	1,9	4,6	1,4	107,4 %	105,8 %
Tetrachlorethylen	17,779	y = 0,389153 * x + 1,166931E-004	0,999	2	3,9	1,2	100,3 %	100,0 %
Dibromchlormethan	18,404	y = 0,216751 * x - 0,002372	0,999	2	4,9	1,5	100,3 %	101,7 %
1,2-Dibromethan	18,756	y = 0,135619 * x - 8,135818E-004	0,999	1,9	4,8	1,5	102,0 %	101,8 %
Chlorbenzol	20,014	y = 0,990760 * x - 0,002667	0,999	2,2	3,8	1,1	99,1 %	99,3 %
Ethylbenzol	20,266	y = 3,093411 * x - 0,049524	0,998	2,7	3,7	1,1	109,0 %	114,1 %
1,1,1,2-Tetrachlorethan	20,199	y = 0,649519 * x - 0,006668	0,999	1,9	5,0	1,5	116,0 %	115,7 %
m,p-Xylol	20,569	y = 2,458761 * x - 0,043076	0,997	2,8	4,2	1,3	108,6 %	114,2 %
Styrol	21,663	y = 1,726545 * x - 0,067283	0,995	7	8,1	2,4	81,0 %	91,3 %
o-Xylol	21,637	y = 1,235302 * x - 0,031450	0,998	2,9	3,9	1,2	100,5 %	110,5 %
Bromoform	22,187	y = 0,239708 * x - 0,004527	0,998	2	6,8	2,0	104,5 %	106,4 %
4-Bromfluorbenzol	23,032	y = 0,952233 * x - 0,016871	0,999	2,4	3,9	1,2	94,6 %	101,4 %
1,2,3-Trichlorpropan	23,523	y = 0,490147 * x - 0,002929	0,999	2,1	6,2	1,9	119,1 %	114,8 %
1,1,2,2-Tetrachlorethan	23,375	y = 0,606064 * x - 0,007174	0,999	2	6,1	1,8	113,4 %	111,8 %
1,3,5-Trimethylbenzol	24,162	y = 2,577696 * x - 0,080450	0,996	3,6	5,0	1,5	89,5 %	100,5 %
1,2,4-Trimethylbenzol	25,17	y = 2,492454 * x - 0,083100	0,996	4,6	4,0	1,2	86,8 %	99,1 %
1,3-Dichlorbenzol	25,951	y = 1,545224 * x - 0,011240	0,999	2,4	4,2	1,3	97,0 %	97,5 %
1,4-Dichlorbenzol	26,181	y = 1,547282 * x - 0,007234	0,998	2,3	4,7	1,4	96,4 %	96,3 %
1,2-Dichlorbenzol	27,18	y = 1,415233 * x - 0,010719	0,999	2,5	4,1	1,2	98,1 %	97,9 %
1,2,4-Trichlorbenzol	31,399	y = 1,102990 * x - 0,011530	0,998	2,9	4,7	1,4	82,1 %	80,1 %
Hexachlorbutadien	31,854	y = 0,825483 * x - 3,454680E-004	0,998	2,9	4,0	1,2	84,2 %	73,6 %

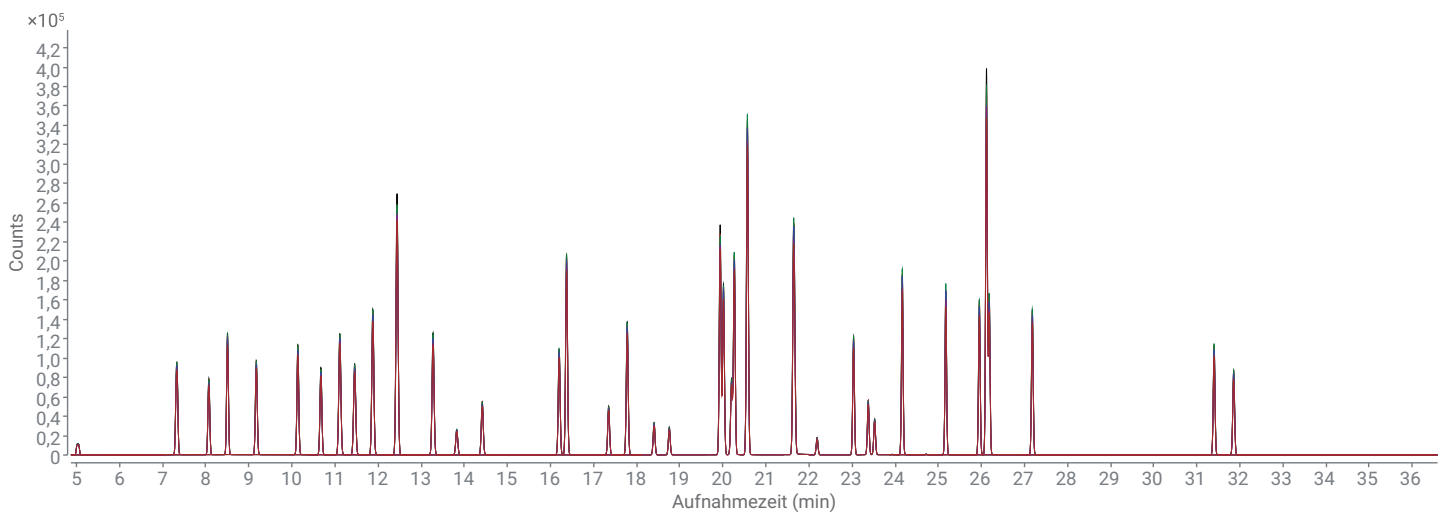


Abbildung 1: Überlagerte Darstellung der TIC SIM-Spuren für sechs Replikate von 20-µg/l-Proben.

Die Geräteleinearität wurde im Konzentrationsbereich von 2 bis 100 µg/l in 10 ml Matrixmodifier evaluiert, was 10 bis 500 µg/kg in realen Proben entsprach. Alle untersuchten Komponenten zeigten eine gute Linearität, wobei das Bestimmtheitsmaß (R^2) der linearen Regression über 0,995 lag.

Die Wiederfindung der Methode wurde überprüft, indem 2 g einer realen Bodenprobe mit 20 und 50 µl des 10-mg/l-Kalibrierungsstandards versetzt wurden (dies entspricht 100 und 250 µg/kg VOCs in der Bodenprobe). Es wurde die Bodenprobe ohne Zugabe getestet und dann der Unterschied zwischen der versetzten und der nicht versetzten Probe für die Berechnung der Wiederfindungsrate verwendet. Die Wiederfindungsrate für eine Zugabe von 20 µl lag zwischen 81 und 119 % und für eine Zugabe von 50 µl zwischen 74 und 115 %. Die Ergebnisse entsprachen der in der Methode HJ642-2013 referenzierten Wiederfindungsleistung.

Die minimalen Nachweisgrenzen (MDLs) für die 38 Ziel-VOCs, einschließlich zwei Ersatzsubstanzen, wurden auf Grundlage der Quantifizierungsgenauigkeit bei 2 µg/l berechnet und dann auf die Methoden-Nachweisgrenze (µg/kg) und -Quantifizierungsgrenze (µg/kg) gemäß Methode HJ642-2013 übertragen (Tabelle 3). Die von dem angewandten Arbeitsablauf gelieferte Nachweisgrenze lag zwischen 1,0 und 2,5 µg/kg (mit einem MSD-Gain-Faktor von 0,1). Dies war ausreichend, um die VOC-Zielverbindungen wie von HJ642-2013 gefordert bei einer Konzentration (µg/kg) im einstelligen Bereich nachzuweisen.

Diese Application Note verwendete eine HES-Ionenquelle für die Ionenerzeugung und -transmission. Die Ergebnisse wurden mit vorhergehenden Untersuchungen zur VOC-Analyse verglichen; diese basierten auf einer Extraktor-Ionenquelle, aber mit ähnlichem Quadrupol und vergleichbaren Einstellungen für den EMV-Gain-Faktor. Es stellte sich heraus, dass das mit der HES-Ionenquelle erzielte S/N-Verhältnis für dieselbe Probe etwa drei- bis siebenmal über dem von der Extraktor-Ionenquelle erzielten Verhältnis lag. Um die Auswirkungen der HES-Ionenquelle auf die MSD-Detektion genauer zu

untersuchen, wurde der MSD-Gain-Faktor auf 1,0 eingestellt. Dies ist derselbe Wert, der üblicherweise bei der Extraktor-Ionenquelle in vergleichbaren Applikationen verwendet wird; die Ionenquellentemperatur wurde auf 300 °C optimiert. Eine VOCs-Probenreihe von 50 ng/l bis 5 µg/l (dies entspricht 0,25 bis 25 µg/kg in einer realen Matrix) wurde zur Untersuchung in 10 ml Matrixmodifier und 2 g sauberem Quarzsand vorbereitet. Die auf den neuen Analysebedingungen basierenden minimalen Nachweisgrenzen (MDLs) wurden gemäß der Quantifizierungsgenauigkeit von acht Replikaten der 50-ng/l-Standards berechnet. Tabelle 4 führt die minimalen Nachweisgrenzen und die Linearitätsdaten sowie die verwendeten Quantifizier- und Qualifizier-Ionen auf. Abbildung 2 zeigt in überlagernder Darstellung die TIC SIM-Spuren von acht Replikaten von Dibromchlormethan und 1,2-Dibromethan bei 50 ng/l, um die Gerätereproduzierbarkeit für die Analyse von Proben mit niedrigen Konzentrationen zu zeigen. Die Daten belegten, dass das so eingerichtete System sogar im 100-ppt-Bereich (ng/kg) eine ideale Wahl für die zuverlässige und empfindliche Detektion von VOCs in Feststoffmatrices ist.

Tabelle 4: Nachweisgrenze (LOD), Quantifizierungsgrenze (LOQ) und Linearität der Methode (im Bereich von 50 ng/l bis 5 µg/l) unter optimierten HES-MSD-Bedingungen.

	Bezeichnung	RT/min	CF-Formel	CF R ²	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	Quantifizierung (m/z)	Qualifizierung (m/z)
1	Vinylchlorid	5,047	$y = 0,658957 * x - 6,016395E-005$	0,9994	0,142	0,043	62	64
2	1,1-Dichlorethen	7,327	$y = 2,339186 * x - 2,969010E-004$	0,9992	0,078	0,024	96	61, 63
3	Methylenchlorid (200 ppt bis 5 ppb)	8,074	$y = 1,802609 * x + 0,031520$	0,9994	0,267	0,080	84	86, 49
4	<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	8,506	$y = 2,307819 * x - 1,849103E-004$	0,9995	0,096	0,029	96	61, 98
5	1,1-Dichlorethan	10,139	$y = 2,378814 * x - 1,544549E-004$	0,9996	0,094	0,028	63	65, 83
6	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	9,174	$y = 4,499424 * x - 4,801002E-004$	0,9996	0,122	0,037	96	61, 98
7	Chloroform	10,671	$y = 3,927227 * x + 0,002925$	0,9996	0,109	0,033	83	85
8	1,1,1-Trichlorethan	11,114	$y = 4,064121 * x - 4,835625E-004$	0,9995	0,139	0,042	97	99, 61
9	Tetrachlorkohlenstoff	11,453	$y = 3,628096 * x - 4,676820E-004$	0,9995	0,139	0,042	117	119
10	1,2-Dichlorethan	11,875	$y = 2,527376 * x + 0,025430$	0,9995	0,115	0,035	62	98
11	Benzol	11,881	$y = 9,837078 * x + 0,026800$	0,9994	0,143	0,043	78	-
12	Trichlorethen	13,275	$y = 4,037059 * x - 1,428444E-004$	0,9996	0,081	0,025	95	97, 130, 132
13	1,2-Dichlorpropan	13,827	$y = 3,372180 * x - 3,653243E-004$	0,9996	0,114	0,034	63	112
14	Bromdichlormethan	14,419	$y = 3,320849 * x + 1,474400E-004$	0,9996	0,119	0,036	83	85, 127
15	Toluol-d ₈ (Ersatz)	16,375	$y = 8,946947 * x + 0,004931$	0,9996	0,078	0,024	98	-
16	Toluol	16,204	$y = 14,159816 * x - 5,075302E-004$	0,9996	0,087	0,026	92	91
17	1,1,2-Trichlorethan	17,347	$y = 1,974437 * x - 1,028654E-004$	0,9997	0,133	0,040	83	97, 85
18	Tetrachlorethylen	17,783	$y = 3,351350 * x + 1,908451E-004$	0,9996	0,101	0,030	164	129, 131, 166
19	Dibromchlormethan	18,402	$y = 1,886300 * x - 1,633177E-004$	0,9996	0,117	0,035	129	127
20	1,2-Dibromethan	18,758	$y = 1,485851 * x - 1,379536E-004$	0,9997	0,119	0,036	107	109, 188
21	Chlorbenzol	20,017	$y = 9,561805 * x + 0,014300$	0,9996	0,322	0,097	112	77, 114
22	1,1,1,2-Tetrachlorethan	20,266	$y = 36,572088 * x + 0,001083$	0,9997	0,101	0,031	131	133, 119
23	Ethylbenzol	20,205	$y = 5,817481 * x - 0,001149$	0,9995	0,171	0,052	91	106
24	<i>m,p</i> -Xylol	20,570	$y = 27,057635 * x + 0,003155$	0,9995	0,102	0,031	106	91
25	Styrol	21,666	$y = 12,418970 * x - 0,004286$	0,9931	0,241	0,072	106	91
26	<i>o</i> -Xylol	21,640	$y = 13,423336 * x + 0,001023$	0,9997	0,100	0,030	104	78
27	Bromoform	22,189	$y = 2,204780 * x - 3,367844E-004$	0,9997	0,172	0,052	173	175, 254
28	4-Bromfluorbenzol (Ersatz)	23,036	$y = 11,487625 * x - 7,553560E-004$	0,9996	0,105	0,032	95	174, 176
29	1,1,2,2-Tetrachlorethan	23,523	$y = 5,835213 * x - 0,001140$	0,9998	0,134	0,040	83	131, 85
30	1,2,3-Trichlorpropan	23,375	$y = 6,683218 * x - 2,225683E-004$	0,9998	0,206	0,062	75	77
31	1,3,5-Trimethylbenzol	24,162	$y = 29,367748 * x - 0,006584$	0,9990	0,192	0,058	105	120
32	1,2,4-Trimethylbenzol	25,173	$y = 26,561166 * x + 2,444729E-004$	0,9990	0,149	0,045	105	120
33	1,3-Dichlorbenzol	25,954	$y = 15,629264 * x - 0,001070$	0,9996	0,104	0,031	146	111, 148
34	1,4-Dichlorbenzol	26,181	$y = 14,892998 * x - 0,001860$	0,9994	0,091	0,028	146	111, 148
35	1,2-Dichlorbenzol	27,184	$y = 14,968164 * x - 8,822657E-004$	0,9997	0,108	0,033	146	111, 148
36	1,2,4-Trichlorbenzol	31,401	$y = 10,835935 * x - 5,724957E-004$	0,9994	0,158	0,048	180	182, 145
37	Hexachlorbutadien	31,856	$y = 7,775980 * x - 7,142012E-004$	0,9997	0,139	0,042	225	223, 227

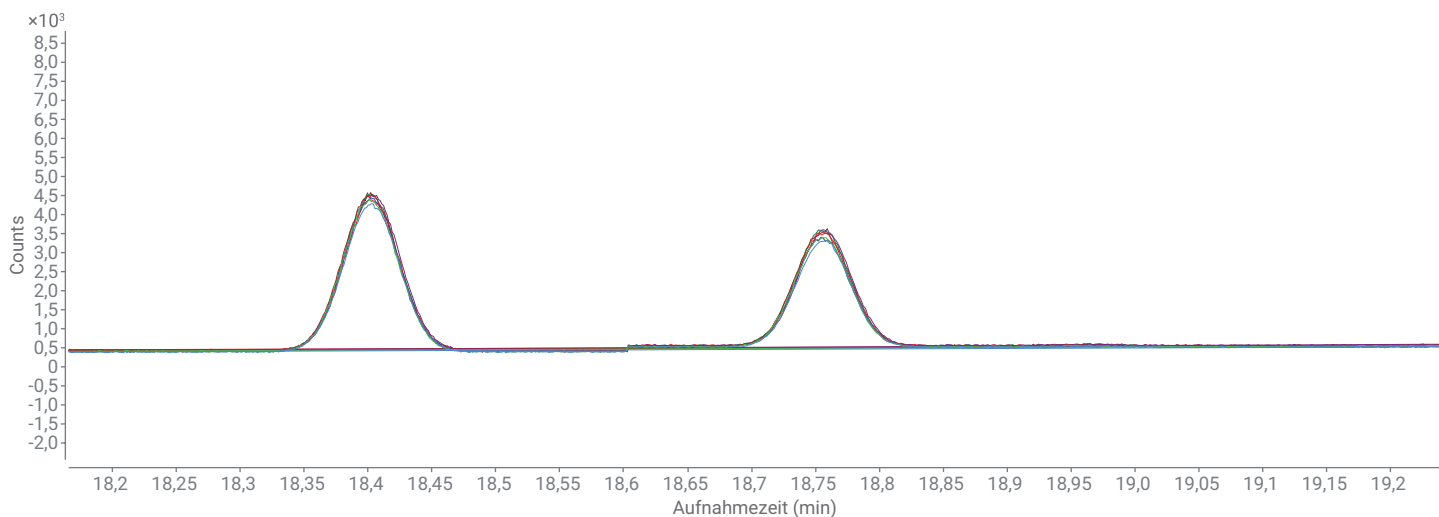


Abbildung 2: Überlagerte Darstellung der TIC SIM-Spuren von acht Replikaten von Dibromchloromethan und 1,2-Dibromethan bei 50 ng/l in 10 ml Matrixmodifizier.

Im Konzentrationsbereich (50 ng/l bis 5 µg/l) hatten 36 Verbindungen ein Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,999$. Zwei Verbindungen bildeten eine Ausnahme: Methylenchlorid und Styrol. R^2 für Styrol lag bei 0,993, was nicht so gut war wie für andere Verbindungen, aber sich immer noch innerhalb der Anforderungen von HJ642-2013 für die lineare Kalibrierung befand. Die Methylenchlorid-Hintergrundkonzentration lag über 100 ng/l, wodurch das untere Ende des Linearitätsbereichs beeinträchtigt wurde. Nach Hintergrundsubtraktion verbesserte sich die Linearität von Methylenchlorid von 200 ng/l bis 5 µg/l, wie in Tabelle 4 gezeigt.

Schlussfolgerungen

Diese Application Note belegt, dass ein 8890 GC- und 5977B GC/MSD-System gekoppelt mit einem 7697A Headspace-Probengeber eine ideale Plattform für die empfindliche und zuverlässige Analyse von VOCs in Böden und Sedimenten ist. Die Quantifizierungsgenauigkeit des Systems (1–5 %), die niedrige Nachweisgrenze/Quantifizierungsgrenze (die Nachweisgrenze lag im Bereich von 1,0 bis 2,5 µg/kg für reale Boden- bzw. Sedimentproben), die ausgezeichnete

Linearität für die meisten Verbindungen mit Regressionskoeffizienten von $> 0,995$ und die guten Methoden-Wiederfindungsraten (73–115 %) erfüllten oder übertrafen allesamt die Anforderungen des chinesischen Umweltstandards HJ642-2013. Wenn eine empfindlichere Detektion erforderlich ist, können darüber hinaus die HES MSD-Betriebsparameter optimiert werden, um eine Nachweisgrenze im 100-ppt-Bereich und eine gute Linearität in niedrigen Konzentrationsbereichen zu erzielen.

Literatur

1. Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices using Equilibrium Headspace Analysis. *US EPA-Methode 5021 1996, Version 0*, US EPA, USA.
2. Soil and Sediment. Determination of Volatile Organic Compounds - Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. HJ 642-2013, herausgegeben vom Ministerium für Ökologie und Umwelt der Volksrepublik China.
3. Soil and Sediment - Determination of Volatile Organic Compounds - Headspace-Gas Chromatography Method. HJ 741-2015, herausgegeben vom Ministerium für Ökologie und Umwelt der Volksrepublik China.
4. Improved Volatiles Analysis Using Static Headspace, the Agilent 5977B GC/MSD, and a High-efficiency Source. *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5991-6539EN, **2016**.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 27. März 2019
5994-0662DEE