

Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in Fahrgastzellen mittels Agilent 8890 GC/5977B MSD und Probenaufgabe durch Thermodesorption

Autor

Youjuan Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Konzentration von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in Fahrgastzellen erfolgte gemäß der chinesischen Norm HJ/T 400-2007¹. Diese Application Note erläutert eine Methode zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen mittels eines Agilent 8890 GC/5977B MSD und eines automatisierten Thermodesorptionssystems (TD) TD100-xr von Markes.

Einführung

Das erhöhte Bewusstsein über die langfristigen Auswirkungen von VOC-Expositionen in der Luft von Fahrgastzellen hat im Laufe der vergangenen 20 Jahre zu einer strengeren Gesetzgebung geführt. Zudem wurde dahingehend Druck ausgeübt, Konzentrationsniveaus für flüchtige organische Verbindungen unterhalb des Grenzwerts sicherzustellen. Methoden zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in Fahrzeugen umfassen die Untersuchung von Gesamtfahrzeugen sowie die Untersuchung von Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen. Die Norm ISO 12219-1:2012² wurde von der Internationalen Organisation für Normung herausgegeben. Sie beschreibt und definiert die Fahrzeugprüfkammer, die Probennahmeapparatur für das Probengas und die Betriebsbedingungen für die Bestimmung der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und der Carbonylverbindungen in der Fahrgastzellenluft. Die Norm HJ/T 400-2007, herausgegeben vom chinesischen Ministerium für Umweltschutz, konzentriert sich auf die Untersuchung von Gesamtfahrzeugen. Für den Nachweis von VOC-Emissionen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen werden andere Probennahmemethoden wie beispielsweise die Verwendung von Mikroprüfkammern, Probenahmeröhrchen, Kleinprüfkammern und Probenbeuteln angewandt. ISO 12219-3³ definiert ein schnelles, qualitatives und semiquantitatives Screeningverfahren für die Messung von in der Dampfphase befindlichen flüchtigen organischen Verbindungen, die aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen unter simulierten realen Gebrauchsbedingungen in einer Mikroprüfkammer entweichen. Der deutsche Verband der Automobilindustrie (VDA) hat eine Reihe von Verfahren zur Bewertung von VOC-Emissionen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen herausgegeben. Die VDA-Methode 278⁴ definiert eine direkte TD/GC/MSD-Methode zur Analyse flüchtiger organischer Verbindungen mit Probenahmeröhrchen. Die Norm ISO 12219-4⁵ definiert eine Methode zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen mithilfe einer kleinen Emissionsprüfkammer (Kleinprüfkammer). Die Norm ISO 12219-2⁶ definiert ein Prüfverfahren mit Probenbeuteln zur Messung von flüchtigen organischen Verbindungen, Formaldehyd

und anderen Carbonylverbindungen, die aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen in die Luft der Fahrgastzelle diffundieren können.

Richtlinien oder freiwillige Standards in Bezug auf das zulässige Konzentrationsniveau von flüchtigen organischen Verbindungen in Neufahrzeugen wurden in einer Reihe von Ländern eingeführt oder angepasst. Chinas freiwillige nationale Norm GB/T 27630-2011⁷, „Guideline for Air Quality Assessment of Passenger Car“, wurde 2011 vom chinesischen Ministerium für Umweltschutz und der staatlichen Quarantäneverwaltung herausgegeben. Diese Norm wurde überarbeitet und wurde zur verpflichtenden nationalen Norm, wobei strengere Grenzwerte für Benzol und andere aromatische Verbindungen festgelegt wurden.

Die Thermodesorption ist eine leistungsfähige und vielseitige Methode zur Probenzuführung in ein GC-System für die Überwachung der Gasphasenfraction organischer Verbindungen in Luft. Im Vergleich zur Lösemittlextraktion kann die TD 95 % oder mehr der am Sorbens

zurückgehaltenen Analyten dem analytischen System zuführen. Die Thermodesorption ist darüber hinaus weniger arbeitsintensiv als die Lösemittlextraktion; sie erfordert wenig manuelle Probenvorbereitung. Diese Studie zeigt, dass das 8890 GC/5977B MSD-System mit TD-Probengeber mit der Methode aus HJ/T 400-2007 leicht die Leistungsspezifikation für flüchtige organische Verbindungen erreichen kann.

Experimentelles

Diese Studie wurde mit einem Agilent 8890 GC-System gekoppelt mit einem Agilent 5977B Single Quadrupol GC/MS mit einer Elektronenstoß-Ionisationsquelle (EI) durchgeführt. Die Thermodesorption wurde für die Extraktion der flüchtigen organischen Verbindungen aus einem Sorbens oder Material durch Erhitzen der Probe in einem Inertgasstrom durchgeführt. Die extrahierten Analyten wurden dann in den Trägergasstrom des GC/MSD-Systems geleitet.

Die Tabellen 1 und 2 beschreiben die für das Experiment verwendeten TD/GC/MSD-Systeme.

Tabelle 1: Bedingungen des Probengebers TD100-xr.

TD	
Kühlfalle (Trap)	Kohlenstoffverbindungen, allgemeine Verwendung (Best.-Nr. MKI-U-T11GPC-2S)
Probenahmeröhrchen	Tenax TA (Best.-Nr. C-TBP1TC)
Parameter	Wert
Allgemein	
Standby-Split Ein	20 ml/min
Temperatur des Flusswegs	150 °C
GC-Zykluszeit	30 Minuten
Minimaler Trägergasdruck	5 psi
Vor der Desorption	
Vorspülzeit	1 Minute
Trap-Fluss (Trap in Line)	50 ml/min
Thermodesorption	
Desorptionszeit	10 Minuten
Desorptionstemperatur	250 °C
Trap-Fluss	50 ml/min
Splitfluss	50 ml/min
Trap-Einstellungen	
Trap-Spülzeit	1 Minute
Trap-Spülfluss	50 ml/min
Untere Temperatur (Trap)	25 °C
Heizrate (Trap)	MAX
Obere Temperatur (Trap)	300 °C
Desorptionszeit (Trap)	5 Minuten
Splitfluss	50 ml/min

Chemikalien, Standards und Proben

Standards für neun flüchtige organische Verbindungen wurden aus Aliquots von reinen Lösemitteln (> 98 % Reinheit, ANPEL) in Methanol (99,9 % Reinheit, J&K) hergestellt. Durch die Zugabe von unterschiedlichen Volumina des Stammstandards zu Methanol wurden fünf Kalibrierungsstandards hergestellt. Jeweils ein Mikroliter der fünf Kalibrierungsstandards wurde mithilfe eines Calibration Standard Loading Rig (CSLR, Markes International) in einem Trägergasstrom in ein Röhrchen mit Tenax TA geleitet. Die Probenmengen in den Röhrchen betrugen 10, 40, 100, 400 und 1000 ng.

Für die Probennahme wurden, wie in der Methode in HJ/T 400-2007 beschrieben, 3 l Luft aus Fahrgastzellen mit einer Flussrate von 50 ml/min durch ein mit dem Sorbens Tenax TA gepacktes Röhrchen gepumpt. Nach der Probennahme wurden die Röhrchen verschlossen und in das Labor zur TD/GC/MSD-Analyse unter den in den Tabellen 1 und 2 genannten Bedingungen gesandt.

Ergebnisse und Diskussion

Die MSD-Daten wurden im SCAN-Modus aufgenommen und mit der Software Agilent MassHunter 10.0 analysiert. Abbildung 1 zeigt ein typisches Chromatogramm der neun Zielsubstanzen in einer Konzentration von 400 ng im Röhrchen. Die meisten Verbindungen wurden auf der HP-5 ms-Säule gut getrennt, mit Ausnahme von Styrol und *o*-Xylol, die ähnliche Siedepunkte haben. Für die beiden Verbindungen können im massenselektiven Detektor unterschiedliche Ionen für die quantitative Analyse ausgewählt werden, sodass die quantitative Analyse durch die fehlende Basislinientrennung nicht beeinträchtigt wird. Die zwei Verbindungen *m*-Xylol und *p*-Xylol eluierten zusammen und wurden als ein Peak quantifiziert. Ist eine Basislinientrennung von Styrol und Xylol erforderlich, kann eine polare Säule wie beispielsweise eine DB-WAX-Säule verwendet werden.

Tabelle 2: Gerätebedingungen.

Agilent 8890 GC	
Einlass	Splitless, Purge-Fluss zur Splitentlüftung bei 999,99 Minuten
Säule	Agilent HP-5 ms, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (Best.-Nr. 19091S-433)
Trägergas	Helium, 1,5 ml/min, konstanter Fluss
Ofen	40 °C (5 Minuten), dann 10 °C/min bis 200 °C
Transferlinientemperatur	250 °C
Agilent 5977B MSD	
Ionisationsart	EI
Temperatur der Quelle	230 °C
Temperatur des Quadrupols	150 °C
Drawout-Platte	3 mm
Tuning-Datei	Atune.u
Aufnahmetyp	SCAN
Solvent Delay	0 Minuten
Gain-Faktor	1

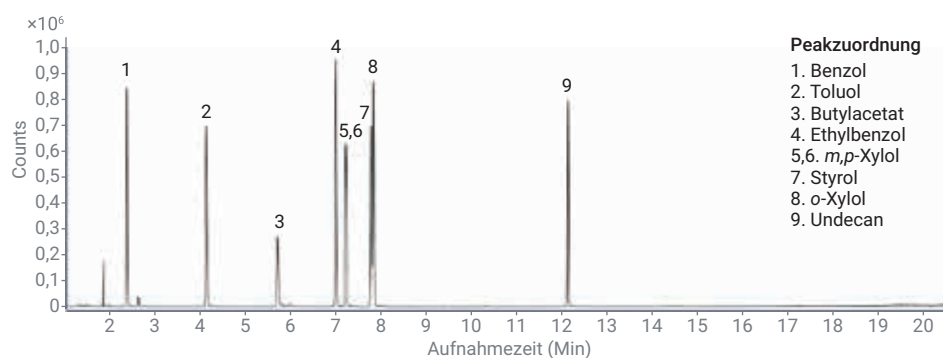


Abbildung 1: Totalionen-Chromatogramm der Zielsubstanzen (400 ng im Röhrchen).

Abbildung 2 zeigt die überlagerten Chromatogramme der fünf Kalibrierungsniveaus, die eine hervorragende Linearität der Kalibrierung und chromatographische Konsistenz aufweisen. Tabelle 3 zeigt die detaillierten Ergebnisse der Reproduzierbarkeit und Linearität.

Die Kalibrierungskurven für die neun Verbindungen zeigen eine hervorragende Linearität für Konzentrationen im Bereich von 10 bis 1000 ng im Röhrchen. Tabelle 3 zeigt den jeweiligen Kalibrierungskoeffizienten (R^2) für jede Komponente. Der Wert für R^2 lag für alle Verbindungen oberhalb von 0,9996. Die Abbildungen 3A und 3B zeigen die Kalibrierungskurven für Toluol und Undecan.

Tabelle 3 führt auch die Daten für acht aufeinanderfolgende Injektionen jeder Standardprobe mit den Konzentrationsniveaus von 10 ng bzw. 40 ng im Röhrchen auf. Die relative Standardabweichung der Flächen für alle Verbindungen lag unterhalb 4 %, mit relativen Standardabweichungen der Retentionszeiten, die kleiner als 0,05 % waren.

Die Berechnung der Nachweisgrenze (LOD) folgt dem Modell der EPA, bei dem Replikate mit einem t-Wert bei 99 % Konfidenz analysiert werden.⁸ In dieser Studie wurden acht aufeinanderfolgende Injektionen der flüchtigen organischen Verbindungen mit einem Konzentrationsniveau von 10 ng im Röhrchen zur Berechnung der Nachweisgrenze analysiert. Die Methode in HJ/T 400-2007 zeigt, dass das Volumen der durch das Röhrchen gepumpten Luft in die Bestimmung der minimalen Nachweisgrenze (MDL) einbezogen werden muss. Da 3 l Luft gepumpt wurden, entspricht eine Probe von 10 ng im Röhrchen 3,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

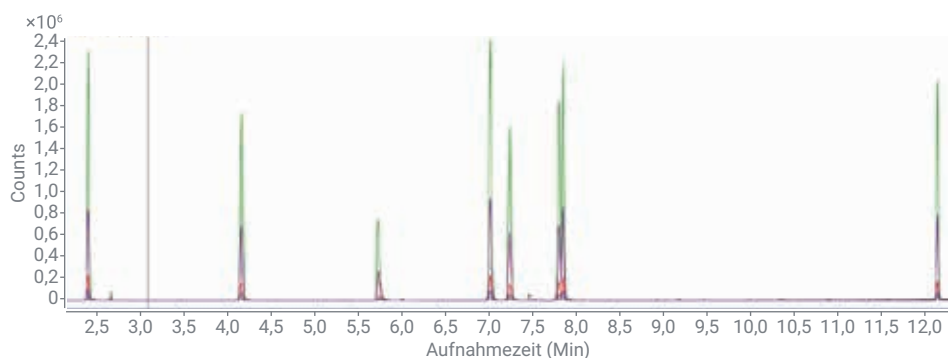


Abbildung 2: Die überlagerten Chromatogramme der fünf Kalibrierungsniveaus.

Tabelle 3: Die Ergebnisse der Linearität, relativen Standardabweichung (RSD) und der minimalen Nachweisgrenze (MDL) für neuen Verbindungen.

Nr.	Verbindung	RT	m/z	CF R^2	% RSD (n = 8)			LOD (ng)	MDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
					RT	10 ng	40 ng		
1	Benzol	2,398	78,1	0,9998	0,014	3	1,8	1,9	0,6
2	Toluol	4,166	91,1	0,9999	0,05	2,1	1,8	1,4	0,5
3	Butylacetat	5,733	43,1	0,9996	0,037	3,7	2,3	3	1
4	Ethylbenzol	7,025	91,1	0,9999	0,03	1,9	1,4	1,4	0,5
5,6	m,p-Xylol	7,251	91,1	0,9999	0,033	2,3	1,6	1,7	0,6
7	Styrol	7,806	104,1	0,9999	0,027	2,5	2,3	1,8	0,6
8	o-Xylol	7,86	91,1	0,9999	0,027	2,3	1,2	1,6	0,5
9	Undecan	12,152	57,1	0,9998	0,002	2,9	2	2,3	0,8

Abschließende Bemerkungen

Diese Application Note zeigt die Leistungsfähigkeit des Agilent 8890 GC/5977 MSD-Systems und des Probengebersystems TD100-xr bei der Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen in Fahrgastzellen gemäß der Methode in HJ/T 400-2007. Das System zeigt eine hervorragende Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Linearität und erfüllt damit die Leistungsspezifikationen der Methode in HJ/T 400-2007. Die Kombination mit dem automatisierten Thermodesorptionssystem ergibt ein nützliches System zur Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen in Fahrzeugen.

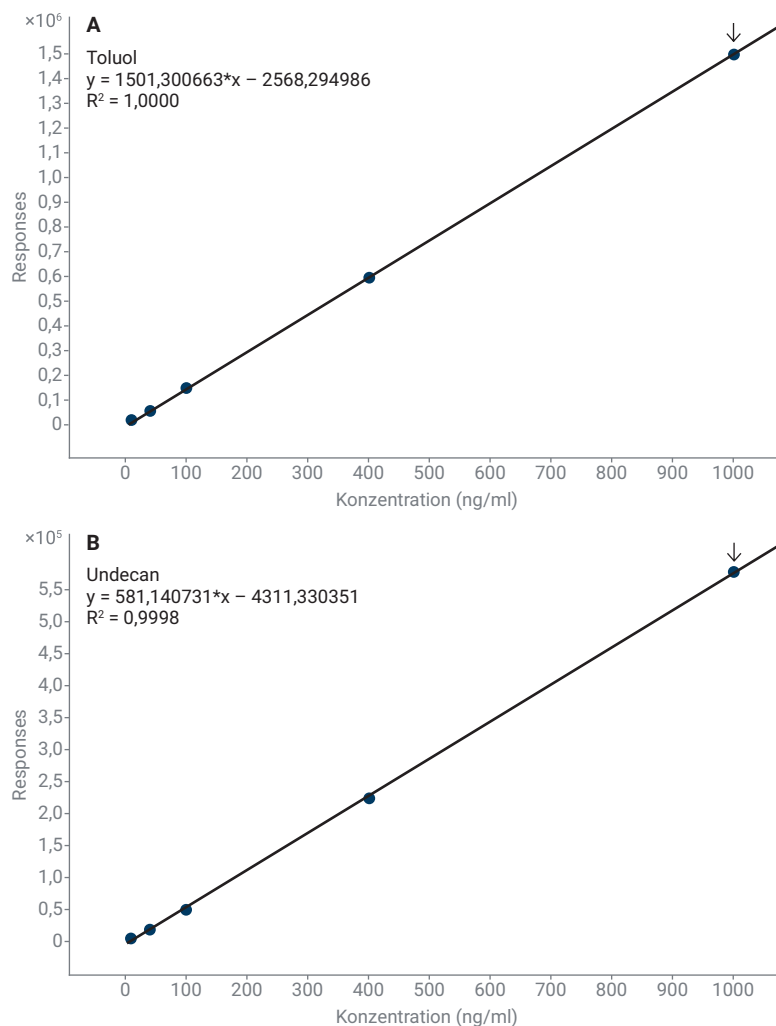


Abbildung 3A. (A) Kalibrierungskurve von Toluol. (B) Kalibrierungskurve von Undecan.

Literatur

1. Determination of Volatile Organic Compounds and Carbonyl Compounds in Cabin of Vehicles. HJ/T 400-2007.
2. ISO 12219-1:2012 Innenraumluft von Straßenfahrzeugen – Teil 1: Gesamtfahrzeugprüfkammer – Spezifikation und Verfahren zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Fahrgastzelle.
3. ISO 12219-3: 2012 Innenraumluft von Straßenfahrzeugen – Teil 3: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen – Mikroprüfkammer-Verfahren.
4. VDA 278: Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe, Verband der Automobilindustrie, 2011.
5. ISO 12219-4: 2013 Innenraumluft von Straßenfahrzeugen – Teil 4: Verfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen – Kleinprüfkammer-Verfahren.
6. ISO 12219-2:2012 Innenraumluft von Straßenfahrzeugen – Teil 2: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Fahrzeuginnenraumausstattungssteilen – Probenbeutel-Verfahren.
7. GB/T 27630-2011 Guideline for Air Quality Assessment of Passenger Car.
8. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2. *United States Environmental Protection Agency*, 2016.

www.agilent.com/chem

Ausschließlich zu Forschungszwecken.
Nicht für Diagnoseverfahren geeignet.

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 5. Dezember 2019
5994-1463DEE
DE.4873032407